

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ
ФГУП «НПО «РАДИЕВЫЙ ИНСТИТУТ им. В. Г. ХЛОПИНА»»**

**ТРУДЫ
РАДИЕВОГО ИНСТИТУТА
им. В. Г. ХЛОПИНА**

ТОМ XII



**Санкт-Петербург
2007**

УДК 621.039.7

В XII том вошли результаты работ сотрудников Радиевого института по фундаментальной и прикладной радиохимии, процессам экстракции, аналитической радиохимии, генераторам нуклидов, поведению радионуклидов в почвах, а также воспоминания о выдающихся ученых-радиохимиках, длительное время проработавших в институте.

“Труды Радиевого института им. В. Г. Хлопина” включены в Реферативный журнал и базы данных ВИНТИ, а также в базу данных INIS. Сведения о Трудах ежегодно публикуются в международной справочной системе по периодическим и продолжающимся изданиям “Ulrich's Periodical Directory”.

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

В. Н. Романовский

РЕДКОллеГИЯ

В. Г. Богданов (ответственный секретарь), С. В. Бутомо (зам. гл. редактора),
Б. Я. Зильберман, Ю. Л. Каминский (зам. гл. редактора), Б. К. Куделин,
А. А. Римский-Корсаков, В. Г. Савоненков, Д. Н. Суглобов, В. П. Эйсмонт

ISBN 5-902231-06-X

© ФГУП «НПО “Радиевый институт им. В. Г. Хлопина”», 2007

Катион-катионное взаимодействие актиноидов в солевых расплавах

Ю. А. Барбанель, Р. Б. Душин, В. В. Колин, В. П. Котлин, С. Н. Нехорошков

В статье представлены результаты изучения зарегистрированного в Радиовом институте им. В. Г. Хлопина пять лет назад [Радиохимия, 2003, т. 45, № 3, с. 253] эффекта катион-катионного взаимодействия актиноидов в расплавах. В области 700–2000 нм (с акцентом на магнитно-дипольный переход ${}^3H_5 \leftarrow {}^3H_4$ около 1650 нм) исследованы спектры поглощения иона NpO_2^+ ($5f^2$) в уранилсодержащих хлоридных расплавах разного катионного состава. В результате обработки спектров обнаруженное явление впервые рассмотрено в рамках закона действия масс. Показано, что в области концентраций UO_2^{2+} до 1 моль/л равновесие катион-катионного взаимодействия может быть описано реакцией $\text{NpO}_2^+ + \text{UO}_2^{2+} \leftrightarrow \text{NpO}_2^+ \cdot \text{UO}_2^{2+}$; при этом концентрационная константа устойчивости комплекса убывает с увеличением эффективного (средневзвешенного) радиуса внешнесферных катионов от 0,11 л/моль в эвтектическом расплаве LiCl-KCl-CsCl до 0,043 л/моль в расплаве RbCl-3CsCl . С целью выяснения механизма катион-катионного взаимодействия при концентрации UO_2^{2+} более 1 моль/л были изучены (при 650–700 °С) спектры поглощения иона NpO_2^+ в четырех сериях расплавов с разным по направлению варьированием концентрации UO_2^{2+} : в расплавах эвтектики NaCl-KCl-CsCl (1) или смеси RbCl-3CsCl (2) с возрастающими добавками комплексной соли $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$; в расплаве $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ с возрастающими добавками эвтектики NaCl-KCl-CsCl (3) или смеси RbCl-3CsCl (4). В результате обработки полученных данных на основе закона действующих масс показано, что адекватное экспериментальным данным описание реакции образования–распада катион-катионного комплекса во всем диапазоне концентраций UO_2^{2+} (вплоть до 4,4 моль/л в расплаве чистого $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$) может быть достигнуто при использовании уравнения реакции в виде $\text{NpO}_2\text{Cl}_4^{3-} + \text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-} \leftrightarrow \{\text{Cl}_4\text{ONpO}\cdots\text{UO}_2\text{Cl}_3\}^{4-} + \text{Cl}^-$, что соответствует замещению одного из хлорид-ионов в экваториальной плоскости уранила нептуноилом. Впервые с момента обнаружения нами эффекта катион-катионного взаимодействия актиноидов в расплавах удалось зарегистрировать указанный эффект в иной, чем хлоридные системы, среде, а именно, в нитратном расплаве. Оценена константа устойчивости катион-катионного комплекса, образующегося в эвтектике $\text{NaNO}_3 - \text{CsNO}_3$ по реакции $\text{NpO}_2^+ + \text{UO}_2^{2+} \leftrightarrow \text{NpO}_2^+ \cdot \text{UO}_2^{2+}$, $K_s \sim 0,6$ л/моль.

1. Первые данные о катион-катионном взаимодействии актиноидов в расплавах

Катион-катионное взаимодействие актиноидов (а именно, нептуния(V) с ураном(VI)) впервые было зарегистрировано Салливэном и соавторами [1] при изучении спектров поглощения NpO_2^+ в уранилсодержащих водных растворах. В дальнейшем катион-катионное взаимодействие актиноидов как друг с другом, так и с другими элементами широко изучали в водных и неводных растворах разного состава, а также в твердых фазах [2–7].

В Радиовом институте получены первые, насколько нам известно, сведения о катион-катионном взаимодействии актиноидных элементов в расплавах [8]. Как и в работе [1], эффект катион-катионного взаимодействия идентифицирован нами в ре-

зультате изучения спектра поглощения иона NpO_2^+ в системе $\text{NpO}_2^+ - \text{UO}_2^{2+}$. При этом, однако, в отличие от [1] и последующих работ других авторов, наряду с регистрацией спектра NpO_2^+ в районе 1 мкм мы исследовали спектр указанного иона в области более 1,5 мкм, недоступный при измерении спектров поглощения растворов.

Спектры поглощения иона NpO_2^+ в присутствии UO_2^{2+} были изучены нами в расплавах хлоридов щелочных металлов, а также в расплавах комплексных солей $\text{M}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}$) при температурах 400–750 °С в области $5f-5f$ -переходов (700–2000 нм). Используемая методика измерения спектров расплавов с помощью оптической приставки к спектрофотометру СФ-8 описана в [9]. Спектры, наиболее представительные в плане регистрации эффекта катион-катионного взаимодействия в расплавах, показаны на рис. 1–3.

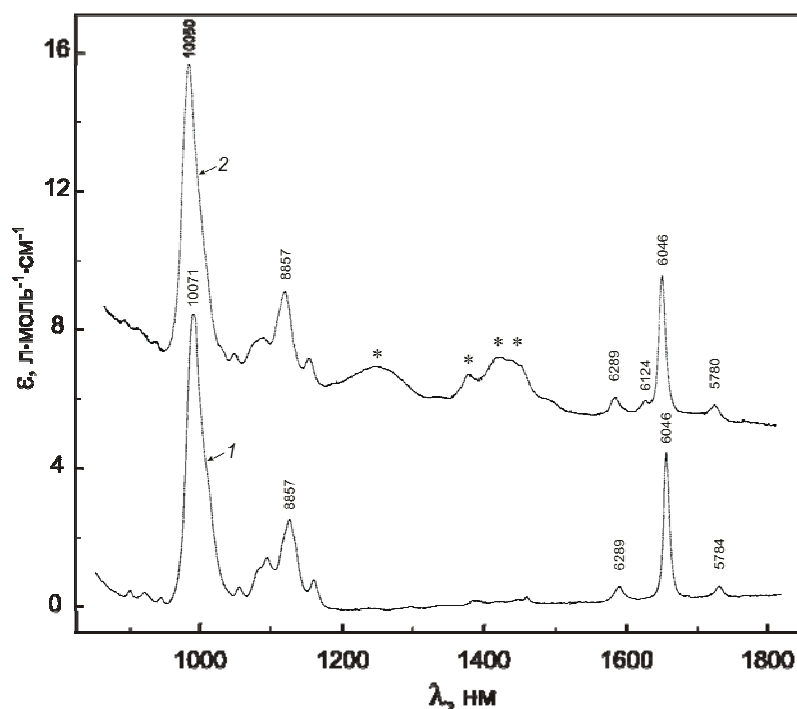


Рис. 1. Спектры поглощения Np(V) :

1 – в расплаве CsCl ($C_{\text{Np}} = 0,07$ моль/л, $T = 700$ °С); 2 – в расплаве CsCl с добавкой $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ ($C_{\text{Np}} = 0,041$ моль/л, $C_{\text{U}} = 1,8$ моль/л, $T = 700$ °С). Звездочкой отмечены полосы поглощения Np(VI) ; указаны частоты полос в см^{-1} ; то же для рис. 2–4, 9

Спектр 1 рис. 1 характеризует исходное (без UO_2^{2+}) состояние NpO_2^+ в серии расплавов с возрастающей концентрацией урана, вводимого в расплав CsCl в виде навесок $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$. Указанный спектр, впервые полученный в работе [10], был сопоставлен (в той же работе) с ИК-спектром твердого $\text{Cs}_3\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ [11]. В результате был сделан вывод о том, что повторяющаяся в спектре расплава колебательная разность (в среднем 253 см^{-1}) принадлежит деформационному колебанию δ_{NpO} комплекса $\text{NpO}_2\text{Cl}_4^{3-}$. В дальнейшем [12] весьма резкий для высокотемпературных расплавов пик поглощения NpO_2^+ около 1650 нм был отнесен к переходу ${}^3H_5 \leftarrow {}^3H_4$ внутри конфигурации $5f^2$.

При добавлении к расплаву CsCl, содержащему Np(V), соли Cs₂UO₂Cl₄ спектр NpO₂⁺ (рис. 1, кривая 2) не претерпевает существенных изменений, за исключением появления новой слабой полосы при 1633 нм (6124 см⁻¹). При этом положение бесфононного (0–0) перехода ³H₅ ← ³H₄ в спектре исходной формы Np(V) (6046 см⁻¹) и вибронных компонент этого перехода остается неизменным.

Предположение о том, что полоса 6124 см⁻¹ (рис. 1, кривая 2) принадлежит катион-катионному комплексу NpO₂⁺ – UO₂²⁺, образуемому в расплаве CsCl, подтверждается изучением спектра Np(V) в расплаве “чистой” (без добавления растворителя) соли Cs₂UO₂Cl₄ (рис. 2). В этом спектре в районе 1 мкм наблюдаются две полосы – 10100 и 9900 см⁻¹ – вместо единственной коротковолновой полосы (10050 или 10070 см⁻¹ на рис. 1). В настоящее время общепринято полагать, что появление в указанном диапазоне дополнительной, длинноволновой полосы свидетельствует о возникновении связанного нептуноила, “ильный” кислород которого участвует как электрондонор в образовании донорно-акцепторной связи с катионами-электронакцепторами – в частности с UO₂²⁺ [1–3].

Вместе с тем следует отметить, что область выше 1,6 мкм, впервые используемая для идентификации катион-катионного взаимодействия с участием иона NpO₂⁺, оказывается, как следует из рис. 1–3, более чувствительной в сравнении с областью ~ 1 мкм. Так, при добавлении урана в расплав CsCl (рис. 1, кривая 2) появляется дополнительная полоса 6124 см⁻¹, в то время как полоса около 1 мкм не претерпевает существенных изменений. В расплаве K₂UO₂Cl₄ (рис. 3) интенсивность полосы 6127 см⁻¹, принадлежащей катион-катионному комплексу, составляет ~ 0,5 интенсивности полосы 6042 см⁻¹ несвязанного нептуноила. При этом в области 1 мкм намечается лишь слабо выраженное плечо в длинноволновой части основной полосы. Наконец, в случае расплава Cs₂UO₂Cl₄ – единственной из изученных нами систем, где катион-катионному комплексу принадлежит индивидуальная полоса в районе 1 мкм (9900 см⁻¹), – полоса несвязанного нептуноила (10100 см⁻¹) имеет примерно такую же интенсивность. В области 1,6–1,7 мкм полоса катион-катионного комплекса (6124 см⁻¹) оказывается доминирующей.

Резкое усиление полосы связанного нептуноила при переходе от расплава, содержащего 1,8 моль/л Cs₂UO₂Cl₄ (рис. 1, кривая 2), к расплаву чистого Cs₂UO₂Cl₄ (рис. 2) может быть связано с уменьшением концентрации иона Cs⁺ как конкурента UO₂²⁺ при его взаимодействии с NpO₂⁺. Абсолютная концентрация Cs⁺ при переходе от спектра 2 на рис. 1 к спектру на рис. 2 уменьшается от 13,7 до 8,8 моль/л, а отношение мольных концентраций Cs⁺/NpO₂⁺ – соответственно от 7,6 до 2,0 моль/л. Уменьшается при этом и относительная концентрация ионов Cl⁻, которые конкурируют с ионом нептуноила за место в экваториальной плоскости иона уранила при образовании катион-катионного комплекса (концентрация Cl⁻ для 1,8 моль/л Cs₂UO₂Cl₄ в расплаве CsCl и расплавленного Cs₂UO₂Cl₄ составляет 17,3 и 17,6 моль/л, а отношение концентраций Cl⁻/UO₂²⁺ – 9,6 и 4,0 соответственно).

В большей части изученных спектров (рис. 1–3) наряду с нептунием(V) присутствует также примесь нептуния(VI); полосы последнего обозначены *. Отнесение полос поглощения в области 1200–1600 нм к Np(VI) дано согласно [13]. Неизбежность появления Np(VI) в равновесии с Np(V) в расплавах хлоридов щелочных металлов показана в работах [13, 14] (уран в указанных работах в расплавах не вводился). Тот факт, что в расплавах, содержащих U(VI) (рис. 1–3), регистрируются значитель-

ные количества Np(VI), требует дальнейшего исследования. Может также возникнуть вопрос, не образуется ли в изученных расплавах, содержащих примесь Np(VI), катион-катионный комплекс $\text{NpO}_2^+ - \text{NpO}_2^{2+}$ наряду (или вместо) с $\text{NpO}_2^+ - \text{UO}_2^{2+}$. Однако, это следует признать маловероятным по двум причинам: во-первых, концентрация NpO_2^{2+} в изученных расплавах примерно на два порядка меньше, чем концентрация UO_2^{2+} ; во-вторых, в расплавах, содержащих смесь NpO_2^+ и NpO_2^{2+} , но не содержащих UO_2^{2+} [13], полосы, которые можно было бы отнести к катион-катионному комплексу, отсутствуют.

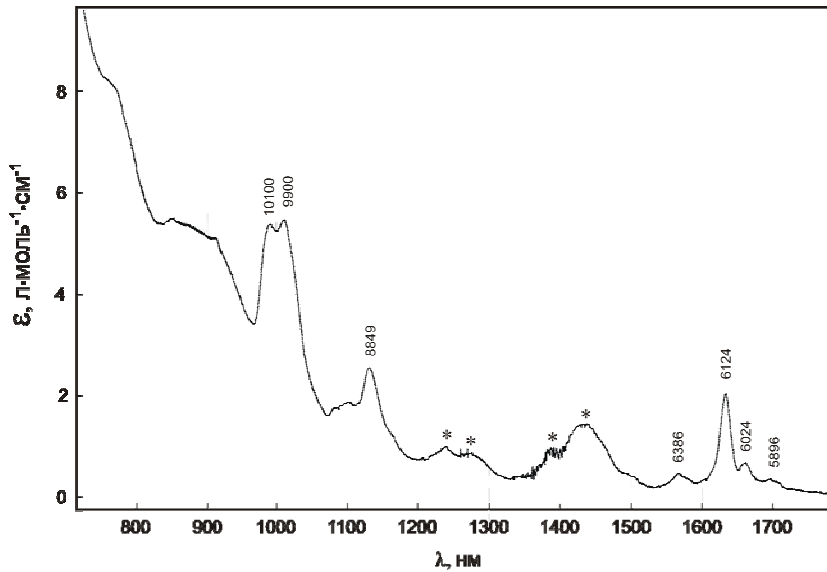


Рис. 2. Спектр поглощения Np(V) в расплаве $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ ($C_{\text{Np}} = 0,088$ моль/л, $C_{\text{U}} = 4,4$ моль/л, $T = 600$ °C)

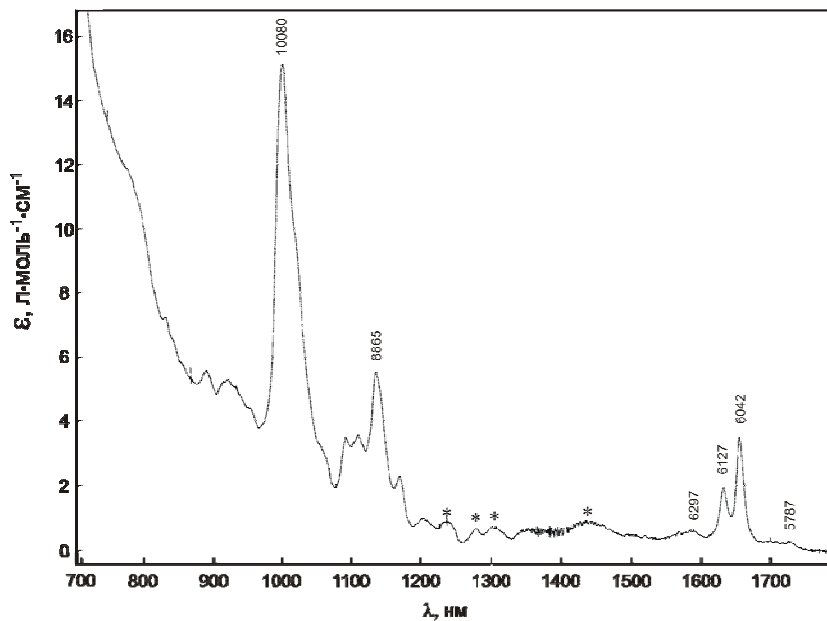


Рис. 3. Спектр поглощения Np(V) в расплаве $\text{K}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ ($C_{\text{Np}} = 0,068$ моль/л, $C_{\text{U}} = 4,6$ моль/л, $T = 700$ °C)

2. Константы устойчивости катион-катионного комплекса $\text{NpO}_2^+ - \text{UO}_2^{2+}$.

Вслед за обнаружением эффекта катион-катионного взаимодействия $\text{NpO}_2^+ - \text{UO}_2^{2+}$ в расплавах мы попытались выяснить, в какой мере это весьма слабое (в общем случае) взаимодействие может быть описано в рамках закона действия масс, и получить первые сведения о зависимости катион-катионного взаимодействия от состава соли-растворителя.

В качестве растворителей первыми были выбраны расплавы эвтектик $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{CsCl}$ (0,575–0,165–0,260) и $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{CsCl}$ (0,3–0,245–0,455) [15], относительно легкоплавких ($T_{\text{пл}}$ 260 и 480 °С, соответственно) и значительно различающихся по эффективному (средневзвешенному) радиусу внешнесферных катионов \bar{r} : 1,04 и 1,37 нм, соответственно (использовались значения ионных радиусов Li^+ , Na^+ , K^+ и Cs^+ по Белову и Бокию [16, с. 281]). В случае эвтектики $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{CsCl}$ открывается возможность изучать влияние температуры на состояние и поведение радиоэлементов в расплаве в достаточно широком диапазоне: от ~ 300 °С до верхнего предела надежной работы экспериментальной установки. Заметим, что в последнее время указанные эвтектики нашли применение (главным образом, благодаря легкоплавкости) для получения порошков диоксида плутония с улучшенными характеристиками [17].

Спектры поглощения NpO_2^+ регистрировались в сериях расплавов $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{CsCl}$ и $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{CsCl}$ с возрастающей концентрацией UO_2^{2+} . Уран вводился в расплав в виде $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$; возникающий при этом относительный (в сравнении с составом эвтектик) дефицит ионов Li^+ , Na^+ и K^+ восполнялся добавлением соответствующих количеств LiCl , NaCl и KCl .

Из рис. 4, на котором сопоставлены спектры NpO_2^+ в расплаве $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{CsCl}$ с добавкой UO_2^{2+} и без таковой, видно, что главное отличие уранилсодержащего расплава состоит в появлении в его спектре дополнительного пика около 1630 нм. Пик этот, в соответствии с результатами, приведенными в п. 1, должен принадлежать катион-катионному комплексу – продукту взаимодействия ионов NpO_2^+ и UO_2^{2+} . Отсутствие заметных изменений спектра в области наиболее интенсивной полосы около 1000 нм подтверждает сделанный в п. 1 вывод о том, что указанная полоса, обычно используемая при изучении катион-катионного взаимодействия в растворах и кристаллах, в случае расплавов оказывается менее чувствительной. Заметим в этой связи, что появление полосы катион-катионного комплекса ~ 1010 нм дополнительно к полосе несвязанного NpO_2^+ ~ 990 нм (обе примерно равной интенсивности) наблюдалось (п. 1) только в случае расплава индивидуальной соли $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$; при этом интенсивность пика ~ 1630 нм (комплекс) превышала интенсивность пика ~ 1660 нм (несвязанный NpO_2^+) в пять раз.

На рис. 5 область спектра нептуния, по которой идентифицируется катион-катионное взаимодействие $\text{NpO}_2^+ - \text{UO}_2^{2+}$, представлена в увеличенном, в сравнении с рис. 4, масштабе: приведены записи спектров, полученные при измененном режиме их развертки по оси λ .

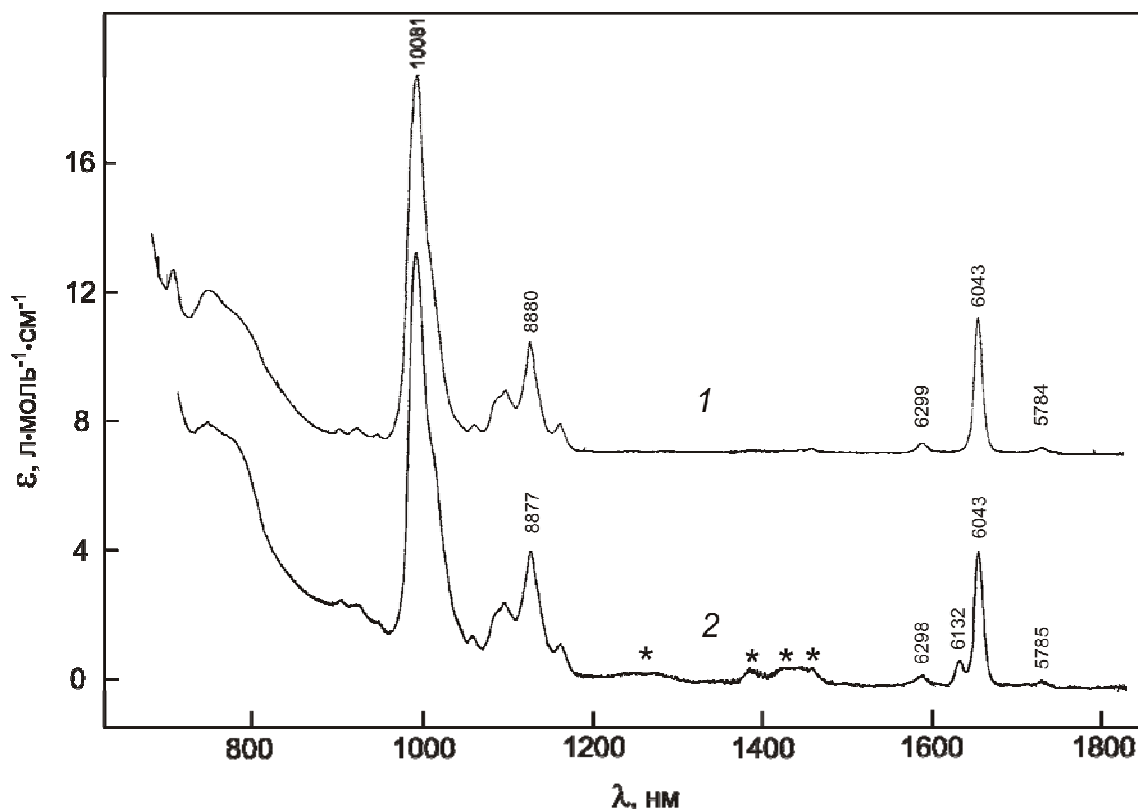


Рис. 4. Спектры поглощения Np(V) в расплаве NaCl–KCl–CsCl (эвт.) при 600 °С:
 1 – без добавки UO_2^{2+} ($C_{\text{Np}} = 0,1$ моль/л); 2 – с добавкой 2 моль/л UO_2^{2+}

Разложение спектров 2–4 рис. 5 в области 1620–1680 нм на составляющие (как пример, см. рис. 6) показывает, что дополнительный пик (слева от главного на рис. 5), усиливающийся с ростом концентрации UO_2^{2+} и принадлежащий катион-катионному комплексу, наблюдается при одной и той же длине волны: 1630 нм (6132 см^{-1}). Из этого следует, что в изученной системе при всех указанных концентрациях U(VI) присутствует (помимо несвязанного NpO_2^+) только одна форма существования Np(V), а именно, единственный катион-катионный комплекс, образующийся (в общем случае) по реакции:



с концентрационной константой устойчивости (stability constant)

$$K_s = \frac{[\text{NpO}_2^+(\text{UO}_2^{2+})_n]}{[\text{NpO}_2^+] \cdot [\text{UO}_2^{2+}]^n} \quad (2)$$

(в числителе и знаменателе – равновесные концентрации компонентов).

Исходя из структурных соображений, наиболее вероятным следует считать образование комплекса одного из видов, представленных на рис. 7, то есть $\text{NpO}_2^+ \cdot \text{UO}_2^{2+}$, или $\text{NpO}_2^+(\text{UO}_2^{2+})_2$.

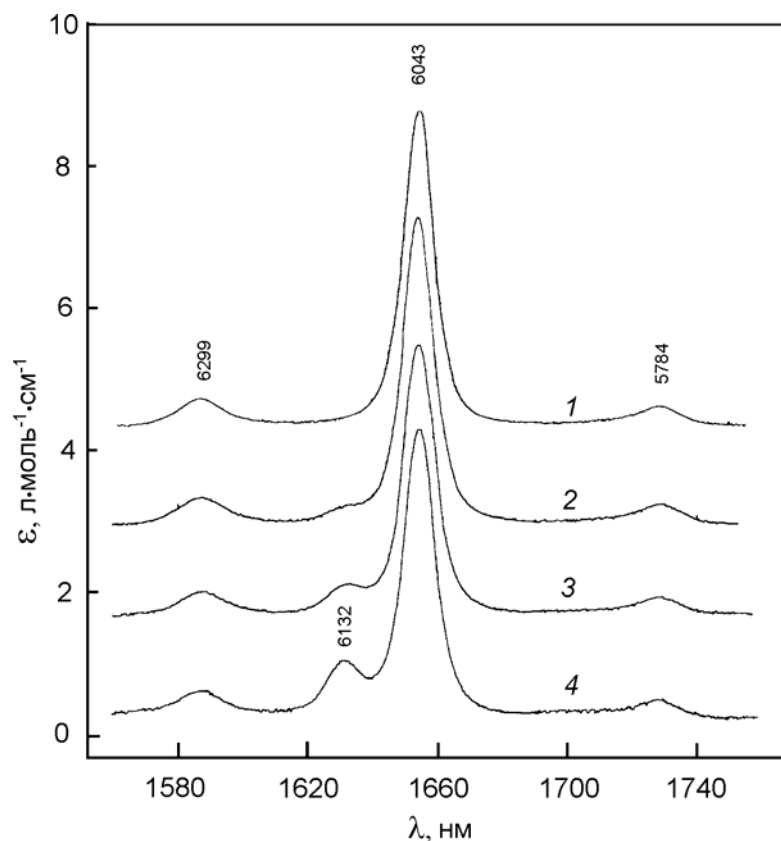


Рис. 5. Зависимость спектра поглощения Np(V) в расплаве NaCl–KCl–CsCl (эвт.) (область перехода ${}^3H_5 \leftarrow {}^3H_4$, $C_{\text{Np}} = 0,2$ моль/л) от концентрации UO_2^{2+} (моль/л):
 1 – 0; 2 – 0,6; 3 – 1,0; 4 – 2,0

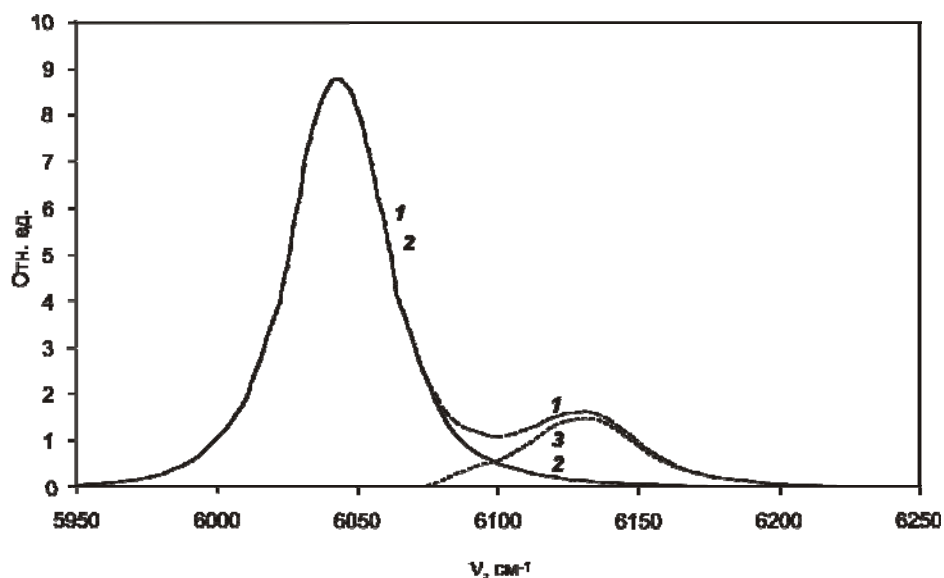


Рис. 6. Выделение полосы катион-катионного комплекса $\text{NpO}_2^+ \cdot \text{UO}_2^{2+}$ в расплаве NaCl–KCl–CsCl (эвт.) при $C_{\text{U}} = 2$ моль/л и $T = 650$ °C:
 1 – суммарный спектр; 2 – спектр несвязанного NpO_2^+ ;
 3 – спектр комплекса $\text{NpO}_2^+ \cdot \text{UO}_2^{2+}$

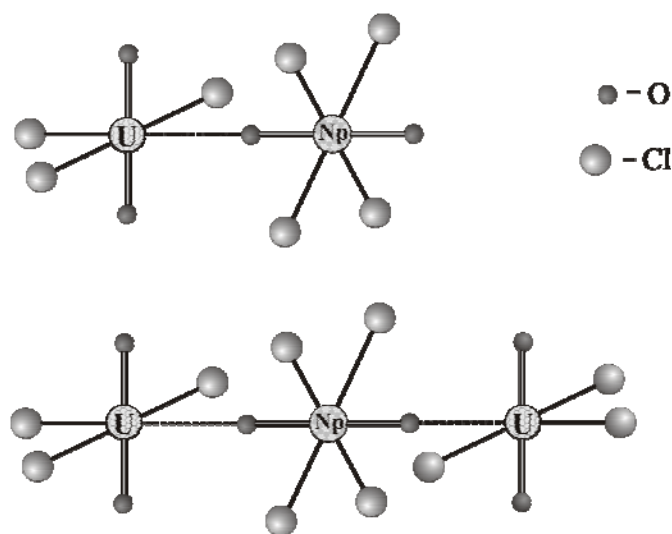


Рис. 7. Наиболее вероятные структуры катион-катионных комплексов $\text{NpO}_2^+ - \text{UO}_2^{2+}$ в хлоридных расплавах

Проведенный нами предварительный анализ электронного строения аниона $\text{NpO}_2\text{Cl}_4^{3-}$ (симметрия D_{4h}) – основной формы существования NpO_2^+ в хлоридных расплавах – подтвердил отнесение (п. 1) полос, наблюдаемых в области 1580 ÷ 1740 нм (рис. 5), к переходу ${}^3H_5 \leftarrow {}^3H_4$. При этом центральную интенсивную полосу 1655 нм вместе с растущей при добавлении урана полосой 1630 нм следует отнести к магнитно-дипольному переходу $\Gamma_5({}^3H_5) \leftarrow \Gamma_1({}^3H_4)$, а слабые вибронные полосы около 1590 и 1730 нм – к электрическим дипольным переходам; контуры последних не перекрываются с контуром магнитно-дипольного перехода. В таком случае силы осциллятора магнитно-дипольного перехода для несвязанного NpO_2^+ и комплекса $\text{NpO}_2^+(\text{UO}_2^{2+})_n$ одинаковы. Из сказанного следует, что отношение интегральных интенсивностей комплекса и несвязанного нептуноила (I_K и $I_{\text{NpO}_2^+}$) определяется отношением соответствующих концентраций, то есть

$$I_K / I_{\text{NpO}_2^+} = [\text{NpO}_2^+(\text{UO}_2^{2+})_n] / [\text{NpO}_2^+]. \quad (3)$$

Определяя для каждой концентрации вводимого в расплав уранила значения I_K и $I_{\text{NpO}_2^+}$ как площади под контурами соответствующих полос поглощения (аналогично рис. 3) и получая из выражения (3) искомое отношение концентраций комплекса и несвязанного нептуноила, мы построили график, представленный средней из прямых рис. 8. Из рисунка следует, что зависимость отношения $[\text{NpO}_2^+(\text{UO}_2^{2+})_n] / [\text{NpO}_2^+]$ от $[\text{UO}_2^{2+}]$ (то есть от концентрации UO_2^{2+} в первой степени) удовлетворительно описывается прямой, проходящей через начало координат. Следовательно, значение n в уравнениях (1)–(3) равно единице, то есть образуется катион-катионный комплекс 1:1 $\text{NpO}_2^+ \cdot \text{UO}_2^{2+}$. При этом значение константы устойчивости комплекса K_s , определяемое как тангенс угла наклона прямой, или, что равнозначно, как значение ординаты при абсциссе, равной 1 моль/л, составляет $0,067 \pm 0,002$ л/моль.

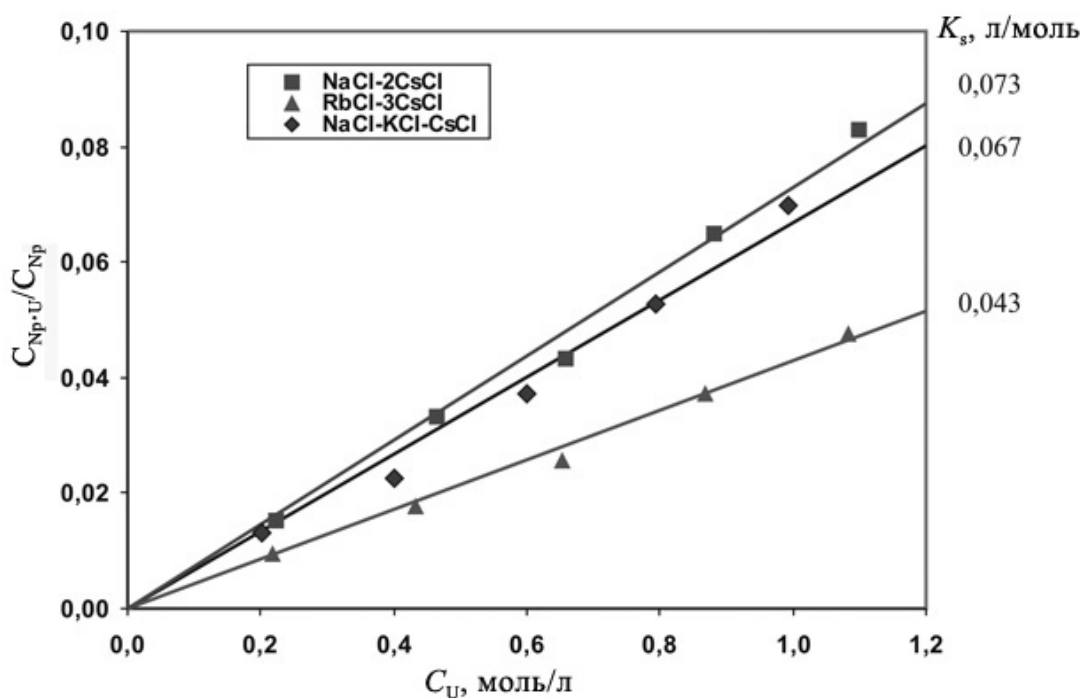


Рис. 8. Зависимость отношения концентраций “катион-катионный комплекс/ NpO_2^+ ” от концентрации UO_2^{2+}

В результате построения соответствующих зависимостей (верхняя и нижняя прямые на рис. 8) были определены также константы устойчивости комплекса $NpO_2^+ \cdot UO_2^{2+}$ в расплавах NaCl–2CsCl (эвтектика) и RbCl–3CsCl. Минимальное (в сравнении с другими изученными системами) значение K_s для расплава RbCl–3CsCl следует объяснить максимальным средневзвешенным значением радиуса внешнесферных катионов и, соответственно, максимальной эффективной концентрацией хлорид-иона, с которым конкурирует NpO_2^+ за место в экваториальной плоскости UO_2^{2+} .

Анализ экспериментальных данных о катион-катионном взаимодействии в системе LiCl–KCl–CsCl (рис. 9–11) оказывается более сложным, чем в случае системы NaCl–KCl–CsCl. Из рис. 9 видно, что эффект катион-катионного взаимодействия выражается в появлении не дополнительного максимума около 1630 нм (как на рис. 1), а только слабо выраженного плеча. При этом регистрация указанного эффекта потребовала увеличения концентрации нептуния, что не позволило снять спектр в области длин волн менее 1100 нм (оптическая плотность полосы ~ 1000 нм превышала 2). Вместе с тем зависимость спектра NpO_2^+ от концентрации UO_2^{2+} , а также результаты разложения суммарного спектра (несвязанный нептуноил + катион-катионный комплекс) на составляющие (рис. 11) указывают на то, что интенсивность катион-катионного взаимодействия в системе LiCl–KCl–CsCl превышает такую в системе NaCl–KCl–CsCl. Подставляя отношение площади под контуром кривой 3 рис. 11 к площади под контуром кривой 2, равное 0,25, в левую часть уравнения (3) и решая совместно уравнения (2) и (3), записанные для $n = 1$, находим оценочное значение $K_s = 0,11$ л/моль.

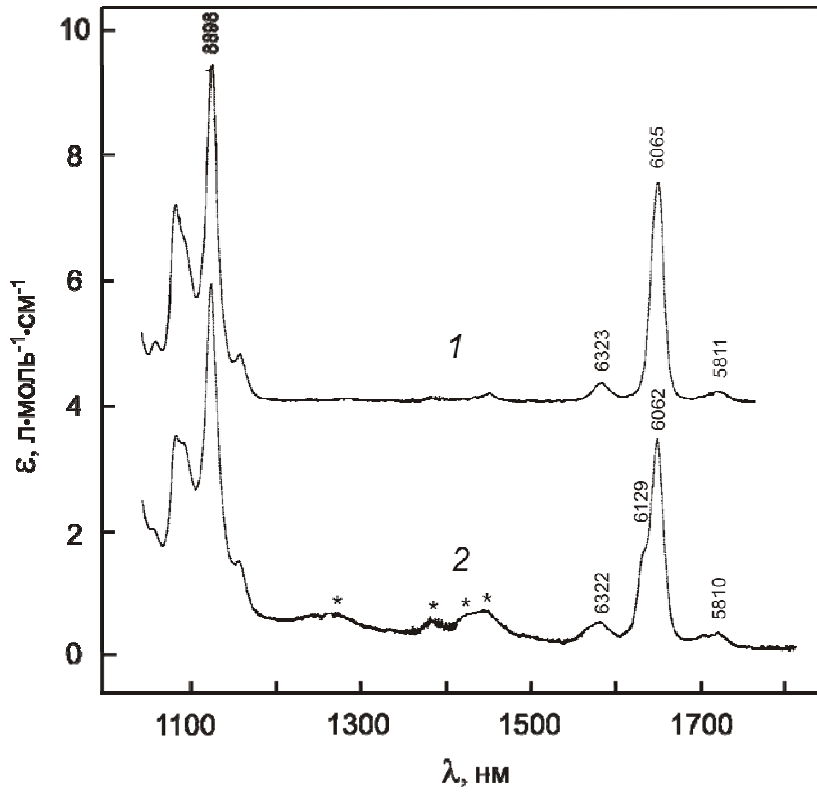


Рис. 9. Спектры поглощения Np(V) в расплаве LiCl–KCl–CsCl (эвт.) при 450 °С:
 1 – без добавки UO_2^{2+} ($C_{\text{Np}} = 0,19$ моль/л); 2 – с добавкой 2,1 моль/л UO_2^{2+}

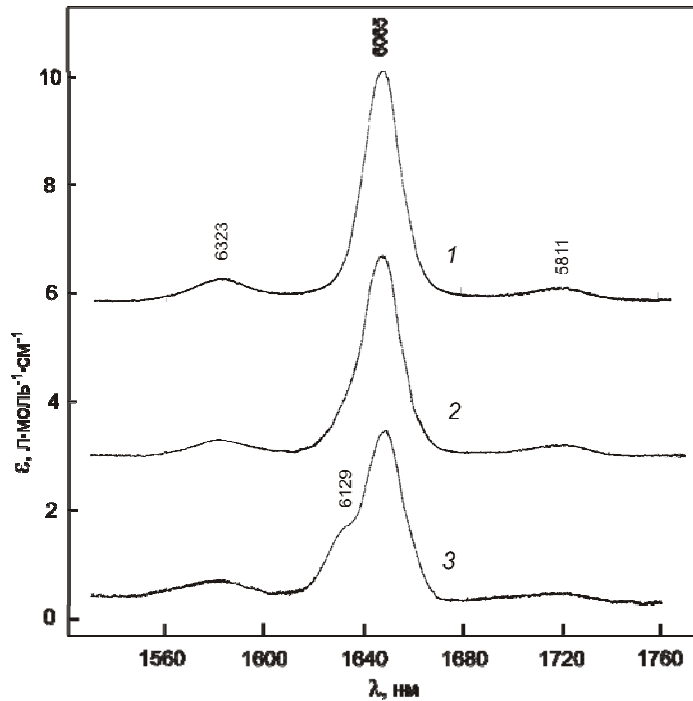


Рис. 10. Зависимость спектра поглощения NpO_2^+ в расплаве LiCl–KCl–CsCl (эвт.) (область перехода ${}^3\text{H}_5 \leftarrow {}^3\text{H}_4$), ($C_{\text{Np}} = 0,2$ моль/л) от концентрации UO_2^{2+} (моль/л): 1 – 0; 2 – 1,0; 3 – 2,0

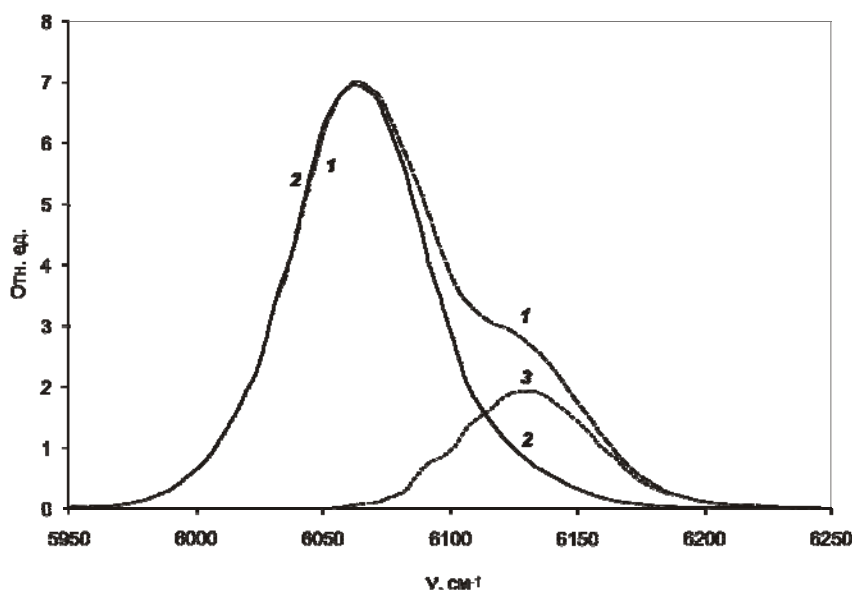


Рис. 11. Выделение полосы катион-катионного комплекса $\text{NpO}_2^+ \cdot \text{UO}_2^{2+}$ в расплаве LiCl-KCl-CsCl (эвт.) при $C_U = 2$ моль/л и 500°C :

1 – суммарный спектр; 2 – спектр несвязанного NpO_2^+ ; 3 – спектр комплекса $\text{NpO}_2^+ \cdot \text{UO}_2^{2+}$

Максимальное для расплава LiCl-KCl-CsCl (в сравнении с NaCl-KCl-CsCl , NaCl-2CsCl и RbCl-3CsCl , см. рис. 8) значение K_s обусловлено, очевидно, большей связанностью хлорид-ионов с катионами щелочных металлов, в особенности с Li^+ (значение \bar{r} для литийсодержащей системы составляет $1,04 \text{ \AA}$), и, как следствие, минимальной эффективной концентрацией Cl^- -ионов, с которыми (см. рис. 7) должен конкурировать NpO_2^+ при вхождении в экваториальную плоскость иона UO_2^{2+} .

Представляет интерес сравнить полученные результаты с литературными данными для комплекса $\text{NpO}_2^+ \cdot \text{UO}_2^{2+}$, образующегося в водных растворах. В работе [6] авторы на основе собственных и цитируемых данных приводят для комплекса $\text{NpO}_2^+ \cdot \text{UO}_2^{2+}$ близкие значения константы устойчивости K_s (в оригинале K_{eq}) в водном растворе NaClO_4 : 2,25 и 2,4 при ионной силе 6 моль/л и 2,5 при ионной силе 6,26 моль/л.

Главным фактором, определяющим существенно меньшие значения K_s , найденные в настоящей работе, является, по нашему убеждению, присутствие в изученных расплавах большого количества Cl^- -ионов (анионов соли-растворителя), с которыми, как уже отмечалось, ион NpO_2^+ конкурирует за место в экваториальной плоскости уранил-иона. Полагать, что определяющим фактором меньшей устойчивости комплекса $\text{NpO}_2^+ \cdot \text{UO}_2^{2+}$ в расплавах служит высокая температура, нет веских оснований. Достаточно сказать, что согласно результатам более детального анализа спектра расплавленного $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ в области 1550–1700 нм при 600°C ($C_U = 4,4$ моль/л, $C_{\text{Np}} = 0,088$ моль/л) (рис. 2) примерно 5/6 NpO_2^+ присутствует в форме катион-катионного комплекса с уранилом. Это соответствует значению $K_s = 1,16$ л/моль, что всего в два раза меньше значений K_s , приводимых в литературе для комплекса $\text{NpO}_2^+ \cdot \text{UO}_2^{2+}$, присутствующего в водных растворах при комнатной температуре [6].

В самое последнее время эффект катион-катионного взаимодействия актиноидов впервые удалось зарегистрировать в иной, чем хлоридные расплавы, среде, а именно, в расплаве эвтектики $\text{NaNO}_3\text{--CsNO}_3$ (0,53–0,47). В отличие от хлоридных расплавов, где катион-катионное взаимодействие $\text{NpO}_2^+ \text{--} \text{UO}_2^{2+}$ регистрировалось, главным образом, около 1650 нм (резкий пик, обязанный магнитно-дипольному переходу ${}^3H_5 \leftarrow {}^3H_4$), в нитратной среде это взаимодействие наблюдается около 1000 нм. При добавлении к расплавленной смеси $\text{NaNO}_3\text{--CsNO}_3$, содержащей Np(V) , соли $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$ появляется (справа от пика поглощения несвязанного NpO_2^+ при 981 нм – см. рис. 12) интенсивное плечо, которое, согласно результатам разложения спектров 2, 3 рис. 12 на компоненты, принадлежит полосе с максимумом ~ 996 нм. Последнюю следует отнести к катион-катионному комплексу $\text{NpO}_2^+ \text{--} \text{UO}_2^{2+}$. Полученные данные (рис. 13) позволили определить (в результате применения закона действующих масс к реакции $\text{NpO}_2^+ + n\text{UO}_2^{2+} \leftrightarrow \text{NpO}_2^+(\text{UO}_2^{2+})_n$) состав катион-катионного комплекса 1:1 $\text{NpO}_2^+ \cdot \text{UO}_2^{2+}$ и оценить его концентрационную константу устойчивости $K_s \sim 0,6$ л/моль при $T = 250$ °С.

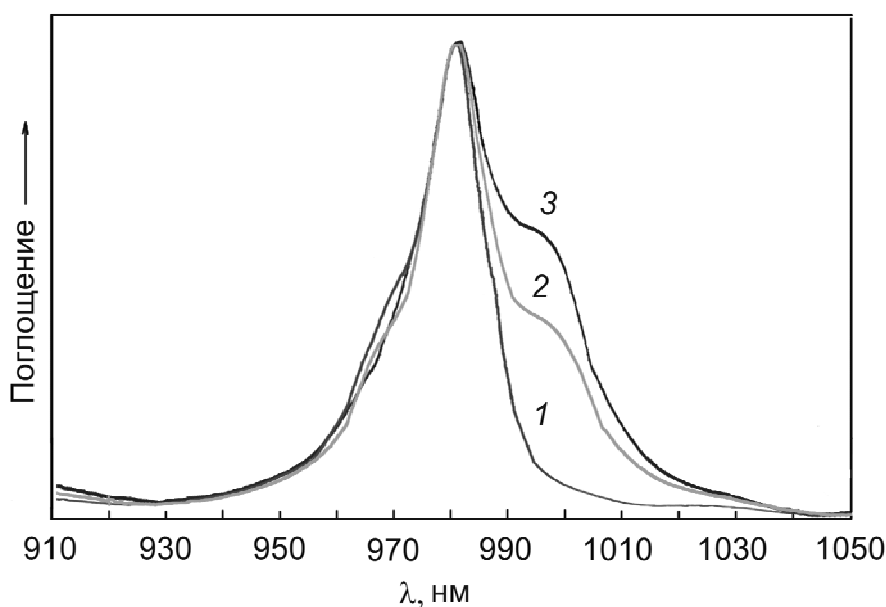


Рис. 12. Регистрация эффекта катион-катионного взаимодействия $\text{NpO}_2^+ \text{--} \text{UO}_2^{2+}$ в расплаве эвтектики $\text{NaNO}_3\text{--CsNO}_3$ (0,53–0,47); $C_{\text{Np}} = 0,02\text{--}0,025$ моль/л, $T = 250$ °С: 1 – $C_{\text{U}} = 0$; 2 – $C_{\text{U}} = 0,64$; 3 – $C_{\text{U}} = 1,04$ моль/л.

Можно полагать, что большее в нитратных расплавах (в сравнении с хлоридными, рис. 8) значение константы устойчивости катион-катионного комплекса обусловлено иным механизмом его образования – не за счет замещения одного из экваториальных лигандов уранила, а путем дополнительного присоединения нептуноила; при этом у бидентатно координированных групп NO_3^- должна разрываться связь O--U , освобождая место для координации нептуноила.

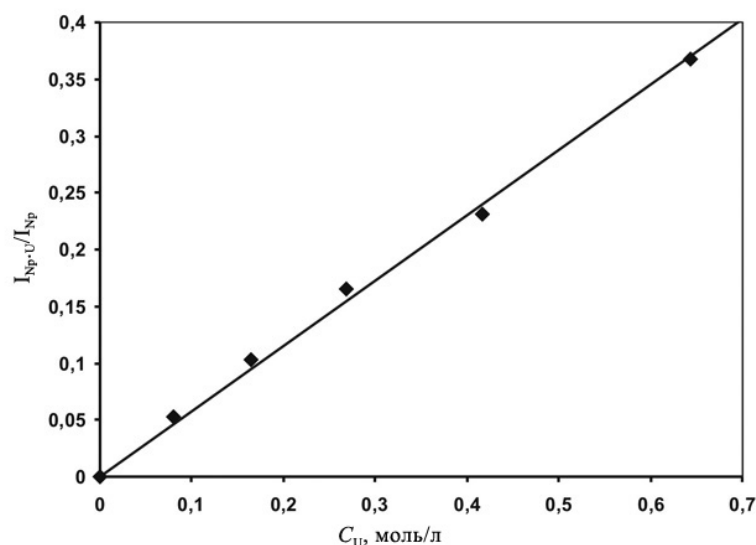


Рис. 13. Оценка константы устойчивости катион-катионного комплекса $NpO_2^+ \cdot UO_2^{2+}$ в расплаве эвтектики $NaNO_3-CsNO_3$ по зависимости отношения интенсивностей полос поглощения комплекс/несвязанный нептуноил

3. Равновесие образования-распада катион-катионного комплекса $NpO_2^+ \cdot UO_2^{2+}$ в хлоридных расплавах

Поскольку описание катион-катионного взаимодействия в расплаве реакцией соединения $NpO_2^+ + UO_2^{2+} \leftrightarrow NpO_2^+ \cdot UO_2^{2+}$ удовлетворяет экспериментальным данным только при концентрации урана 1 моль/л и менее, в последнее время проведен ряд экспериментов, позволивших описать указанные взаимодействия реакцией замещения (СГ на NpO_2^+).

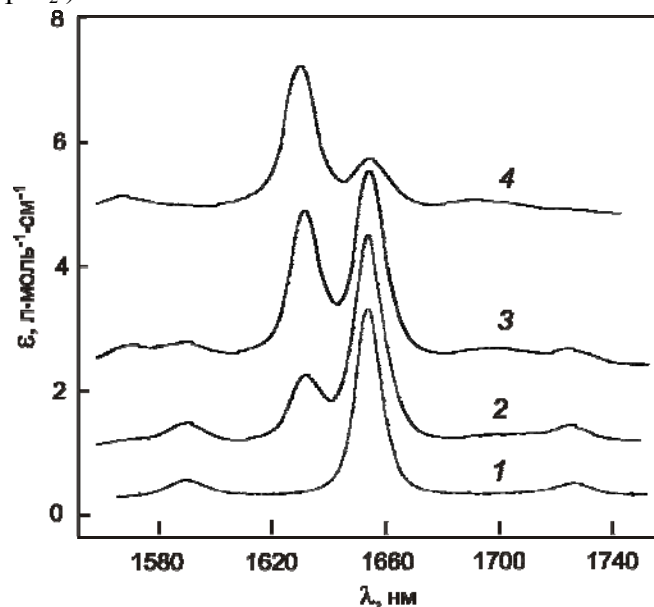
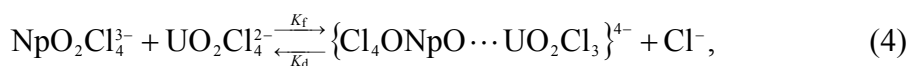


Рис. 14. Спектры поглощения $Np(V)$ в расплавах системы $Cs_2UO_2Cl_4 - (NaCl-KCl-CsCl)$:
 1 – в расплаве эвтектики $NaCl-KCl-CsCl$ (0,3–0,245–0,455) без добавок UO_2^{2+} ;
 2 – при 2,8 моль/л UO_2^{2+} ; 3 – 3,9 моль/л UO_2^{2+} ; 4 – в расплаве $Cs_2UO_2Cl_4$

В той же области спектра (1530–1760 нм) были изучены (при $T = 650\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$) спектры поглощения иона NpO_2^+ ($5f^2$) в четырех сериях расплавов с разным по направлению варьированием концентрации UO_2^{2+} : (1), (2) в расплавах эвтектики NaCl-KCl-CsCl (или смеси RbCl-3CsCl) с возрастающими добавками комплексной соли $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$; (3), (4) в расплаве $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ с возрастающими добавками эвтектики NaCl-KCl-CsCl (или смеси RbCl-3CsCl). На рис. 14 приведены некоторые из спектров, полученных для системы $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ – эвтектика NaCl-KCl-CsCl . В результате измерения интегральных интенсивностей полос, принадлежащих комплексу $\text{NpO}_2^+ \cdot \text{UO}_2^{2+}$ и несвязанному NpO_2^+ , и обработки полученных данных на основе закона действующих масс показано, что адекватное экспериментальным данным описание реакции образования–распада катион-катионного комплекса во всем диапазоне концентраций UO_2^{2+} (вплоть до 4,4 М в расплаве чистого $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$), может быть достигнуто при использовании уравнения реакции в виде



где K_f – константа образования комплекса (formation), K_d – константа его распада, диссоциации (decomposition, dissociation)).

$$K_f = \frac{[\{\text{Cl}_4\text{ONpO} \cdots \text{UO}_2\text{Cl}_3\}^{4-}] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{NpO}_2\text{Cl}_4^{3-}] \cdot [\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}]} \quad (5)$$

Суть взаимодействия $\text{NpO}_2^+ - \text{UO}_2^{2+}$ соответствует схеме:

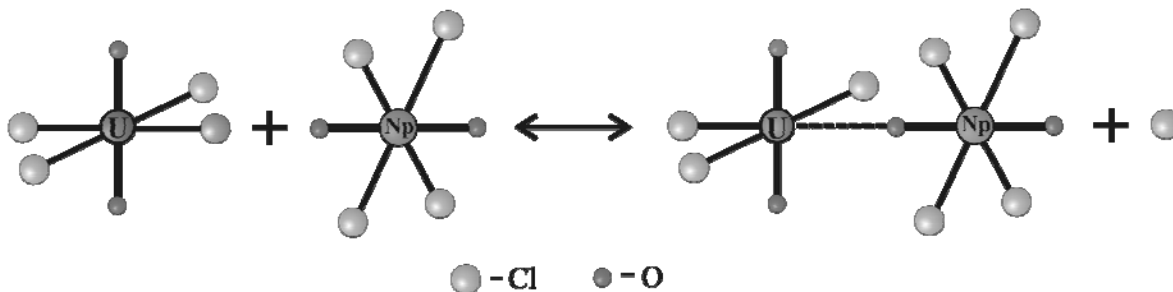


Рис. 15. Схема взаимодействия $\text{NpO}_2^+ - \text{UO}_2^{2+}$ по реакции замещения (Cl^- на NpO_2^+)

Существенно, что ион Cl^- выступает здесь как полноправный участник равновесия, и его равновесная концентрация входит в выражение закона действующих масс.

Результаты обработки экспериментальных данных представлены на рисунках, характеризующих, условно говоря, прямую (рис. 16) и обратную (рис. 17) реакции в приведенном уравнении. Значения констант равновесия (безразмерные согласно стехиометрии уравнения) составляют 1,00; 0,62 для прямой реакции (рис. 16) и 1,07; 1,52 для обратной реакции (рис. 17). Тот факт, что прямые на рис. 17 не проходят через начало координат, означает, по-видимому, что расплав соли $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$, в который еще не добавлены хлориды щелочных металлов, уже содержит некоторое количество свободных хлорид-ионов.

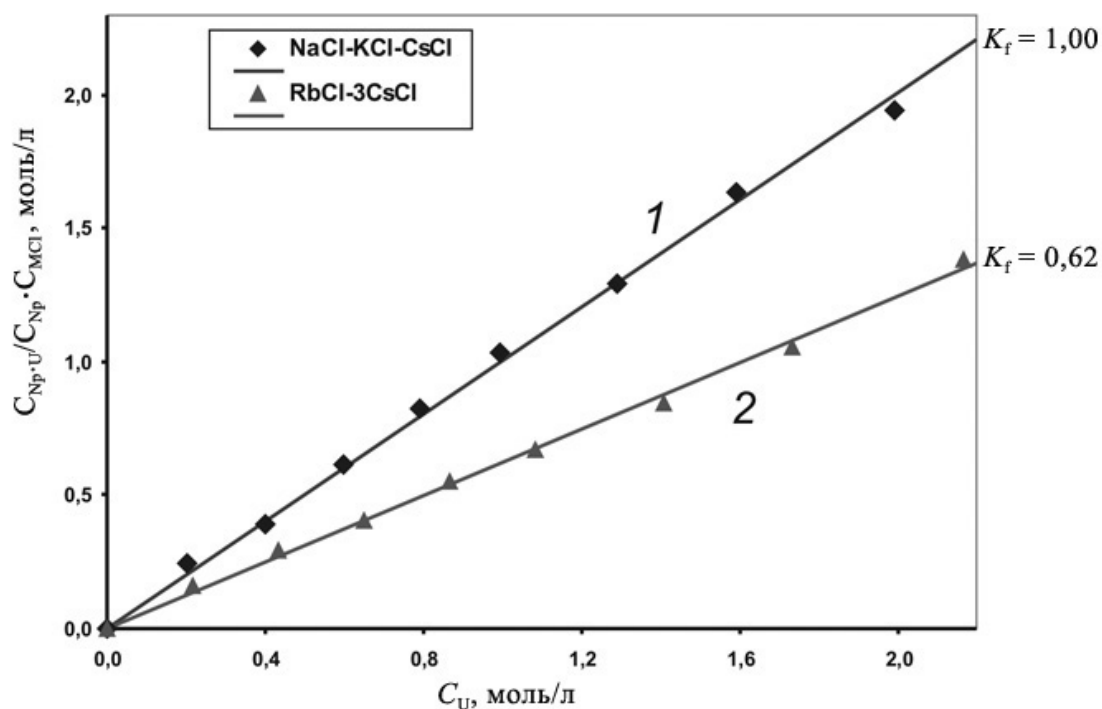


Рис. 16. Зависимость отношения концентраций связанного и несвязанного нептуноила от концентрации $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ для эвтектики NaCl–KCl–CsCl (1) и смеси RbCl–3CsCl (2)

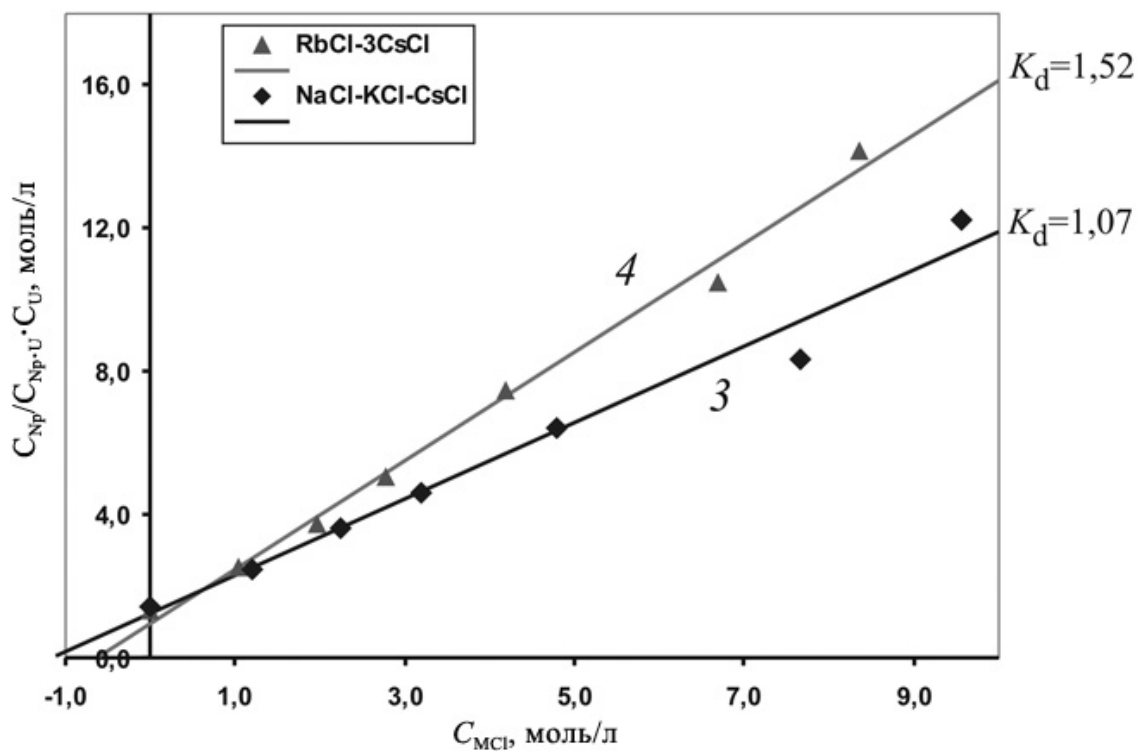


Рис. 17. Зависимость отношения концентраций несвязанного и связанного нептуноила от концентрации NaCl–KCl–CsCl (3) и смеси RbCl–3CsCl (4)

Главным результатом проведенного исследования является вывод о том, что реакцию образования катион-катионного комплекса в хлоридных расплавах следует трактовать в общем случае не как простое присоединение UO_2^{2+} к NpO_2^+ , а как реакцию замещения одного из хлорид-ионов в экваториальной плоскости уранила нептуноилом. При этом сутью обратной реакции – распада катион-катионного комплекса – является вытеснение нептуноила хлорид-ионом. Тот факт, что образование комплекса (рис. 6) происходит более интенсивно в случае смеси NaCl-KCl-CsCl , а его распад (рис. 7) – в случае смеси RbCl-3CsCl следует объяснить (с учетом сравнительных значений радиусов внешнесферных катионов) меньшей в случае NaCl-KCl-CsCl эффективной концентрацией хлорид-ионов, конкурирующих с NpO_2^+ за место в экваториальной плоскости $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$.

Авторы искренне признательны Д. Н. Суглобову за неизменную поддержку работы и советы, важные для ее реализации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект № 04-03-32692).

Список литературы

1. Sullivan J. C., Hindman J. C., Zielen A. J. Specific Interaction between Np(V) and U(VI) in Aqueous Perchloric Acid Media // J. Amer. Chem. Soc. 1961, v. 83, No. 16, p. 3373.
2. Водоватов В. А., Маширов Л. Г., Суглобов Д. Н. Электрондонорные свойства актинил(V)-ионов и особенности их химического поведения // Радиохимия, 1979, т. 21, № 6, с. 830-835.
3. Madic C., Guillaume B., Morisseay J. C. et al. Cation-cation Complexes of Pentavalent Actinides. I. Spectrophotometric Study of Complexes between Neptunium(V) and UO_2^{2+} and NpO_2^{2+} Ions in Aqueous Perchloric and Nitric Solutions // J. Inorg. Nucl. Chem. 1979, v. 41, No. 7, p. 1027-1031.
4. Томилин С. В., Волков Ю. Ф., Капшуков И. И. Стереохимия координационных соединений пятивалентных актинидов. Обзор. // М. ЦНИИАтоминформ, 1988, 42 с.
5. Крот Н. Н., Суглобов Д. Н. Развитие работ по химии координационных соединений нептуния и плутония // Радиохимия, 1989, т. 31, № 6, с. 1-20.
6. Stoyer N. J., Hoffman D. C., Silva R. J. Cation-cation Complexes of PuO_2^+ and NpO_2^+ with Th^{4+} and UO_2^{2+} // Radiochim. Acta. 2000, v. 88, p. 279-282.
7. Чарушникова И. А., Крот Н. Н., Перминов В. П. Спектры поглощения некоторых кристаллических соединений нептуния(V) в видимой области // Радиохимия, 2001, т. 43, № 3, с. 193-194.
8. Барбанель Ю. А., Душин Р. Б., Колин В. В. и др. Первое наблюдение катион-катионного взаимодействия актиноидов в расплавах: система $\text{NpO}_2^+ - \text{UO}_2^{2+}$ // Радиохимия, 2003, т. 45, № 3, с. 253-255.
9. Котлин В. П., Барбанель Ю. А. Применение регистрирующего спектрофотометра СФ-8 для измерения спектров поглощения расплавов // Приб. техн. эксперим., 1975, № 4, с. 232-233.
10. Барбанель Ю. А., Котлин В. П., Колин В. В. и др. Спектры поглощения нептуния и плутония в хлоридных расплавах // Радиохимия, 1975, т. 17, № 6, с. 929-936.
11. Водоватов В. А., Ладыгин И. Н., Лычев А. А. и др. О строении трицезийдиоксоактиноид(V)тетрахлоридов // Радиохимия, 1975, т. 17, № 6, с. 884-888.

12. Барбанель Ю. А. Координационная химия f-элементов в расплавах. М.: Энергоатомиздат, 1985, 144 с.
13. Lysy R., Duyckaerts G. Etude des reactions d'oxydo-reduction du neptunium dans le mélange RbCl-CsCl (25-75 % mol) // *Anal. Chim. Acta*, 1977, v. 94, p. 385-394.
14. Lysy R., Landresse G., Duyckaerts G. Etude quantitative d'équilibres chimiques en solution dans le mélange LiCl-KCl (70-30 %mol.) fondu par spectrophotometrie d'absorption. Application au Neptunium // *Inorg. Nucl. Chim. Letters*. 1975, v. 11, p. 79-88.
15. Барбанель Ю. А., Душин Р. Б., Колин В. В. и др. Катион-катионное взаимодействие NpO_2^+ - UO_2^{2+} в эвтектических расплавах NaCl-KCl-CsCl и LiCl-KCl-CsCl // *Радиохимия*, 2006, т. 48, № 2, с. 134-137.
16. Аппен А. А. Химия стекла. Л.: Химия. 1970.
17. Осипенко А. Г., Сюзев В. Н., Ступин В. А. и др. О возможном использовании низкотемпературных расплавов для конверсии сплавов плутония в таблеточное МОКС-топливо // IV Российская конференция по радиохимии, Тезисы докл., Озерск, 2003, с. 136.

Cation-cation Interaction of Actinides in Salt Melts

Yu. A. Barbanel', R. B. Dushin, V. V. Kolin, V. P. Kotlin, S. N. Nekhoroshkov

The paper presents the results of studying the phenomenon of cation-cation interaction of actinides in melts, detected in the V. G. Khlopin Radium Institute five years ago [*Radiochemistry*, 2003, v. 45, No. 3, p. 276]. In the range 700–2000 nm (with emphasis on the ${}^3\text{H}_5 \leftarrow {}^3\text{H}_4$ magnetic dipole transition near 1650 nm), the absorption spectra of the NpO_2^+ ($5f^2$) ion in uranyl-containing melts of different cationic compositions were studied. Processing of the spectra allowed the detected phenomenon to be considered for the first time in the framework of the mass action law. It was shown that, at the UO_2^{2+} concentrations up to 1 mol/l, the equilibrium of the cation-cation interaction can be described by the reaction $\text{NpO}_2^+ + \text{UO}_2^{2+} \leftrightarrow \text{NpO}_2^+ \cdot \text{UO}_2^{2+}$; the concentration stability constant of the complex decreases with increasing effective (weighted average) radius of the outer-sphere cations from 0.11 l/mol in the LiCl-KCl-CsCl eutectic melt to 0.043 l/mol in the RbCl-3CsCl melt. To elucidate the mechanism of the cation-cation interaction at concentration UO_2^{2+} more than 1 mol/l, the absorption spectra of the NpO_2^+ ion were studied (at 650–700 °C) in four series of melts with the UO_2^{2+} concentration varied in the opposite directions: in the NaCl-KCl-CsCl eutectic melt (1) or a RbCl-3CsCl mixture (2) with growing additions of the $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ complex salt and, in the $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ melt with growing additions of the NaCl-KCl-CsCl eutectic (3) or a RbCl-3CsCl mixture (4). Processing of the obtained data in terms of the mass action law showed that the formation-degradation reaction of the cation-cation complex can be described adequately to the experimental data throughout the UO_2^{2+} concentration range studied (up to 4.4 mol/l in molten $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$) using the equation of reaction in the form $\text{NpO}_2\text{Cl}_4^{3-} + \text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-} \leftrightarrow \{\text{Cl}_4\text{ONpO}\cdots\text{UO}_2\text{Cl}_3\}^{4-} + \text{Cl}^-$. This corresponds to replacement of one of the chloride ions in the equatorial plane of uranyl(VI) by neptunyl(V). For the first time since our detection of the cation-cation interaction of actinides in melts we could observe this effect in a medium other than chloride systems, namely, in a nitrate melt. The stability constant K_s of the cation-cation complex formed in the NaNO_3 - CsNO_3 eutectic by the reaction $\text{NpO}_2^+ + \text{UO}_2^{2+} \leftrightarrow \text{NpO}_2^+ \cdot \text{UO}_2^{2+}$ was estimated at ~ 0.6 l/mol.

Экстракция актиноидов растворами комплексонов в сверхкритическом и жидком диоксиде углерода

А. Ю. Шадрин

Приведены как литературные, так и полученные в НПО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина» оригинальные экспериментальные данные об экстракции актиноидов растворами комплексонов в сжиженном и сверхкритическом (СК) диоксиде углерода. Рассмотрены закономерности экстракции урана, плутония, нептуния и америция растворами кислых (карбоновые и фосфорорганические кислоты), нейтральных (алкилфосфаты, алкилфосфонаты, алкиларилфосфиноксиды, алкиларилкарбамоил-фосфиноксиды, краун-эфиры и эфиры полиэтиленгликолей) и хелатообразующих (β -дикетоны) экстрагентов и их смесей в СК и сжиженном CO_2 . На основании экспериментальных данных установлено, что основные процессы, протекающие при экстракции металлов в CO_2 , мало отличаются от процессов жидкость-жидкостной экстракции. Однако в работе показано, что диоксид углерода нельзя считать инертным разбавителем и что на процессы, протекающие в сжиженном и сверхкритическом CO_2 , влияет угольная кислота, образующаяся в равновесной с CO_2 водной фазе. Проведенный цикл исследований позволил наметить важнейшие направления дальнейших исследований процессов комплексообразования и экстракции в среде CO_2 .

Введение

В настоящее время в радиохимических технологиях, таких как переработка облученного ядерного топлива атомных электростанций (ОЯТ АЭС), вывод из эксплуатации, демонтаж и дезактивация ядерных установок, обращение с радиоактивными отходами (РАО), преобладают гидрометаллургические подходы, которые подразумевают использование больших объемов водных растворов. Экологическая безопасность таких радиохимических производств обеспечивается использованием технологий концентрирования водных растворов с последующим получением твердых форм РАО, пригодных для долговременного хранения. Такие производства весьма громоздки и, как следствие, экономически эффективны только при высокой централизации и большом масштабе. Именно экономическая эффективность и экологическая безопасность являются в настоящее время основными требованиями к радиохимическим технологиям. Эти требования заставили обратить внимание на неводные технологии. Одним из таких методов может оказаться экстракция сжиженными газами или сверхкритическими (СК) флюидами, то есть веществами, находящимися при давлении и температуре выше критических.

Экстракция сжиженными газами или СК флюидами известна с XIX столетия. Однако только в конце минувшего века этот безводный малоотходный процесс нашел применение в промышленности для выделения биоактивных органических соединений из природного сырья. Преимущества экстракции сжиженными газами или СК флюидами заключаются в возможности легко отделять используемый растворитель (флюид или сжиженный газ) от извлеченных соединений, что позволяет резко сократить объем вторичных отходов. В настоящей работе рассмотрен химизм процессов растворения и извлечения соединений металлов с поверхности твердых материалов или из пористых матриц в СК или сжиженный CO_2 . Этот процесс наиболее полно описывается термином «экстрагирование». Однако исследованные процессы включают растворение твердых солей металлов и оксидов, комплексообразование в CO_2 , распределение радионуклидов между расплавами солей и фазой CO_2 , удаление

соединений радионуклидов с поверхностями твердых материалов и извлечение комплексов металлов в диоксид углерода. Для совокупности перечисленных процессов наиболее точным был бы термин «извлечение». Но, как правило, в литературе применяют более широкий термин «экстракция», который включает понятия и «извлечение», и «экстрагирование». Поэтому в данной работе для описания процессов извлечения радионуклидов из фазы их солей и оксидов, а также извлечения радионуклидов, сорбированных на поверхностях твердых тел, используется наиболее общий термин «экстракция».

1. Экстракция металлов растворами комплексонов в диоксиде углерода

Вещества, находящиеся при температуре и давлении выше критических (рис. 1), то есть в сверхкритическом состоянии (флюиды), имеют плотность, близкую к плотности жидкости, и вязкость, близкую к вязкости газов. Высокая плотность СК флюидов обеспечивает и их высокую растворяющую способность.

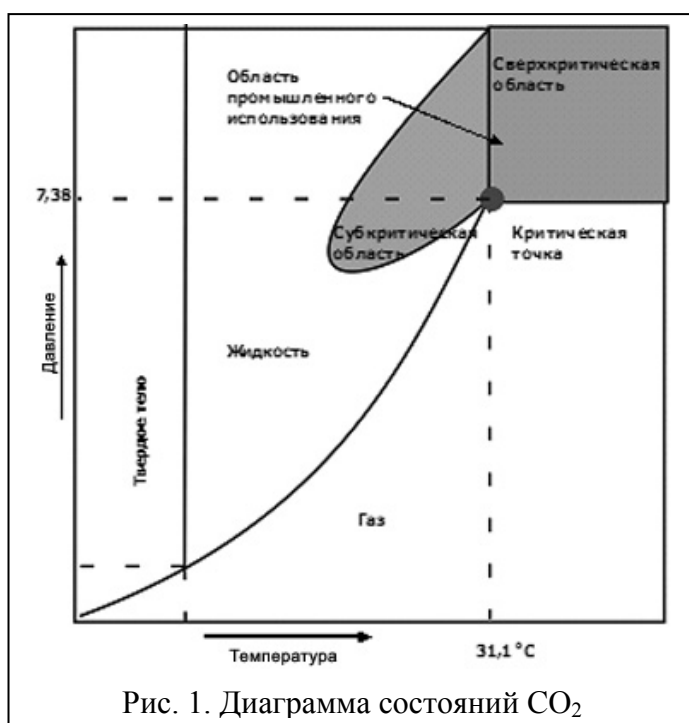


Рис. 1. Диаграмма состояний CO_2

Наиболее часто для сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ) используют СК CO_2 , так как он обладает относительно невысокими критическими параметрами (7 МПа и 31 °С) и высокой плотностью (0,5–0,8 г/см³) в СК состоянии. Кроме того, CO_2 дешев и взрывопожаробезопасен. По диэлектрической проницаемости и электроотрицательности в сверхкритическом состоянии CO_2 приближается к алифатическим углеводородам. Ранее было принято считать СК CO_2 инертным разбавителем.

Интерес радиохимиков к процессам СФЭ объясняется возможностью использования флюида

как легко удаляемого и очищаемого растворителя, то есть возможностью многократного сокращения вторичных жидких РАО. Первые эксперименты по СФЭ актиноидов были проведены с микроколичествами актиноидов. Работы по растворению и извлечению нитратов и оксидов U в растворы различных комплексонов в СК CO_2 были впервые проведены группой Ч. Вая в Университете штата Айдахо (США) [1–4]. Первые работы по экстракции U, Th и Pu из азотнокислых растворов в растворы трибутилфосфата (ТБФ) в СК CO_2 были выполнены группой З. Йошиды в Институте ядерных исследований (Япония) [5]. Первые эксперименты по СФЭ Pu и Np из их сухих оксидов и нитратов были выполнены в НПО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина» [6, 7].

Активные исследования в области СФЭ актиноидов проводятся в совместной группе BNFL (Великобритания) – Университет штата Айдахо (США) [8–10], в JAERI (Япония) [11, 12], Университете Нагоя (Япония) [13, 14], Университете Кюнг-Хе (Корея) [15, 16], Университете Delft (Нидерланды) [17], СЕА (Франция) [18], ГЕОХИ РАН (Россия) [19, 20] и, наконец, в объединенной группе НПО «Радиевый

институт» - ФГУП «Горно-химический комбинат» (Россия) [21–24]. В работах этих групп показано, что растворы β -дикетонов, ТБФ и других нейтральных и кислых фосфорорганических реагентов в СК и жидком CO_2 позволяют экстрагировать микро- и макроколичества катионов актиноидов (U, Th, Pu, Np, Am) и лантаноидов. Кроме того, к настоящему времени показано, что СФЭ может быть использована и для совместного выделения актиноидов и таких радионуклидов, как ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co и др. [25, 26]. Однако систематические исследования химии экстракции в СК и жидкий диоксид углерода были начаты только в НПО «Радиовый институт им. В. Г. Хлопина» и на Горно-химическом комбинате.

2. Методика экстракции соединений металлов в среду диоксида углерода

Исследования химизма экстракции металлов растворами комплексонов в жидком и СК CO_2 проводили с использованием лабораторного комплекса, состоящего из насоса высокого давления с блоком управления, обогреваемой экстракционной ячейки, барботера и системы сброса давления (рис. 2).

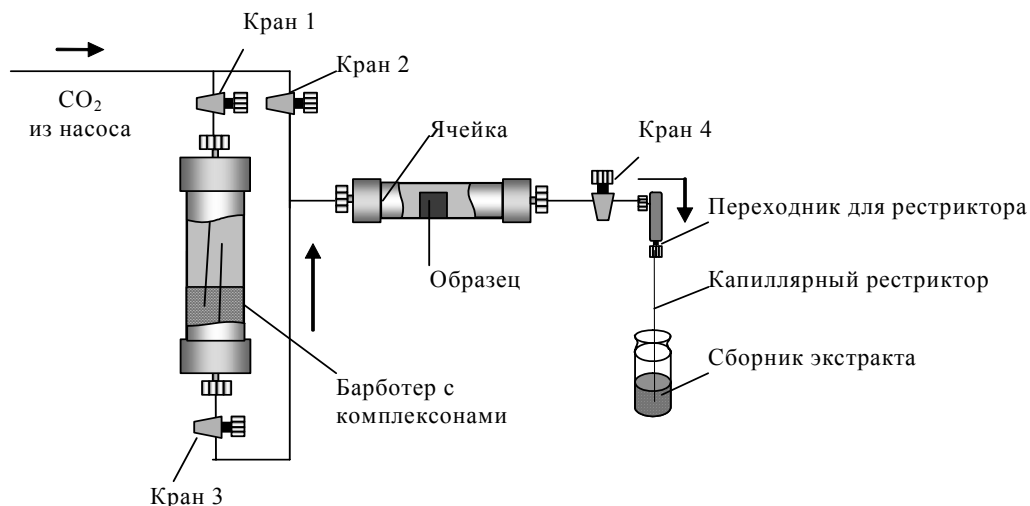


Рис. 2. Блок-схема экстрактора

В экстракционную ячейку из нержавеющей стали помещали исследуемые образцы, воду и комплексоны, при заданных давлении и температуре нагнетали CO_2 , ячейку термостатировали и выдерживали в течение 20–60 мин (статическая экстракция). Затем через ячейку пропускали 35 мл CO_2 со скоростью 1,0–0,3 мл/мин (динамическая экстракция). Экстракт собирали в метанол через кварцевый капилляр. В ряде экспериментов воду и комплексон или смеси комплексонов помещали в барботер, установленный перед экстракционной ячейкой. CO_2 предварительно осушали, пропуская через колонку с силикагелем длиной 150 мм и диаметром 8 мм. По завершении экстракции образцы промывали растворами азотной кислоты. В полученных продуктах определяли содержание металлов и радионуклидов. С использованием данного оборудования была разработана методика исследования растворимости комплексов радионуклидов с β -дикетонами. На примере комплекса $\text{UO}_2(\text{ТФА})_2 \cdot \text{Py}$ (где ТФА – трифторацетилацетон, а Py – пиридин) было показано, что при использовании разработанной методики отсутствует механический унос комплекса и определяется количество U, растворенного в CO_2 в виде комплексов. Было установлено, что в среде СК CO_2 происходит деструкция комплекса с образованием монозамещенного комплекса и карбоната уранила. Деструкция комплекса была подтверждена

ИК-спектрами исходного комплекса и его остатка. Было также показано, что «растворимость» комплекса зависит от исходной его навески (рис. 3), то есть СК CO_2 нельзя считать инертным растворителем [27].

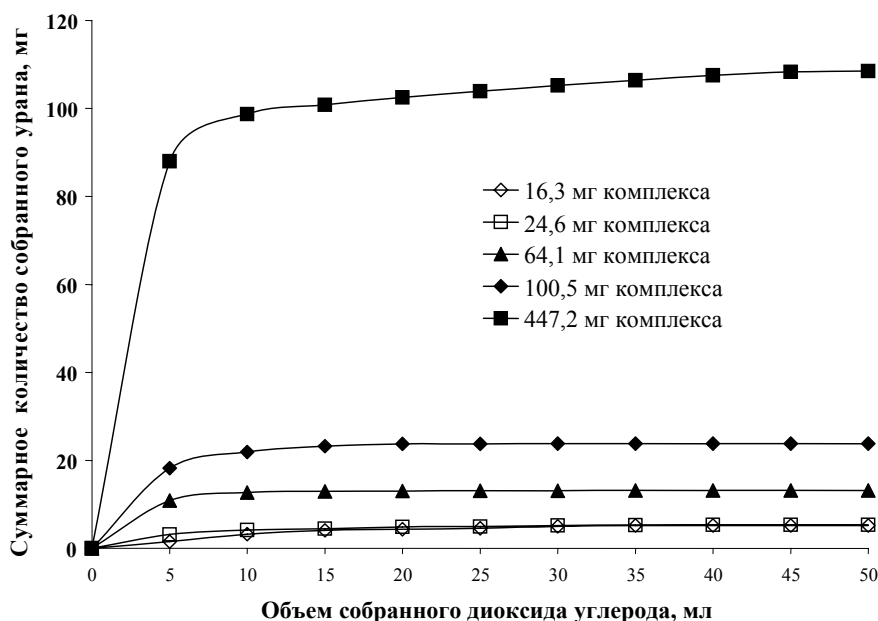


Рис. 3. Извлечение U из $\text{UO}_2(\text{TФА})_2 \cdot \text{Pu}$ (300 МПа, 60 °С, 20 мин, следовые количества воды)

Для изучения обнаруженной деградации комплексов в среде СК CO_2 методами ИК-спектроскопии был определен состав продуктов деструкции комплекса $\text{UO}_2(\text{TФА})_2 \cdot \text{Pu}$ (навеска комплекса 11–12 мг, СК CO_2 , 30 МПа, следовые количества воды, 60 и 80 °С). В ИК-спектрах продуктов деструкции не было зафиксировано частот поглощения пиридинового ароматического кольца (1620 см^{-1}), что свидетельствует о выходе пиридина из координационной сферы комплекса, то есть подтверждает деструкцию комплекса [26, 27]. В спектре образца, полученного при 60 °С, присутствуют колебания псевдоароматического хелатного цикла, интенсивные колебания CF_3 группы и валентные и деформационные колебания воды (3600 и 1600 см^{-1}). При проведении того же эксперимента при температуре 80 °С в ИК-спектре, помимо колебаний уранильной группы, полос колебаний β -дикетонатного лиганда и валентных и деформационных колебаний воды (3600 и 1600 см^{-1}), появляется характеристическая частота колебаний карбонатной группы при 1410 см^{-1} , что говорит о нахождении в конечном продукте исходного комплекса в смеси с UO_2CO_3 или о присутствии в неэкстрагированном остатке смешанного карбонатно- β -дикетонатного комплекса предположительного состава $[(\text{UO}_2)_2(\text{TФА})_2\text{CO}_3]$. Так как глубина деструкции зависит от количества воды в системе и температуры, далее для сравнения «растворимости» комплексов сопоставляли максимально достигнутые концентрации комплексов в одинаковых условиях (60 °С, 30 МПа, 20 мг комплекса по металлу, осушенный CO_2).

На основании полученных данных о влиянии CO_2 в присутствии воды на процессы комплексообразования были разработаны методики исследования процессов растворения и синтеза *in situ* комплексов радионуклидов и их экстракции в среду жидкого и СК CO_2 .

3. Экстракция актиноидов растворами комплексонов в диоксиде углерода

3.1. Классификация процессов экстракции металлов в среде CO_2

В НПО “Радиевый институт им. В. Г. Хлопина” была предложена следующая классификация процессов экстракции металлов растворами комплексонов в жидком и СК CO_2 (рис. 4) [29].

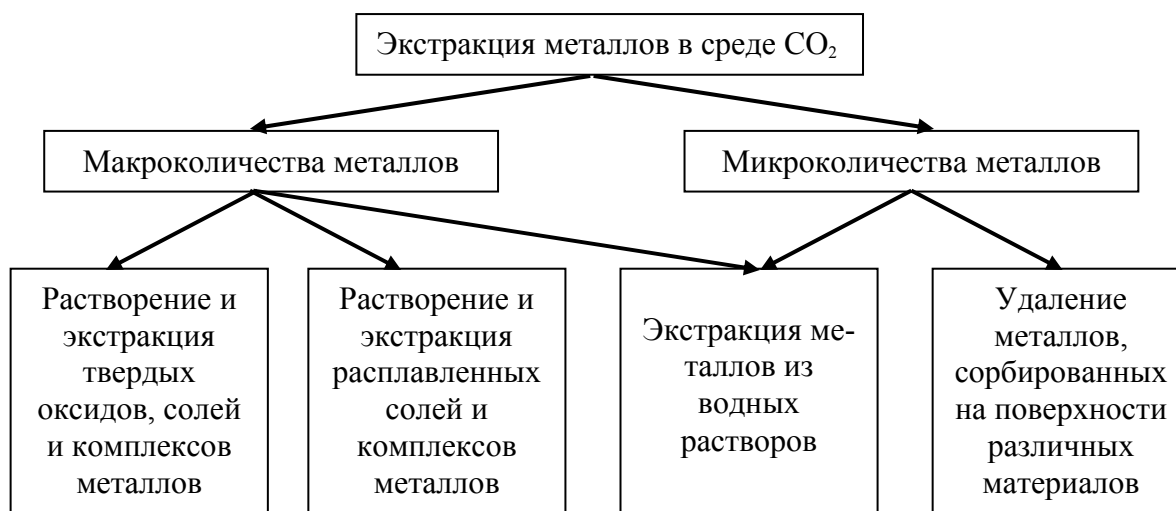


Рис. 4. Классификация процессов экстракции металлов в среде CO_2

Сопоставление процессов, протекающих в среде CO_2 и в среде органических растворителей, показало, что для них характерны следующие отличия:

- скорость диффузии в фазе органического растворителя и проникающая способность органических растворителей в десятки раз ниже, чем те же параметры сверхкритического CO_2 , и заметно ниже, чем жидкого CO_2 ;
- диоксид углерода может влиять на pH равновесной с ним водной фазы и приводить к образованию нерастворимых карбонатов металлов.

3.2. Экстракция урана и трансурановых элементов

Уже в первых экспериментах по экстракции уранилнитрата растворами β -дикетонатов была обнаружена деструкция комплекса в среде CO_2 , являющаяся прямым доказательством того, что CO_2 нельзя считать инертным разбавителем [27]. Тогда же было предложено использовать для оценки эффективности извлечения заранее синтезированного комплекса максимальную концентрацию различных комплексов, достигнутую в одинаковых условиях. Было установлено, что достигнутые концентрации U, Pu и Np в СК CO_2 возрастают в ряду комплексов со следующими лигандами: ацетилацетон (АА) \approx теноилтрифторацетон (ТТА) < дипивалоилметан (ДПМ) < трифторацетилацетон (ТФА) \approx гексафторацетилацетон (ГФА), а для Eu, меченного Am, в ряду АА \approx ДПМ < ТТА \approx ТФА \approx ГФА [27, 28]. Незначительные изменения последовательности при переходе от актиноидов к Eu могут быть объяснены образованием актиноидами(IV–VI) более прочных комплексов с β -дикетонами, по сравнению с Eu(III). Очевидно, что более прочные комплексы менее подвержены деструкции в СК CO_2 , поэтому более высокая растворимость комплексов ДПМ по сравнению с ТТА может быть объяснена большей гидрофобностью лиганда. Основные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1
Максимально достигнутые концентрации актиноидов в СК CO₂, ммоль/л
(30 МПа, 60 °С, 20 мг актиноида)

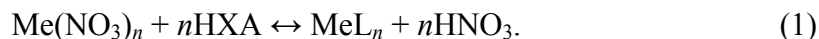
Элемент	Дополнительный лиганд	β-дикетон		
		ТГА	ТФА	ГФА
Уран	Вода	0,014±0,006*	0,2±0,1	7±4
	Пиридин	0,2±0,1	2±1	0,8±0,4
	ТБФ	2,0±0,8	4±1	4,2±0,6
Плутоний	Вода	0,019±0,003	1,5±0,5	2,2±0,6
	Пиридин	0,008±0,003	1,5±0,5	0,010±0,005
	ТБФ	0,23±0,06	0,09±0,06	0,6±0,1
Нептуний	Вода	0,04±0,01	3,0±1,0	5,0±3,0
	Пиридин	0,11±0,08	6,2±0,8	0,17±0,05
	ТБФ	0,13±0,09	4,0±1,0	4,0±1,0

* Здесь и далее во всех таблицах настоящей статьи приводятся средние значения и их СКО, вычисленные по результатам не менее, чем трех измерений.

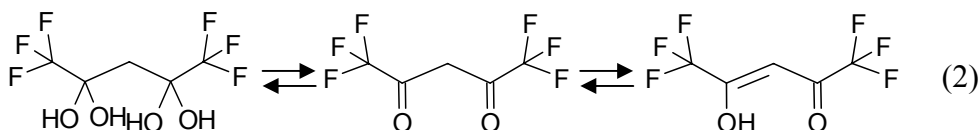
Для установления закономерностей образования и экстракции β-дикетонатов урана(VI) в сверхкритические флюиды было проведено сравнение извлечения предварительно синтезированных комплексов урана(VI) с ГФА, ДПМ и АА не только в СК CO₂, но и в СК фреоне-125 (CF₃CF₂H, T_{кр} = 67,7 °С, P_{кр} = 3,4 МПа). Было показано, что СК фреон-125, в отличие от СК CO₂, может экстрагировать комплексы U не только с ГФА, но и с АА и ДПМ. В одинаковых условиях (1 мг комплекса, 10 мкл H₂O, 20 мин), извлечение комплексов в СК CO₂ не превышает 9 %, а во фреон-125 для комплексов UO₂(AA)₂·Pu, UO₂(ДПМ)₂·Pu и UO₂(ГФА)₂·Pu извлечение составило, 31±18, 57±14 и 67±20 % соответственно [30]. В СК фреоне-125 не было обнаружено деструкции комплексов β-дикетонатов. Таким образом, было косвенно подтверждено предположение о влиянии CO₂ на процессы комплексообразования.

3.3. Комплексообразование в среде диоксида углерода и экстракция *in situ* синтезированных комплексов

Отказавшись от неверного тезиса об «инертности» CO₂ как разбавителя, легко заметить, что в присутствии воды в среде CO₂ всегда образуется угольная кислота. Более того, известно, что pH равновесной с СК CO₂ водной фазы примерно равен 2,8 [31]. Тогда понятно, что ГФА, наименее основный в ряду исследованных β-дикетонатов, является наиболее эффективным экстрагентом. Известно, что в отсутствие следов воды в СК CO₂ экстракции металлов β-дикетонами практически не наблюдается [4]. Очевидно, что вода принимает участие в процессе комплексообразования на границе раздела твердой и СК фаз и что в отсутствие воды процессы ионного обмена при образовании хелатного комплекса маловероятны. Отметим также, что при образовании комплекса β-дикетона (НХА) и металла из соли металла и сильной кислоты, например азотной, по реакции (1) происходит выделение свободной сильной кислоты, что также сказывается на полноте комплексообразования:



Очевидно, что введение растворимого в СК CO_2 основания, способного перевести выделяющуюся по реакции (1) кислоту в соль, должно вызвать рост эффективности комплексообразования. Таким нейтральным лигандом может быть, например, пиридин, введение которого должно привести как к связыванию кислоты, выделяющейся при комплексообразовании, так и к образованию смешанного, более растворимого, комплекса с β -дикетонами. С использованием пиридина установлено, что максимум экстракции приходится на молярное соотношение $[\text{ГФА}] : [\text{Py}]$ от 1 : 1,7 до 1 : 5. Необходимо отметить, что на степень извлечения влияют как молярное соотношение комплексона и модификатора, так и их концентрации, а также молярное соотношение U и комплексона. В отсутствие пиридина извлечение 95–99 % U из уранилнитрата наблюдается при молярном соотношении $[\text{U}] : [\text{ГФА}] = 1 : 500$, в то время как при введении в систему пиридина аналогичные результаты достигаются при соотношении $[\text{U}] : [\text{ГФА}] = 1 : 10$ [24]. Известно, что только енольная форма ГФА способна образовывать комплексы с металлами, поэтому растворы гидрата ГФА ($\text{ГФА} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в СК CO_2 не позволяют экстрагировать U из уранилнитрата [26]. Однако в присутствии пиридина извлечение U растворами гидрата ГФА в СК CO_2 достигает тех же значений, что и для раствора негидратированного ГФА. Это, вероятно, связано со сдвигом равновесия в присутствии пиридина в сторону образования енольной формы, которая и образует комплексы с металлами:



Дальнейшие исследования показали (табл. 2), что введение в растворы β -дикетонов в СК CO_2 практически всех исследованных аминов приводит к заметному росту извлечения U , что объясняется в первую очередь нейтрализацией азотной кислоты, высвобождающейся при комплексообразовании из уранилнитрата. Величина извлечения U в присутствии модификаторов зависит не только от основности модификатора, но и от растворимости комплекса в СК CO_2 . Отсутствие экстракции U при добавлении триэтиламина неудивительно, так как и в водно-спиртовых растворах не удается получить комплекс $\text{UO}_2(\text{ГФА})_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$. Таким образом, удалось установить, что введение в СК CO_2 азотсодержащих соединений с pK_a от 3 до 6 значительно, в 3–5 раз, увеличивает эффективность извлечения U из уранилнитрата. Полученные данные подтверждают роль пиридина как акцептора протона, хотя влияние аминов и не ограничивается только связыванием протона.

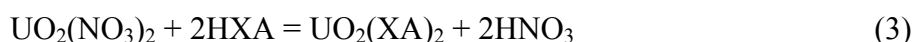
Известно, что введение ТБФ, так же как и аминов, приводит к росту извлечения U [2], что связано с ростом прочности комплекса, хотя механизм упрочнения, вероятно, различный. Можно предположить, что ТБФ образует аддукт с β -дикетонатным комплексом уранила и комплекс с уранилнитратом, как и в случае жидкостной экстракции. Для получения представления о механизмах комплексообразования и экстракции в СК CO_2 были выполнены эксперименты по синтезу комплексов U с β -дикетонами *in situ* и экстракции полученных комплексов (табл. 3) в условиях, аналогичных исследованиям растворимости готовых комплексов (табл. 1).

Таблица 2

Экстракция U из уранилнитрата растворами ГФА
в СК CO₂ в присутствии воды и различных модификаторов
(10 мкл ГФА и 10 мкл воды; [ГФА] : [Мод] = 1 : 1,7; 30 МПа; 60 °С)

Модификатор	pK _a	Уран в экстракте, %
Диметилформамид	0,5	33±5
Метилловый эфир 2-пиридинкарбоновой кислоты	2,21	48±1
N-(4-Нитрофенил)пиперидин NO ₂ C ₆ H ₅ NC ₅ H ₁₀	2,8	40±9
Метилловый эфир 3-пиридинкарбоновой кислоты	3,09	116±2
N-Фенилпиперидин C ₆ H ₅ NC ₅ H ₁₀	5,12	43±13
Диметиланилин	5,15	35±6
Пиридин	5,23	66±22
2,6-Диметилпиридин	5,62	88±4
2-Метилпиридин	5,67	91±3
Триэтиламин	10,9	< 0,5
Без модификатора	–	10±5

При синтезе *in situ* комплексов актиноидов с β-дикетонами и ТБФ мольное соотношение [U] : [ТБФ] составляло 1 : 1, что соответствует их соотношению в молекуле экстрагируемого комплекса UO₂(ХА)₂·ТБФ, где ХА – β-дикетон. Эксперименты по синтезу *in situ* аддуктов комплексов с пиридином были выполнены при мольном соотношении [U] : [Py] = 1 : 1 и 1 : 3. Мольное соотношение [U] : [Py] = 1 : 1, как и в случае комплексов UO₂(ХА)₂·ТБФ, соответствует соотношению U и нейтрального лиганда в молекуле экстрагируемого комплекса UO₂(ХА)₂·Py. Необходимо учесть, что при образовании комплекса по реакции (3) выделяются две молекулы HNO₃ на одну молекулу U. Для связывания кислоты в соль необходимо введение двух молей пиридина дополнительно. Данные условия соответствуют мольному соотношению [U] : [Py] = 1 : 3.



Проведенные эксперименты показали, что «растворимость» и, следовательно, извлечение комплексов, синтезированных *in situ*, значительно меньше, чем готовых комплексов. Причем для комплекса UO₂(ГФА)₂·H₂O наблюдается максимальная «растворимость» (5–7 мг U на мл СК CO₂), а «растворимость» аналогичных аддуктов, синтезированных *in situ*, составляет только 0,005–0,02 мг урана на мл СК CO₂. Аналогичные результаты были получены при исследовании комплекса UO₂(ДПМ)₂·H₂O. Таким образом, было установлено, что на эффективность экстракции солей U влияет не только растворимость комплекса, но и процесс комплексообразования *in situ* [27, 28]. Для подтверждения химизма экстракции растворами β-дикетонов в СК CO₂ была исследована экстракция уранилкарбоната (рис. 5). Различия в эффективности экстракции уранилнитрата и уранилкарбоната связаны с механизмом образования комплексов и выделяющимися при этом конечными продуктами реакции. Так, при образовании комплекса β-дикетона с уранилом из уранилнитрата в качестве одного из конечных продуктов выделяется азотная кислота, препятствующая полноте комплексообразования. Следовательно, для связывания большей части металла в комплекс необходимо сместить установившееся равновесие.

Таблица 3

Экстракция уранилнитрата растворами β -дикетонов в СК CO_2 в присутствии ТБФ или пиридина (0,125 ммоль $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, 30 МПа, 60 °С, $\text{UO}_2(\text{XA})_2 \cdot \text{L}'$, где $\text{L}' = \text{H}_2\text{O}$, или Py, или ТБФ)

[НХА]/[U]	[ТБФ]/[U]	[Py]/[U]	Концентрация U, мг/мл	
			Синтез <i>in situ</i>	Готовый комплекс
НХА = ГФА				
2	0	0	0,005±0,003	0,2±0.1
2	1	0	0,8±0,2	4±1
2	0	1	0,05±0,02	2±1
2	0	3	0,4±0,2	–
НХА = ГФА				
2	0	0	0,02±0,01	7±4
2	1	0	0,6±0,3	4,2±0.6
2	0	1	0,2±0,1	0,8±0.4
2	0	3	0,4±0,2	–

Одним из возможных вариантов является введение в систему избытка β -дикетона. Необходимо отметить, что этот прием тем более эффективен, чем более кислый β -дикетон используется для экстракции. В случае экстракции U из уранилкарбоната при реакции комплексообразования (4) выделяется H_2CO_3 , которая в данной системе всегда присутствует в значительных концентрациях (5):

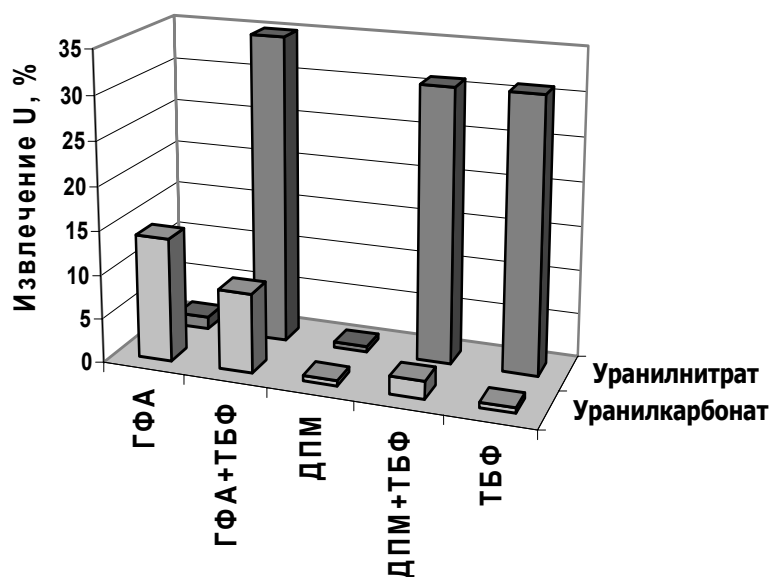
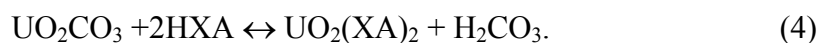


Рис. 5. Экстракция уранилкарбоната и нитрата растворами β -дикетонов в СК CO_2 , в присутствии ТБФ (0,125 ммоль UO_2CO_3 , 300 МПа, 60 °С)

При этом угольная кислота способна подавить диссоциацию алифатических β -дикетонов (АА, ДПМ), но не подавляет диссоциацию более кислых фторсодержащих β -дикетонов, таких как ТФА и ГФА, поэтому растворы фторсодержащих β -дикетонов в СК CO_2 позволяют экстрагировать уран из уранилкарбоната. Введение дополнительного нейтрального лиганда позволяет повысить эффективность экстракции. При этом эффективность экстракции возрастает не за счет роста растворимости координационно-насыщенных аддуктов уранил – β -дикетон – нейтральный лиганд, а за счет участия нейтрального лиганда в процессах комплексообразования. Так, например, растворы ТБФ в СК CO_2 экстрагируют уранилнитрат и в отсутствие β -дикетона, что хорошо согласуется с данными о жидкостной экстракции уранилнитрата [32]. Незначительные отличия в эффективности экстракции U из уранилнитрата растворами ТБФ и различных β -дикетонов в СК CO_2 свидетельствуют о том, что в данной смеси ТБФ является основным экстрагентом, который образует растворяющийся в СК CO_2 комплекс с уранилнитратом, а β -дикетон является гидрофобным противоионом. Это предположение подтверждается слабовыраженным синергетным эффектом при экстракции U из уранилкарбоната (рис. 5). В данной системе концентрацию H_2CO_3 можно считать постоянной (5) и ДПМ недиссоциированным, а ТБФ не образует комплексов с уранилкарбонатом, поэтому введение пиридина практически не сказывается на эффективности экстракции урана. Аналогичные закономерности наблюдаются при экстракции U из его оксидов (табл. 4), так как в данном случае побочным продуктом комплексообразования является вода и, следовательно, упомянутая выше угольная кислота (5), (6):

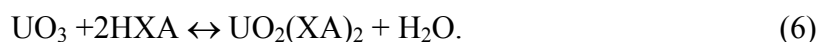


Таблица 4

Экстракция оксидов U и Eu (Am) растворами ГФА в СК CO_2 в присутствии ТБФ или пиридина (0,125 ммоль оксида, 30 МПа, 60 °С)

Количество комплексона, М			Извлечение элемента, %			
ГФА	ТБФ	Pu	Eu(Am) ₂ O ₃	UO ₃	U ₃ O ₈	UO ₂
В присутствии 0,825 ммоль воды						
0	0,375	0	~ 0,1	~ 0,1	~ 0,1	~ 0,1
0,375	0	0	61±6	26±8	< 0,1	< 0,1
0,625	0	1,25	12±6	< 0,1	< 0,1	< 0,1
0,625	0,375	0	48±3	35±5	17±3	1,0±9
В отсутствие воды						
0,375	0	0	1,2±0,1	1,5±0,5	1±0,5	~ 0,2

При извлечении урана из его оксидов эффективность экстракции также, в основном, зависит от основности β -дикетона, и только фторсодержащие β -дикетоны позволяют эффективно экстрагировать U из его оксидов. Эксперименты с нитратами трансурановых элементов показали, что нитраты Pu, Np и Am, как и уранилнитрат, могут быть экстрагированы растворами ТБФ в СК CO_2 и в отсутствие β -дикетонов.

Однако эффективность экстракции Pu и Np чистым ТБФ в 2–3 раза, а Am в 3–5 раз ниже, чем эффективность экстракции U. Как и в случае с уранилнитратом, растворы β-дикетонов в СК CO₂ даже в отсутствие ТБФ или пиридина эффективно экстрагируют Pu из его нитрата, но извлечение нитратов Np и Am крайне невелико (табл. 5 и 6). При экстракции нитратов Pu и Np в среду СК CO₂, как и в случае жидкостной экстракции, для смесей ТБФ с ТФА или ГФА наблюдается синергизм, причем эффективность экстракции смесями ТБФ–ГФА или ТБФ–ТФА практически одинакова, хотя растворимость заранее приготовленных смешанных комплексов актиноидов с ТБФ и ТФА существенно выше, чем растворимость комплексов актиноидов с ТБФ и ГФА. Отсутствие различий в экстракционных свойствах смесей ТБФ с различными дикетонами подтверждает предположение о том, что в данном случае основным комплексообразователем является ТБФ, а β-дикетон выступает в качестве гидрофобного противоиона. В случае экстракции нитрата Am также наблюдается синергизм для растворов ТБФ и β-дикетонов, однако величина этого эффекта существенно ниже, чем при экстракции U, Pu и Np. Это связано с тем, что ТБФ в данных условиях не является эффективным экстрагентом для трехвалентных элементов.

Таблица 5

Экстракция нитратов Pu(IV) и Np(IV) растворами β-дикетонов (НХА) в СК CO₂ в присутствии ТБФ или пиридина (0,125 ммоль An(NO₃)₄·2H₂O, 30 МПа, 60 °С, Np(XA)₄·L', где L' = H₂O, или Py, или ТБФ)

[НХА]:[An]	[ТБФ]/[An]	[Py]/ [An]	Извлечение, %	
			Np	Pu
В отсутствие β-дикетона				
0	3	0	24±3	20±1
НХА = ТФА				
4	0	0	8±2	2±1
4	0	5	20±2	8±2
6	0	10	28±7	13±6
4	1	0	47±7	17±5
10	4	0	57±8	46±7
НХА = ГФА				
4	0	0	16±5	3±2
4	0	5	22±9	7±3
6	0	10	59±4	10±6

Таблица 6

Экстракция нитрата $\text{Eu}(\text{Am})$ (III) растворами β -дикетоннов (НХА) в СК CO_2 в присутствии ТБФ или пиридина (0,125 ммоль $\text{Eu}(\text{Am})(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 30 МПа, 60 °С, $\text{Eu}(\text{ХА})_3 \cdot 2\text{L}'$, где $\text{L}' = \text{H}_2\text{O}$, или пиридин, или ТБФ)

[β -дикетон]/[Eu]	[ТБФ]/[Eu]	[Py]/[Eu]	Извлечение, %
НХА = ТФА			
3	0	0	4±1
3	5	0	10±3
3	0	3	0,2±0,1
3	0	5	2±1
НХА = ГФА			
3	0	0	0,1±0,1
6	0	0	0,5±0,2
3	0	5	14±1
5	0	10	34±9
3	2	0	8±3
3	5	0	6±3
5	3	0	14±5

Необходимо отметить, что влияние добавок ТБФ на экстракцию нитратов Pu и Np заметно сильнее по сравнению с влиянием добавок пиридина. Однако при экстракции нитратов Eu и Am растворами β -дикетоннов в СК CO_2 влияние пиридина выражено гораздо сильнее. Усиление влияния пиридина связано с тем, что комплексы β -дикетоннов с четырехвалентными металлами значительно более прочные, чем с трехвалентными. Так, например, если ГФА в отсутствие пиридина и ТБФ позволяет эффективно экстрагировать нитрат Pu, то нитрат Am не может быть эффективно экстрагирован без добавки в систему пиридина или ТБФ. Полученные данные показали, что при экстракции нитратов Eu и Am предпочтительно использование смеси ГФА или ТФА и пиридина, а в случае экстракции нитратов Pu и Np эффективнее использовать смеси β -дикетоннов и ТБФ.

Проводя сравнение данных об экстракции заранее приготовленных комплексов актиноидов с β -дикетонами и комплексов, синтезированных *in situ*, можно сделать следующие выводы:

- данные о растворимости в СК CO_2 заранее синтезированных комплексов не могут быть использованы для оценки эффективности экстракции *in situ* синтезированных комплексов;

- растворы ТБФ в СК CO₂ способны эффективно экстрагировать нитраты U, Np, и Pu, но не обеспечивают эффективной экстракции Am;
- при СФЭ нитратов актиноидов смесями ТБФ – β-дикетон наблюдается синергизм, так же, как в случае жидкостной экстракции;
- введение аминов с pK_a 3–6 в растворы β-дикетонов в СК CO₂ позволяет эффективно экстрагировать нитраты, оксиды и карбонаты U, Pu, Np и Am.

Представленные в табл. 4 данные показывают, что растворы гексафтороацетилацетона в СК CO₂ способны эффективно растворять и экстрагировать весовые количества оксидов РЗЭ и триоксид урана. U₃O₈ растворяется в аналогичных условиях менее эффективно, UO₂ практически не растворяется в СК CO₂. Однако необходимо отметить, что следовые количества оксидов актиноидов могут быть эффективно извлечены растворами ГФА, пиридина и воды в СК CO₂ (табл. 7).

Таблица 7

СФЭ актиноидов из следовых количеств их оксидов и нитратов растворами ГФА, Pu и H₂O в СК CO₂ (30 мкл ГФА, 30 мкл Pu и 10 мкл H₂O, 30 МПа, 60 °С)

Соединение	Извлечение, %				
	U	Th	Np	Pu	Am
Нитрат	99,1±0,6	98,7±0,3	98,7±0,3	97±1	99,5±0,2
Оксид	89±4	81±9	84±3	76±16	88±2

Наличие или отсутствие воды в данном случае не оказывает существенного влияния на экстракцию U, так как вода выделяется в реакции комплексообразования (6). Проведенные дополнительные исследования показали, что в среде СК CO₂ при давлении 30 МПа и температуре 80 °С в течение 4–6 ч (по данным рентгенофазового и термографического анализов) UO₃ полностью переходит в безводный UO₂CO₃. Вероятно, в среде СК CO₂ происходит взаимодействие ГФА не только с UO₃, но и с уранилкарбонатом.

3.4. Экстракция актиноидов растворами нейтральных фосфорорганических соединений

Экстракция актиноидов растворами ТБФ подробно описана выше, а в табл. 8 приведены данные об экстракции нитратов европия и уранила другими нейтральными фосфорорганическими соединениями (НФОС) [7]. Значимое извлечение U было получено при использовании НФОС I – VIII, вероятно, из-за высокой растворимости этих соединений в СК CO₂. Большинство из этих НФОС содержит один или более изоалкильных и один или более фторалкильных радикалов, и, следовательно, эти НФОС более растворимы в СК CO₂, чем фенил- и алкилсодержащие. Высокая растворимость бутил(3,3,4,4-тетрафтор-2-метил-бут-2-ил)метил-фосфоната (фторфосфонат I) и триизоамилфосфата (фосфат II, ТиАФ) и высокая устойчивость их комплексов с U позволяет извлекать 80–90 % U СК CO₂, содержащим воду, фторфосфонат I или ТиАФ.

Таблица 8

СФЭ урана и европия из их нитратов СК CO₂, содержащим НФОС
(2 мкмоль U или Eu, 10 мкл H₂O, 30 МПа, 80 °С)

№	Соединение	Извлечение, %	
		U	Eu
I	Бутил(3,3,4,4-тетрафтор-2-метил-бут-2-ил)метилфосфонат	88±2	90±14
II	Триизоамилфосфат	70±4	–
III	Дибутил(3,3,4,4-тетрафтор-2-метил-бут-2-ил)фосфат	74±7	71±22
IV	Дибутил(1-фенилтрифторметил)фосфат	70±8	–
V	Изобутил(тетрафторпропил)фенилфосфонат	69±20	–
VI	Дибутил(тетрафторпропил)фосфат	69±6	–
VII	Бутил(тетрафторпропил)фенилфосфонат	65±5	43±11
VIII	Трибутилфосфат	62±15	37±9
IX	Дибутил(3-трифторметил-3-амил)фосфат	55±12	–

3.5. Экстракция актиноидов различными кислотами

Исследования СФЭ актиноидов растворами в CO₂ фосфорсодержащих кислот показали, что существенное (более 10 %) извлечение микроколичеств воздушно-сухого уранилнитрата (2 мкмоль) может быть достигнуто растворами Д2ЭГФК, диоктафторамилфосфорной (ДОФАФК) и перфторэнантовой (ПФЭК) кислот в среде CO₂. Аналогичные данные были получены при экстракции микроколичеств Pu и Np. Было показано, что введение пиридина существенно влияет только на извлечение металлов растворами в CO₂ фторкарбонных кислот. Это объясняется, с одной стороны, низкой растворимостью комплексов актиноидов с карбоновыми кислотами, а с другой – высокой экстракционной способностью фосфорорганических кислот в данных условиях. Очевидно, что для экстракции U и Pu растворами Д2ЭГФК pH ~ 2,8 является благоприятным для экстракции по катионообменному механизму, а выделяющаяся азотная кислота до 1 моль/л незначительно подавляет экстракцию по катионообменному механизму (коэффициенты распределения снижаются в 2–5 раз), а при кислотности более 4 моль/л способствует экстракции по сольватному механизму. Как и в случае экстракции U растворами β-дикетонов в СК CO₂, при переходе от микрограммовых количеств актиноидов к следовым увеличивается степень извлечения урана растворами кислот в СК CO₂ (рис. 6) [25, 29]. Аналогичный эффект наблюдался и при экстракции следовых количеств Pu и Np.

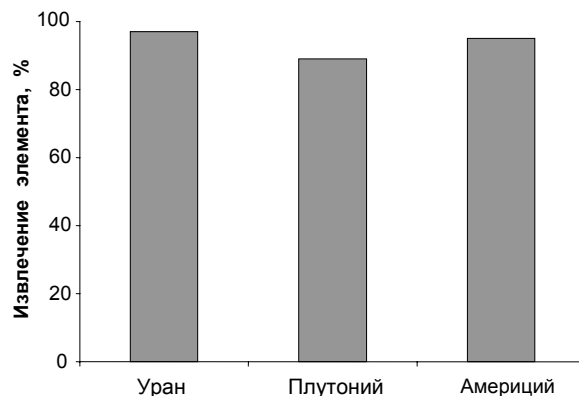


Рис. 6. Экстракция следовых количеств нитратов An растворами Д2ЭГФК в СК CO_2 (0,2 ммоль H_2O , 30 мкмоль Д2ЭГФК, 30 МПа, 80 °С)

При экстракции U из оксидов растворами фторкарбоновых кислот, так же как и в случае с β -дикетонами, в среде CO_2 в присутствии следов воды какой-либо заметной экстракции урана из UO_2 или U_3O_8 обнаружено не было. Было показано, что в среде СК и жидкого CO_2 в присутствии следов воды UO_3 превращается в карбонат уранила, который реагирует и со слабыми кислотами. Поэтому заметных различий между экстракцией U из UO_3 и уранилкарбоната обнаружено не было (рис. 7). Таким образом, основные закономерности экстракции кислотами в среде СК CO_2 совпадают с закономерностями жидкостной экстракции.

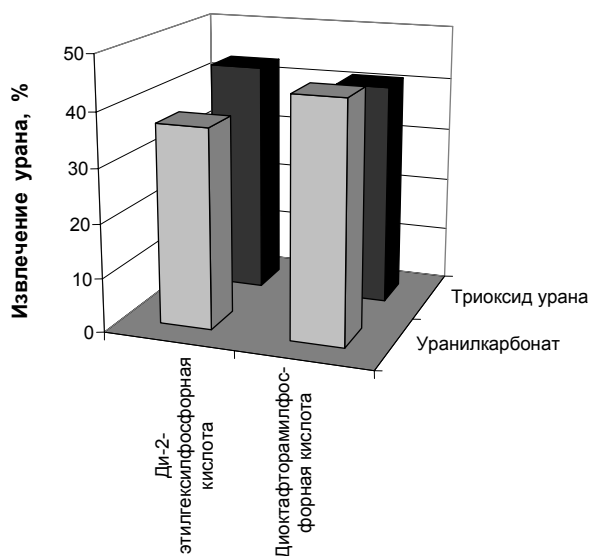


Рис. 7. Экстракция U растворами фосфорорганических кислот в CO_2 (2,1 мкмоль U, 0,2 ммоль H_2O , 30 мкмоль Д2ЭГФК, 30 МПа, 80 °С, 20 мин)

3.6. Экстракция актиноидов растворами комплексонов в жидком CO_2

Жидкий CO_2 отличается от СК CO_2 меньшими коэффициентами диффузии, большей вязкостью и несколько большей плотностью. Очевидно, что эти отличия влияют на проникающую способность растворов в CO_2 и кинетические характеристики процессов. Также очевидно, что существенных отличий в механизмах процессов в

СК и жидком CO_2 не существует. Интерес к жидкому CO_2 связан, в первую очередь, с возможностью снижения рабочего давления до 5–7 МПа и с возможностью организации циркуляции в системе без насоса [33]. Отсутствие насоса и снижение рабочего давления позволяет существенно (в 5–20) раз сократить затраты на изготовление установок. Однако при использовании жидкого CO_2 время статической экстракции должно быть увеличено до 40 мин, что вдвое превышает время, необходимое для достижения равновесия в СК CO_2 (табл. 9).

Таблица 9

Влияние давления на экстракцию Am растворами ГФА в CO_2 (25 °С, 40 мин)

Соединение	Извлечение ^{241}Am в зависимости от давления, %		
	5 МПа	6 МПа	7 МПа
10 мкл ГФА, 10 мкл H_2O , 10 мкл Pu			
Нитрат	< 5	89±10	97±1
Оксид	< 5	71±7	90±5
10 мкл ГФА, 10 мкл H_2O , 10 мкл ТБФ			
Нитрат	< 5	92±1	94±4
Оксид	< 5	92±6	94±2

Было показано, что при использовании жидкого диоксида углерода необходимо учитывать присутствие в экстракционной ячейке двух фаз – газовой и жидкой. Соотношение объемов жидкой и газовой фаз зависит от температуры и давления в системе. При температуре 25 °С и давлении 5 МПа большая часть CO_2 находится в газообразном состоянии. Так как комплексы Am практически нерастворимы в газообразном CO_2 , не наблюдается и удаления Am из систем в данных условиях. С ростом давления при постоянной температуре в ячейке увеличивается объем фазы жидкого CO_2 , в которой растворяется комплексон, и, соответственно, увеличивается и извлечение Am (табл. 9). В диапазоне давлений 6–7 МПа экстракция Am и Pu происходит достаточно эффективно, а степень извлечения практически не изменяется, что связано с незначительным изменением плотности жидкого CO_2 в данном диапазоне давлений (табл. 10) [34].

Таблица 10

Экстракция Pu и Am растворами комплексонов в жидком и СК CO_2

Количество комплексона, мкл				Извлечение элемента, %	
Вода	Пиридин	ТФА	Д2ЭГФК	Am	Pu
Жидкий CO_2 (7 МПа, 25 °С)					
10	10	10	0	45±8	44±14
10	10	30	0	69±4	90±6
10	0	0	30	76±12	71±13
Сверхкритический CO_2 (30 МПа, 60 °С)					
10	10	10	0	55±10	60±15
10	10	30	0	85±6	92±4
10	0	0	30	82±11	78±14

Таким образом, проведенное сравнение показало, что:

- для достижения равновесия в жидком CO_2 требуется как минимум вдвое большее время статической экстракции;
- при экстракции следовых количеств металлов растворами комплексонов в жидком и СК CO_2 различия практически отсутствуют.

4. Растворение и экстракция макроколичеств оксидов актиноидов

В НПО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» были исследованы процессы растворения макроколичеств оксидов актиноидов в СК и жидком CO_2 , содержащем смесь ТБФ и ГФА или комплекс ТБФ с HNO_3 (табл. 11). Исследования процессов растворения оксидов актиноидов с использованием комплекса ТБФ– HNO_3 в СК CO_2 были выполнены совместно с ГЕОХИ РАН [35], а процессов растворения в растворах комплексонов в жидком CO_2 – совместно с ФГУП ГХК [36]. Было установлено, что растворы в жидком и СК CO_2 смеси ТБФ – ГФА способны растворять только UO_3 , а растворы аддукта ТБФ– HNO_3 позволяют растворять оксиды U, но не позволяют – оксиды Pu и Np. Однако в реальном ОЯТ актиноиды и ПД находятся не в виде смеси оксидов, а в виде твердого раствора в оксидах урана (UO_2 , U_3O_8 или UO_3). Проведенные с использованием имитаторов ОЯТ исследования показали, что при невысоком содержании Pu и Np в имитаторе наблюдается значительная соэкстракция Pu и Np с U не только при растворении в среде CO_2 в присутствии аддукта ТБФ– HNO_3 , но и в присутствии смеси ТБФ–ГФА (рис. 8).

Таблица 11

Извлечение актиноидов из их индивидуальных оксидов растворами комплексонов в жидком и сверхкритическом CO_2

Оксид	10 %об. ТБФ – HNO_3 , [Me] : [экстрагент] = 1: 2		10 %об. ГФА – ТБФ [Me] : [экстрагент] = 1: 2	
	25 МПа, 60 °С	7 МПа, 25 °С	25 МПа, 60 °С	7 МПа, 25 °С
PuO_2 (20 мг)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
PuNpO_x (20 мг)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
UO_2 (200 мг)	69±11	63±8	< 0,1	< 0,1
U_3O_8 (200 мг)	56±9	49±4	< 0,1	< 0,1
UO_3 (200 мг)	44±6	31±5	48±8	27±6

Было обнаружено, что если в среде СК CO_2 извлечение Pu и Np составляет 92–95 % (за 3 операции), то в среде жидкого CO_2 удается извлечь только 70–80 % Pu и Np. То есть процессы растворения в среде жидкого CO_2 протекают менее эффективно, чем в СК CO_2 . Это может быть связано с диффузией образовавшегося комплекса от поверхности оксида в фазу CO_2 . Так как коэффициенты диффузии в СК CO_2 существенно выше, чем в жидком, процессы в последнем протекают медленнее. В аналогичных условиях были выполнены эксперименты по растворению имитатора ОЯТ МОХ БН с высоким содержанием Pu. На примере данного имитатора было исследовано влияние воды на эффективность процессов растворения и экстракции. Проведенные эксперименты показали, что, как и в случае экстракции микроколичеств актиноидов, в отсутствие воды растворение проходит менее эффективно, чем в ее присутствии. Разумеется, при растворении оксидов кислыми экстрагентами вода образуется в результате химической реакции, однако ее недостаточно для эффективного протекания процессов. Таким образом, данная система непригодна для

переработки ОЯТ МОХ БН и может рассматриваться только для переработки ОЯТ ВВЭР, так как растворяющая способность ГФА недостаточна для эффективного растворения твердых растворов оксидов актиноидов с высоким содержанием плутония.

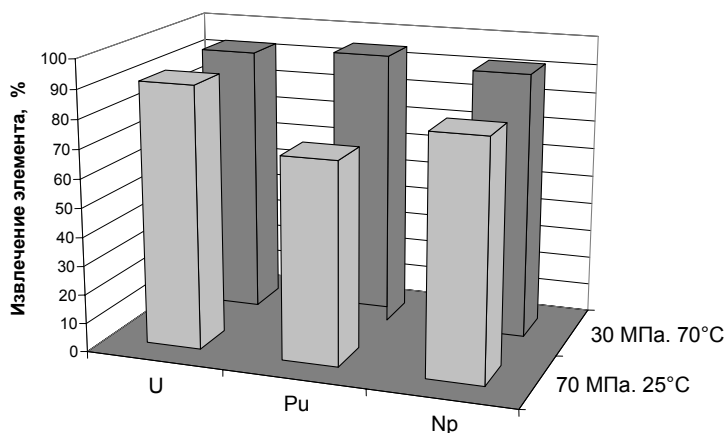


Рис. 8. Растворение и экстракция полностью окисленного имитатора ОЯТ ВВЭР в среде CO_2 , содержащего ГФА, ТБФ и воду (200–500 мг имитатора ОЯТ, 10 мкл H_2O , $[\text{U}] : \text{ГФА} : [\text{ТБФ}] = 1 : 2 : 1$, три последовательные операции)

На рис. 9 приведены данные о растворении имитатора ОЯТ ВВЭР в жидком CO_2 , содержащем ТБФ и азотную кислоту, имитаторов ОЯТ ВВЭР, как неокисленных (UO_2), так и частично окисленных в токе воздуха (U_3O_8) и полностью окисленных в токе диоксида азота (UO_3). Полученные данные показали, что растворы комплекса ТБФ – HNO_3 в жидком CO_2 эффективно растворяют имитатор ОЯТ ВВЭР и извлекают актиноиды. Существенных различий в экстракции U и Pu из неокисленного и окисленных имитаторов ОЯТ не наблюдается. Предварительное окисление ОЯТ ВВЭР позволяет существенно упростить обращение с рециклируемым CO_2 за счет предварительного удаления летучих продуктов деления

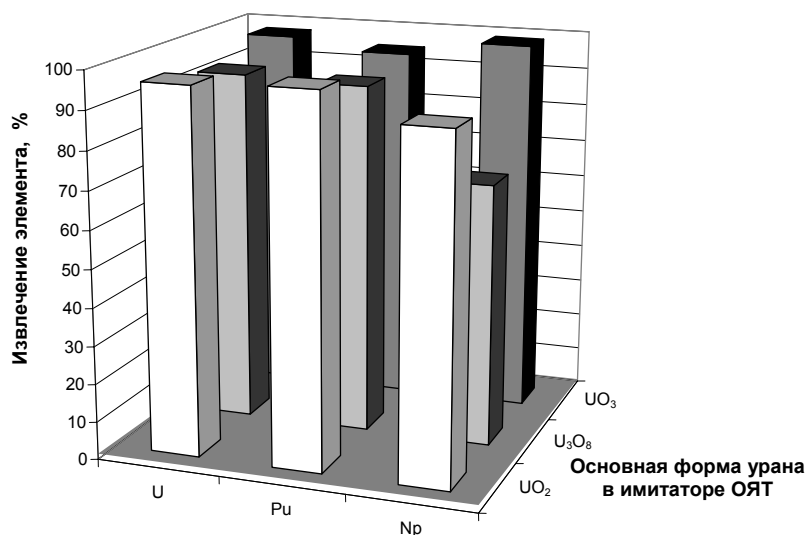


Рис. 9. Растворение неокисленного, частично и полностью окисленных имитаторов ОЯТ ВВЭР и экстракция актиноидов в жидкий CO_2 (200 мг ОЯТ, 0,5 мл ТБФ – HNO_3 , $[\text{U}] : [\text{ТБФ}] = 1 : 2$, 7 МПа, 25 °С, три последовательные операции)

Необходимо отметить, что растворение полностью окисленного имитатора ОЯТ ВВЭР протекает эффективнее, чем неокисленного. Так, за три операции растворения полностью окисленного имитатора ОЯТ ВВЭР остаток после растворения содержал 1 % U, 2 % Pu и менее 1 % Np, тогда как остаток от растворения неокисленного имитатора ОЯТ ВВЭР содержал 3 % U, 2 % Pu и 8 % Np.

Проведенные исследования показали, что основные закономерности извлечения микроколичеств актиноидов в растворы комплексонов в CO_2 наблюдаются и в случае растворения и экстракции макроколичеств актиноидов. Так, в системе обязательно должна присутствовать вода; увеличение плотности CO_2 приводит к увеличению растворимости органических соединений и комплексов металлов; не изменяются и закономерности протекания химических реакций. Но существуют и некоторые отличия. Так, например, процессы растворения протекают эффективнее в СК CO_2 , чем в жидком. Это, вероятно, объясняется высокими, по сравнению с жидким CO_2 , коэффициентами диффузии, так как при экстракции макроколичеств образованный комплекс должен продиффундировать от твердого оксида в объем CO_2 , а реагент – из объема CO_2 к поверхности оксида.

5. Роль воды в процессах, протекающих в среде диоксида углерода

Присутствие воды является важным фактором экстракции металлов в среду СК [37] и жидкого CO_2 [34]. Известно, что в отсутствие воды процессы экстракции металлов не протекают вообще. В выполненных нами исследованиях показано, что повышение количества добавленной воды до определенного предела ведет к росту извлечения актиноидов как в СК, так и в жидком CO_2 (табл. 12). Дальнейший рост количества добавленной воды практически не сказывается на эффективности экстракции.

Таблица 12

Влияние воды на эффективность экстракции нитрата ^{241}Am растворами ГФА – ТБФ или ГФА – пиридин в жидком CO_2 (10 мкл ГФА, 7 МПа, 25 °С)

Комплексон	Извлечение ^{241}Am , %			
	Без воды	5 мкл H_2O	10 мкл H_2O	30 мкл H_2O
Пиридин, 10 мкл	11±3	79±1	77±1	82±3
ТБФ, 10 мкл	21±10	76±3	80±4	77±2

Наличие порогового значения концентрации воды для эффективного удаления радионуклидов и характер ее влияния на эффективность извлечения позволяют предположить два наиболее вероятных механизма влияния воды:

- вода необходима для обеспечения диссоциации β -дикетона и соли металла;
- вода образует в СК CO_2 устойчивые мицеллы (коллоидный раствор), и комплексы металлов экстрагируются в СК CO_2 именно в виде мицелл.

Оба механизма находят косвенное подтверждение в экспериментах. Во-первых, протекание реакций диссоциации β -дикетонов, реакций кето-енольного равновесия и реакций образования комплексов металл – β -дикетон возможно только в CO_2 , содержащем воду, так как диэлектрическая проницаемость CO_2 недостаточна для диссоциации β -дикетонов. Отметим, что собственная фаза воды в данном случае отсутствует, а электрохимические реакции, например перенос меди на железо, имеют место [38]. Эти факты легко объясняются предположением о присут-

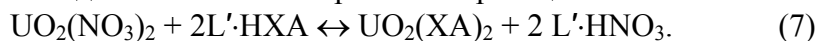
ствии микромицелл в системе. Имеющиеся в литературе данные о состоянии воды в СК CO_2 получены в условиях, довольно далеких от экстракции металлов растворами комплексонов в CO_2 , однако подтверждают саму возможность образования микромицелл в этих системах. Это же предположение позволяет легко объяснить полученные данные о равноэффективной экстракции Cs и Sr растворами в CO_2 как краун-эфиров, так и полиэтиленгликолей в присутствии фторкарбонновых кислот.

6. Некоторые закономерности экстракции металлов растворами комплексонов в сжиженных газах и сверхкритических флюидах

Известно, что соли и оксиды металлов практически нерастворимы в СК средах, в то время как комплексы металлов с гидрофобными комплексонами, как правило, хорошо растворимы в них. В данной работе под экстракцией металла из его оксида или соли раствором комплексона, например β -дикетона, в СК CO_2 подразумевается:

- реакция комплексообразования между металлом и β -дикетоном на границе раздела твердой фазы и сверхкритического флюида;
- растворение извлекаемого β -дикетонатного комплекса в СК CO_2 .

Следовательно, говоря о равновесии при СФЭ катионов металлов, необходимо учитывать не только гидрофобность комплекса, но и особенности процессов комплексообразования в среде CO_2 . Такой подход впервые применен к описанию СФЭ металлов. Было показано, что CO_2 не является инертным разбавителем и что в присутствии воды необходимо учитывать образование угольной кислоты, принимающей участие в реакциях в среде жидкого и СК CO_2 . С использованием данного подхода и протолитических представлений Бренстеда для экстракции металлов β -дикетонами (НХА) было предложено вводить в систему амины (L'). Суммарно взаимодействия в данной системе выражаются реакцией



Введение аминов с pK_a 3–6 в СК CO_2 , содержащий воду и β -дикетон, приводит к росту извлечения металлов за счет:

- связывания выделяющейся по реакции комплексообразования азотной или другой сильной кислоты и смещения равновесия в сторону образования комплекса;
- образования “тесных ионных пар”, способствующих протеканию электрохимических реакций, в том числе электрохимической диссоциации и ионного обмена;
- образования смешанных мономерных комплексов с нейтральным лигандом, лучше растворимых в СК CO_2 .

Данный подход был развит в работах К. Пака (Университет Кюнг-Хе, Корея). К. Пак с сотрудниками предложили использовать для экстракции урана сложные хелаты, содержащие в своем составе и аминогруппу с pK_a 3–6 [15]. Для объяснения влияния ТБФ на экстракцию металлов β -дикетонами в СК CO_2 нами и Н. Смартом (BNFL, Великобритания) было предложено использовать кислотно-основное равновесие между кислотами и основаниями Льюиса [26]. Кроме того, ТБФ способен экстрагировать нитраты актиноидов за счет образования комплексов по сольватному механизму. Однако эффективность экстракции нитратов актиноидов растворами ТБФ в СК CO_2 в отсутствие β -дикетонов несколько ниже, в особенности при экстракции трехвалентных ТПЭ, а экстракция U из его карбонатов или оксидов в данном случае отсутствует. Это полностью совпадает с экстракционным поведением ТБФ в условиях жидкостной экстракции.

Совпадение основных закономерностей экстракции в СК CO_2 и жидкостной экстракции наблюдается также и при экстракции актиноидов растворами других нейтральных фосфорорганических соединений и фосфорорганических кислот. Однако уже при экстракции растворами слабых карбоновых кислот, извлекающих актиноиды по катионообменному механизму, проявились особенности CO_2 как разбавителя. Эти особенности связаны с образованием угольной кислоты в присутствии воды.

Отметим также, что все приведенные выше закономерности относятся в первую очередь к экстракции микроколичеств металлов. При экстракции же макроколичеств металлов исследуются насыщенные системы, особенности экстракционного поведения металлов в которых гораздо сложнее. В настоящее время уровень развития науки об экстракции металлов в среде диоксида углерода не позволяет заниматься какими-либо серьезными фундаментальными исследованиями в насыщенных системах.

Анализ полученных данных показывает, что основные процессы, протекающие при экстракции металлов в CO_2 , мало отличаются от процессов жидкостной экстракции и от процессов растворения в органических разбавителях. Необходимо отметить, что такие параметры CO_2 , как вязкость и скорость диффузии, обеспечивают высокую проникающую способность и высокие скорости протекания реакций. В то же время, при общей схожести, для процессов, протекающих в CO_2 и в органических растворителях, характерны следующие отличия, связанные с химическими свойствами CO_2 :

- диоксид углерода может влиять на рН равновесной с ним жидкой фазы;
- диоксид углерода влияет на устойчивость растворенных в нем комплексов.

Проведенный цикл исследований позволил наметить важнейшие направления дальнейших исследований процессов комплексообразования в среде CO_2 . Во-первых, необходимо разработать математический аппарат для термодинамического описания процессов растворения комплексов металлов в среде СК CO_2 с учетом влияния CO_2 на процесс комплексообразования и возможной деструкции комплексов. Во-вторых, необходимо исследовать возможность и практическое значение окислительно-восстановительных процессов в среде CO_2 . В-третьих, необходимо провести исследования процессов мицеллообразования при экстракции металлов и разработать научные основы процессов удаления радионуклидов микроэмульсиями в СК и жидком CO_2 .

Выводы

1. Установлено, что сверхкритический и жидкий CO_2 нельзя считать абсолютно инертным растворителем, так как в присутствии даже следов воды CO_2 может принимать участие в процессах комплексообразования между катионами металлов и хелатными, нейтральными и кислыми экстрагентами. Предложены возможные механизмы влияния воды и модификаторов на процессы экстракции металлов растворами комплексонов в жидком и СК CO_2 .
2. Впервые показана возможность извлечения ТУЭ, щелочных, щелочноземельных и переходных металлов из их оксидов, нитратов и карбонатов растворами комплексонов различных классов в жидком и СК CO_2 .
3. Показано, что основные закономерности жидкость-жидкостной экстракции, с учетом некоторых особенностей, могут быть применены к процессам извлечения металлов растворами экстрагентов различных классов как в СК, так и в жидком CO_2 . Сформулированы направления исследований экстракции металлов растворами

комплексонов в CO₂, нацеленные на создание новых малоотходных низкотемпературных радиохимических процессов.

Список литературы

1. Lin Y., Wai C. M., Jean F. M. et al. Supercritical Fluid Extraction of Thorium and Uranium Ions from Solid and Liquid Materials with Fluorinated β -Diketones and Tributyl Phosphate // *Environ. Sci. Technol.*, 1994, v. 28, No. 6, p. 1190.
2. Lin Y., Brauer R. D., Laintz K. E. et al. Supercritical Fluid Extraction of Trace Metals from Solid and Liquid Materials for Analytical Applications // *Anal. Sci.*, 1995, v. 11, p. 165.
3. Lin Y., Brauer R. D., Laintz K. E. et al. Wai Supercritical Fluid Extraction of Lanthanides and Actinides from Solid Materials with a Fluorinated β -Diketones // *Anal. Chem.*, 1993, v. 65, p. 2549.
4. Laintz E., Wai C. M., Yonker C. R. et al. Solubility of Fluorinated Metal Diethyldithiocarbamates in Supercritical Carbon Dioxide // *J. Supercritical Fluids*, 1991, v. 4, p. 194.
5. Iso S., Meguro Y., Yoshida Z. Supercritical Carbon Dioxide Fluid Extraction of Uranium and Fission Product Elements in Nitric Acid Solution with Tributylphosphate // In *Recent Progress in Actinides Separation Chemistry*. Ed. Yoshida Z., Kimura T., Meguro Y. Proceedings of the Workshop on Actinides Solution Chemistry, WACK'94, p. 237.
6. Shadrin A., Murzin A., Romanovsky V. et. al. Supercritical Fluid Extraction of Uranium and Rare Earth Elements from Solid Surfaces // 5th Meeting on Supercritical Fluids, 23-25 March 1998, Nice, France, Proceedings, INPL, 1998, p. 155.
7. Шадрин А. Ю., Мурзин А. А., Романовский В. Н. Сверхкритическая флюидная экстракция урана, трансурановых и редкоземельных элементов с поверхности твердых тел // *Радиохимия*, 1997, т. 39, № 1, с. 44.
8. Smart N. G., Elshani S., Wai C.M. et. al. The Development of a Supercritical Fluid Extraction System for the Remediation of Toxic Metal Contaminated Environmental Matrices // *Spectrum'96*, Proceedings, ANS, 1996. p. 967.
9. Smart N. G., Carleson T., Kast T. et. al. Solubility of Chelating Agents and Metal-containing Compounds in Supercritical Fluid Carbon Dioxide // *Talanta*, 1997, v. 44, p. 137.
10. Lin Y., Wu H., Smart N. G. et al. Studies on in situ Chelation/Supercritical Fluid Extraction of Lanthanides and Actinides Using a Radiotracer Technique // *Separ. Sci. and Tech.*, 2001, v. 35, No. 5-6, p. 1149.
11. Sasaki T., Meguro Y., Yoshida Z. Spectrophotometric Measurement of Uranium (VI)-tributylphosphate Complex in Supercritical Carbon Dioxide // *Talanta*, 1998, v. 46, p. 689.
12. Meguro Y., Tomioka O., Imai T. et al. Pressure Modulation Supercritical Carbon Dioxide Fluid Leaching Method for Rapid Separation of Uranium Oxide from Porous Material // *Super Green 2004*, 3rd Int. Symp., Tianjin, China, Book of abstracts, 2004, p. 119 (full text on CD PTh-1).
13. Enokida Y., Sawada K., Yamamoto I. Processing of Nuclear Materials through Supercritical Carbon Dioxide // *International Conference SuperGreen 2002*, Kyung Hee University, Korea, Proceedings, 2002, p. 35.
14. Enokida Y., Yamamoto I. Vapor-liquid Equilibrium of UO₂(NO₃)₂·TBP and Supercritical Carbon Dioxide // *J. of Nucl. Sci. and Tech.*, Suppl. 3, November 2002, p. 270.

15. Park K., Koh M., Yoon C. et al. Decontamination of Radioactive Contaminants Using Liquid and Supercritical CO₂ // SuperGreen 2003, Nagoya University, Japan, Proceedings, 2003, p. 88.
16. Koh M., Park K., Yoo J. et al. Decontamination of Radioactive Components Using Acid-CO₂ Microemulsions under Ultrasonar // SuperGreen 2004, 3rd Int. Symp., Tianjin, China, Book of abstracts, 2004, p. 130 (full text on CD PTh-10).
17. Kersh A., Van Der Kraan M., Woerlee G. F. et al. Municipal Waste Incinerator Fly Ash: Supercritical Fluid Extraction of Metals // J. of Chem. Tech. and Biotech., 2001, v. 77, No. 3, p. 256.
18. Limia G., Bassan S., Perre C. et al. Supercritical CO₂ Cleaning: Development of Solvent-free Cleaning Process // Proc. 7th Meeting on Supercritical Fluids, Antibes, France, 2000, v. I, p. 375.
19. Samsonov M. D., Wai C. M., Su-Chen Lee et al. Dissolution of Uranium Dioxide in Supercritical Carbon Dioxide // Chem. Commun., 2001, p. 1868.
20. Samsonov M., Trofimov T., Myasoedov B. et al. Dissolution of Actinide Oxides in Supercritical Carbon Dioxide Containing Various Organic Ligands // J. of Nucl. Sci. and Tech., Suppl. 3, November 2002, p. 263.
21. Shadrin A., Murzin A., Babain V. et al. Supercritical Fluid Extraction of Uranium, Plutonium and Neptunium Oxides // 5th Meeting on Supercritical Fluids, Nice, France, 1998, Proceedings, p. 791.
22. Shadrin A., Babain V., Romanovsky V. et al. Decontamination of Solid Surfaces in Sub- and Supercritical Carbon Dioxide // J. Nucl. Sci. and Tech., 2002, No. 3, p. 267.
23. Shadrin A., Murzin A., Babain V. et al. Extraction of Nitric Acid by TBP Solutions in Freons // 7th Italian Conference and 9th Meeting on Supercritical Fluids, Trieste, Italy, Abstracts, 2004, p. 52 (full text on CD, Ts-2).
24. Shadrin A. Yu., Babain V. A., Murzin A. A. et al. Method For Removing Inorganic Matter from Solid Surfaces // Patent US 6,610,152 B1, 1999.
25. Shadrin A., Murzin A., Starchenko V. et al. Decontamination of Real World Contaminated Stainless Steel Using Supercritical CO₂ // Spectrum'98, USA, Proceedings, ANS, 1998, p. 94.
26. Ozel M. Z., Clifford A. A., Shadrin A. Yu. et al. Supercritical Fluid Extraction of Cobalt with Fluorinated and Non-fluorinated β -Diketones // Anal. Chim. Acta, 1997, v. 346, p. 73.
27. Шадрин А. Ю., Мурзин А. А., Бабаин В. А. и др. Сверхкритическая флюидная экстракция комплексов актиноидных элементов. I. СФЭ аддукта трифторацетил-ацетоната уранила с пиридином // Радиохимия, 2001, т. 43, № 2, с. 160.
28. Шадрин А. Ю., Мурзин А. А., Бабаин В. А. и др. Сверхкритическая флюидная экстракция комплексов актиноидных элементов. II. СФЭ дикетонатов актинидов // Радиохимия, 2002, т. 44, № 5, с. 423.
29. Shadrin A., Murzin A., Babain V. et al. Processes of Salt-, Complex-Formation and Extraction of Actinides IV and VI in Dense Carbon Dioxide // 3rd Int. Symposium Supergreen 2004, October 23-26, 2004 Tianjin, China, Book of abstracts, 2004, p. 9.
30. Шадрин А. Ю., Бабаин В. А., Камачев В. А. и др. Влияние природы флюида и β -дикетона на сверхкритическую экстракцию комплексов металлов с β -дикетонами // Радиохимия, 2003, т. 45, № 6, с. 543.
31. Toews K. L., Shroll R. M., Wai C. M., Smart N. G. pH-depending Equilibrium between Water and Supercritical CO₂. Influence on SFE of Organics and Metal Chelates // Anal. Chem., 1995, v. 67, p. 4040-4043.

32. De A. K., Khopkar S. M., Chalmers R. A. Solvent Extraction of Metals // Van Nostrand Reinhold Company, London, 1970, p. 55.
33. Shadrin A., Murzin A., Romanovsky V. et. al. Study on Supercritical Fluid Extraction of Uranium and Transuranium Complexes with Diketones and other Complexones as Applied to Decontamination // International Symposium NUCEF-2001, October 31–November 2, 2001, Proceedings, 2002, p. 557.
34. Shadrin A., Murzin A., Kamachev V. et. al. Recovery of Uranium and Transuranics from Stainless Steel Surfaces by Subcritical CO₂ // 7th Meeting on Supercritical Fluids, 6-8 December 2000, Antibes / Juan-Les-Pins, France, Proceedings, p. 847.
35. Куляко Ю., Шадрин А., Мясоедов Б. Экстракция актиноидов из их диоксидов сверхкритическим и жидким диоксидом углерода, содержащим аддукт три-*n*-бутилфосфата с азотной кислотой // Российский химический журнал, 2005, Вып. 49, № 2, с. 97.
36. Shadrin A., Murzin A., Romanovsky V. et. al. Dissolution of Irradiated Nuclear Fuel in Carbon Dioxide Medium // Int. Conference GLOBAL 2005, Tsukuba, Japan, Oct 9-13, 2005, Proceedings, Paper No. 128.
37. Shadrin A., Murzin A., Babain V. Supercritical Fluid Extraction of Metals by Solutions of Different Complexones in Condensed CO₂ // 2nd Int. Conf. SuperGreen 2003, 9-12 November 2003, Nagoya, Japan, Proceedings, Nagoya University, 2003, p. 105.
38. Шадрин А. Ю., Мурзин А. А., Бабаин В. А. и др. Взаимодействие гексафторацетилацетона с металлами в среде сверхкритического диоксида углерода в процессах дезактивации оборудования // Радиохимия, 2003, т. 45, № 2, с. 120-122.

Actinide Extraction by Complexon Solutions in Supercritical and Liquid Carbon Dioxide

A. Shadrin

Published data as well as original experimental results on actinide extraction by complexon solutions in liquefied and supercritical carbon dioxide, obtained in KRI, are presented. The dependences are analyzed of uranium, plutonium, neptunium and americium extraction by acidic (carboxylic and phosphororganic acids), neutral (alkylphosphates, alkylphosphonates, alkylaryl-phosphinoxides, alkylarylcarbomoylphosphinoxides, crown ethers, and polyethyleneglycol ethers) and chelating extractants and by their mixtures in supercritical and liquefied carbon dioxide. The experimental data showed that the main processes in the course of extraction of metals in carbon dioxide only slightly differ from those proceeding at liquid extraction. However, it was found that CO₂ is not an inert diluent and carbon acid forming in aqueous phase equilibrium with CO₂ affects the processes in liquefied and supercritical CO₂. These series of studies performed allowed determination of the important directions of further investigations on complex-formation and extraction in the CO₂ media.

Полярные разбавители для жидкостной экстракции в радиохимии

В. А. Бабаин

Новые экстрагенты, предлагаемые для переработки радиоактивных отходов, представляют собой, как правило, полярные соединения. Традиционно используемые в качестве разбавителей в Пурекс-процессе углеводороды и гексахлорбутadiен – малополярные соединения. Как сами экстрагенты, так и, особенно, их сольваты с металлами ограниченно растворимы в этих разбавителях. Рассмотрены положительные стороны и недостатки использования в экстракционных процессах полярных разбавителей. Показано, что для бидентатных экстрагентов использование полярных разбавителей во многих случаях приводит к резкому увеличению экстракционной способности и растворимости сольватов металлов. Особенно существенный эффект замечен для краун-эфиров, бидентатных фосфорорганических соединений и диамидов дигликолиновой кислоты. Показано, что фторзамещенные гидроксилсодержащие растворители (фторированные спирты для краун-эфиров), апротонные биполярные разбавители (для бидентатных фосфорорганических соединений, хлорированного дикарболлида кобальта и диамидов кислот) имеют наибольший потенциал для использования в промышленности. Рассмотрены возможные пути утилизации отработавших разбавителей и экстракционных смесей.

Введение

По мере развития ядерной энергетики задача обращения с радиоактивными отходами становится все более и более актуальной. Необходимым является перевод долгоживущих радионуклидов в матрицы, исключаящие их попадание в окружающую среду. Сокращение объема таких кондиционированных отходов делает хранение отходов более надежным и дешевым. Единственной промышленно используемой является экстракционная переработка жидких радиоактивных отходов. После проведения Пурекс-процесса, в котором выделяются уран и плутоний, радиоактивные отходы могут отверждаться непосредственно или с предварительным разделением на фракции радионуклидов. Преимущество непосредственного отверждения – минимальное обращение с отходами. Недостаток – большой объем получаемых отходов.

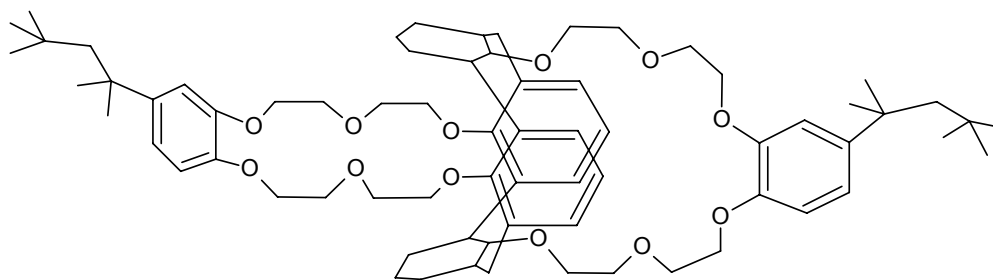
После трех лет хранения большая часть тепловыделения и гамма-активности облученного топлива определяется двумя радионуклидами – ^{137}Cs и ^{90}Sr с относительно небольшими периодами полураспада. Наиболее экологически опасными являются долгоживущие, в основном альфа-активные, изотопы актиноидов. Их захоронение запрещено, и они должны контролируемо храниться или быть трансмутированы в короткоживущие радионуклиды. Для удешевления хранения отходов желательно сконцентрировать их в минимальный объем. Поэтому процессы кондиционирования отходов, как правило, предусматривают выделение отдельных фракций долгоживущих актиноидов, цезия и стронция.

Для переработки высокоактивных отходов Пурекс-процесса предложено большое число экстракционных смесей, обеспечивающих выделение одного или нескольких опасных радионуклидов. Экстракционные процессы переработки облученного топлива и отходов рассмотрены в многочисленных обзорах, например [1–6]. В качестве экстрагентов были предложены такие соединения, как диоксиды дифосфинов [7, 8], карбамоилметилфосфиноксиды [9, 10], краун-эфиры [11–13], хлорированный дикарболлид кобальта [14–16], диамины малоновой кислоты [17–21], диамины дигликолиновой кислоты [22–25], различные каликсарены [26–29], циркониевые соли фосфорорганических кислот [30–32].

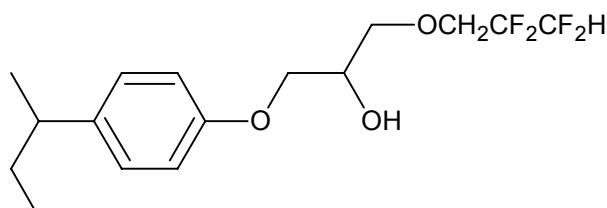
Большая часть этих экстрагентов представляет собой полярные соединения, поэтому они, а особенно их комплексы с металлами, очень плохо растворимы в предельных углеводородах. Для обеспечения растворимости сольвата приходится применять экстрагенты, содержащие длинные алкильные радикалы. Так, например, используется тетраоктилдиамид дигликолевой кислоты [23] и диметилдибутилтетрадецилмалонамид [20]. Недостатком такого подхода является опасность появления высокомолекулярных продуктов разложения, неудаляемых из органической фазы. Кроме того, этот подход не позволяет достичь высокой растворимости для таких классов экстрагентов, как карбамоилфосфиноксиды, диоксиды дифосфинов и др. Возможно также использование модификаторов – полярных соединений, добавляемых к предельным углеводородам – например, трибутилфосфата для карбамоилфосфиноксидов [9, 17] или краун-эфиров [12], моноамидов карбоновых кислот для обеспечения растворимости малондиамидов [33] или диамидов дигликолевой кислоты [34], октанола для обеспечения растворимости краун-эфиров [35, 36] или азотсодержащих гетероциклических экстрагентов [37, 38].

Фосфиноксид в предельных углеводородах образует третью фазу при насыщении металлом. Для повышения емкости фосфиноксида также было предложено использовать смесь неполярного разбавителя и трибутилфосфата. Индийские специалисты предложили смесь предельного углеводорода и ТБФ [39], а специалисты ПО «Маяк» и Радиевого института – смесь ТБФ–гексахлорбутадиен [40].

Известным недостатком циркониевых солей диалкилфосфорных кислот является опасность выпадения осадков при высоких содержаниях экстрагируемых металлов в органической фазе. Предложенная в работе [41] экстракционная смесь, где в качестве разбавителя также используется ТБФ – изопар L, позволяет преодолеть вероятность выпадения осадков сольватов металлов в циркониевых солях алкилфосфорных кислот. Для экстракции цезия из щелочных растворов (CSSX-процесс) была предложена экстракционная смесь, содержащая 0,007 М BOBCalixC6, 0,750 М модификатора Cs-7SB + 0,003 М триоктиламина в углеводородном разбавителе изопар L [28, 42]. Модификатор добавляют для предотвращения образования третьей фазы при экстракции цезия. Формулы каликс-крауна и модификатора приведены ниже.



Каликс[4]арен-бис-(*трет*-октилбензо-краун-6) – BOBCalixC6



1-(2,2,3,3-тетрафторпропокси)-3-(4-*втор*-бутилфенокси)-2-пропанол
(модификатор Cs-7SB)

Этот же модификатор (Cs-7SB) был предложен для совместной экстракции цезия и стронция в FPEX (Fission Product Extraction) процессе [43]. В качестве экстрагентов использовали BOVCalixC6 и 4,4'(5')ди-*трет*-бутилдициклогексил-18-кран-ун-6, в качестве основного разбавителя – изопар L. Влияние агрегации молекул модификатора на экстракцию рассмотрено в работе [44].

Добавление модификатора увеличивает растворимость сольватов металлов, но, как правило, при полном насыщении все равно остается опасность образования третьей фазы или осадка. Введение в систему модификатора также добавляет новые возможные продукты радиолиза, влияние которых на экстракцию и особенно реэкстракцию требует специального изучения.

Альтернативный подход для улучшения растворимости экстрагентов – использование хорошо сольватирующих полярных растворителей.

Разбавители для хлорированного дикарболлида кобальта

Для таких экстрагентов, как хлорированный дикарболлид кобальта (ХДК) и многочисленные смеси на его основе, использование полярных разбавителей является единственно возможным, поскольку ХДК практически нерастворим в неполярных разбавителях (растворимость не превышает 0,001 моль/л). Первоначально предложенные для ХДК смеси нитробензол – четыреххлористый углерод или нитробензол – предельные углеводороды [14] обеспечивают высокие экстракционные характеристики ХДК, однако существенная растворимость нитробензола в воде и растворах азотной кислоты препятствует его использованию в промышленности. Многочисленные органические соединения были испытаны в качестве разбавителей ХДК.

В обзоре [15], посвященном использованию дикарболлидов кобальта, предложена классификация растворителей на первое поколение – нитроароматические, второе поколение – фторированные разбавители различных классов [16] и разбавители третьего поколения – не содержащие гетероатомов – диоктилсебацинат и диалкилбензолы. Однако в работах не приведены данные по насыщению растворов ХДК в этих разбавителях металлами, что очень важно для устойчивости экстракционной смеси. Особенность ХДК состоит в том, что разбавитель должен быть полярным соединением для обеспечения растворимости, но одновременно быть низкоосновным. Хотя ХДК хорошо растворим в таких соединениях, как ТБФ, кетоны, спирты, его экстракционная способность в этих разбавителях резко уменьшается. Только в соединениях одновременно полярных и низкоосновных (нитробензол, дихлорэтан [45], *мета*-нитробензотрифторид [46], фторированные сульфоны [16, 47]) высокая растворимость ХДК сочетается с высокой экстракционной способностью.

При выборе разбавителя для использования в промышленном масштабе должны учитываться не только его влияние на экстракционные свойства экстрагента, но и весь комплекс физико-химических свойств – радиационная и химическая устойчивость, плотность, вязкость, температура кипения и т. д. Рассматривая опыт изучения различных разбавителей для ХДК, можно сделать вывод, что только *мета*-нитробензотрифторид [46], который долгое время реально используется в промышленном масштабе на ПО «Маяк», и разбавитель, обладающий максимально близкими к нему свойствами – фенилтрифторметилсульфон ФС-13 [16], по комплексу свойств подходят для практического применения. Еще один разбавитель – бистетрафторпропиловый эфир диэтиленгликоля (Ф-8) [48] также может рассматриваться как потенциально применимый в технологии для извлечения радионуклидов из растворов с невысокой концентрацией азотной кислоты. Разбавитель существенно

влияет на экстракционную способность ХДК. Экстракционная способность снижается в ряду: *meta*-нитробензотрифторид \sim нитробензол \geq ФС-13 $>$ Ф-8 \sim дихлорэтан \gg октанол, сложные эфиры (см. рис. 1).

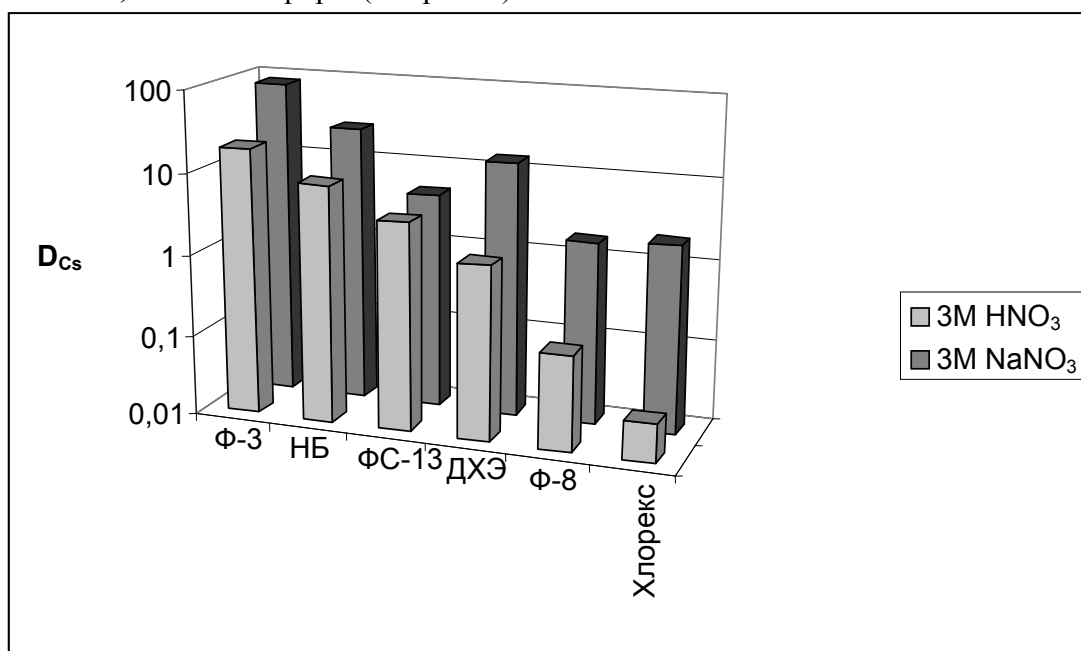


Рис. 1. Экстракция цезия 0,06 М раствором ХДК в различных растворителях

Для смесей ХДК с различными синергетными добавками – полиэтиленгликолями [49], карбамоилфосфинооксидами [50], каликсаренами [51], диоксидами дифосфинов [52], диамидами дипиколиновой кислоты [53] такое влияние разбавителя на экстракционную способность сохраняется.

Разбавители для краун-эфиров

Применение полярных разбавителей оказалось весьма полезным и при использовании краун-эфиров. Одной из основных проблем создания приемлемой технологии на основе краун-эфиров являлась значительная растворимость в водных растворах легкосинтезируемых соединений, таких как 18-краун-6 и дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ18К6), и высокая стоимость малорастворимых краун-эфиров с гидрофобными заместителями [13]. Еще в ранних работах [54–56] было показано, что ДЦГ18К6 проявляет высокие экстракционные характеристики в таких разбавителях, как нитробензол, хлороформ или *симм*-тетрахлорэтан. Предложенный в качестве разбавителя для краун-эфиров октанол позволяет уменьшить потери краун-эфиров за счет растворимости, однако экстракционная способность остается умеренной [13, 35]. Экстракционная смесь ДЦГ18К6 – октанол была проверена на реальных растворах [57].

Модификация растворителя – использование вместо октанола смеси октанол–бутанол – приводит к повышению экстракционной способности, но создает новую проблему, связанную с высокой растворимостью бутанола в водных растворах и необходимостью корректировки состава экстракционной смеси [21]. Для увеличения экстракционной способности краун-эфиров по отношению к цезию предлагались модификаторы (нонилфенол или 2-этилгексанол), которые, по мнению авторов [58, 59], увеличивают полярность органической фазы и способность модификатора со-

любилизировать ион металла в органической фазе, или добавки липофильных кислот, что приводит к превращению экстракционной системы на основе краун-эфира в ионообменную. Проведено систематическое изучение экстракции стронция ДЦГ18К6 [60] и цезия различными краун-эфирами [61] в полярных разбавителях – спиртах, кетонах, сложных эфирах и карбоновых кислотах. По мнению авторов, определяющим фактором, влияющим на экстракционную способность краун-эфира, является содержание воды в равновесной органической фазе.

Наиболее перспективным из изученных классов модификаторов являются фторированные спирты. Фторированные спирты, в основном 1,1,7-тригидрододекафторгептиловый спирт, оптимально сочетающий вязкость, плотность, растворимость в водных растворах и растворяющую способность, был предложен в качестве разбавителя для алкильных краун-эфиров [11, 62], дибензо-краун-эфиров [63], фосфорилированных краун-эфиров и их смесей с алкильными краун-эфирами [64]. Было показано, что использование фторированного спирта увеличивает экстракционную способность. В частности, дибензо-18-краун-6 в додекафторгептаноле эффективно экстрагирует цезий и рубидий [63], тогда как экстракционная способность его раствора в таком разбавителе, как хлороформ, очень невысока. Для 18-краун-6 было показано, что использование додекафторгептанолa увеличивает экстракционную способность и предотвращает образование третьей фазы и осадков при экстракции стронция [62].

В конце 1980-х годов в СССР специалистами ПО «Маяк» и ВНИИХТ была разработана и проверена на реальных растворах экстракционная технология на основе ДЦГ18К6, адаптированная для извлечения стронция-90. В ходе опытно-промышленных испытаний было переработано в общей сложности около 110 м³ ВАО, выделено в концентрат около 1,5 млн Ки стронция-90. Растворимость краун-эфира составила около 100 мг/л усредненных водных растворов.

В 1990-е годы технология была доработана с целью обеспечения одновременного извлечения из ВАО радионуклидов цезия и стронция. В качестве цезий-селективного агента был использован дибензо-21-краун-7 (ДБ21К7). Однако смесь двух краунов отнюдь не обладала аддитивными свойствами, наоборот, проявлялся определенный антагонистический эффект. Возникшая проблема также была решена за счет изменения состава разбавителя. Для основного полифторированного спирта был найден модификатор, также относящийся к классу спиртов. Смеси различных краун-эфиров во фторированных спиртах с различными дополнительными разбавителями показали высокие экстракционные характеристики и перспективность для применения в радиохимической технологии переработки отходов [65]. Предложенные разбавители обеспечили допустимую вязкость органической фазы, достаточную скорость расслаивания, а также приемлемые величины коэффициентов распределения цезия и стронция при совместном присутствии ДЦГ18К6 и ДБ21К7 в экстрагенте. Предложенная экстракционная система в 2001 году была успешно испытана на ПО «Маяк» в динамическом режиме на модельных растворах.

Развитием данного процесса является разработка комплексной экстракционной смеси, включающей дициклогексил-18-краун-6, дибензо-21-краун-7 и полиалкилфосфонитрильную кислоту в полярном разбавителе для извлечения из ВАО не только цезия и стронция, но и актиноидных элементов. Предложенная экстракционная смесь также была проверена на модельных отходах [66]. Смесь дибензокраун-эфира с додекафторгептанолом предложена в качестве мембраны для извлечения цезия и стронция методом электродиализа [67].

Повышение экстракционной способности краун-эфиров во фторированных спиртах может быть также объяснено более сильной сольватацией кислородов комплекса, а также ионов экстрагируемого металла гидроксильными группами спирта. Основное отличие фторированных спиртов от алкильных аналогов – существенно более высокая кислотность спиртового протона (K_a фторированных спиртов составляет 10^{-12} , тогда как для спиртов – 10^{-15} [68]).

Разбавители для фосфорорганических экстрагентов

Экстракционная способность карбамоилфосфиноксидов увеличивается при переходе от неполярных разбавителей (бензол) к слабополярным (хлороформ) и далее к таким высокополярным, как нитробензол и дихлорэтан. Было показано, что фторзамещенные нитроароматические разбавители еще более увеличивают экстракционную способность по сравнению с дихлорэтаном [69]. Карбамоилфосфиноксиды во фторированных простых эфирах имеют экстракционную способность, близкую к их экстракционной способности в дихлорэтано [70]. Была предпринята попытка описания влияния разбавителей на экстракционную способность КМФО [71]. Показано, что многопараметровое уравнение типа Коппеля–Пальма удовлетворительно описывает влияние свойств разбавителя на экстракционную способность. Сравнение экстракции америция дифенил-N,N-дибутилкарбамоилфосфиноксидом в различных разбавителях приведено на рис. 2.

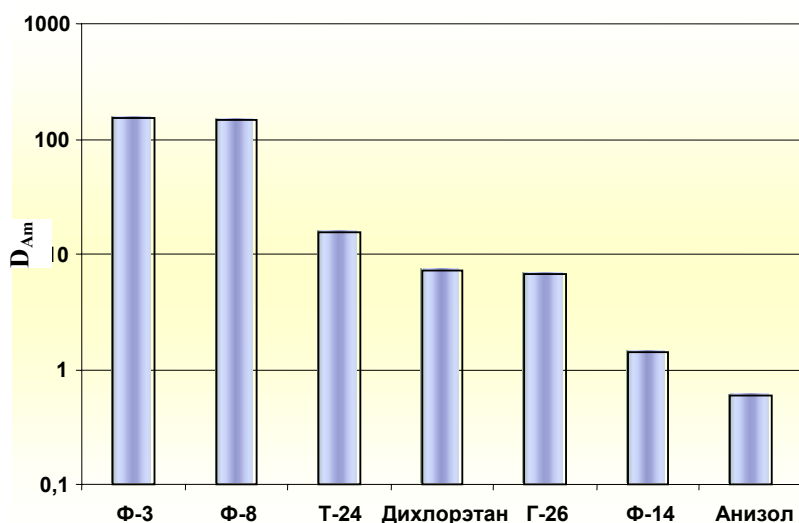


Рис. 2. Экстракция америция 0,1 М дифенил-N,N-дибутилкарбамоилфосфиноксидом в разбавителях из 3 М азотной кислоты

Аналогичные зависимости наблюдаются и для других бидентатных фосфорорганических соединений – фосфорсодержащих подандов [72], карбамоилфосфонатов [73], а также для смесей диоксидов, дифосфинов и хлорированного дикарболлида кобальта [52]. Увеличение экстракционной способности и растворимости сольватов за счет использования фторированных нитроароматических соединений позволило оптимизировать экстракционные схемы процессов выделения минорных актиноидов [74] и разделения ТПЭ–РЗЭ [75, 76]. Сочетание полярного разбавителя и модификатора – ТБФ позволило резко увеличить емкость экстракционной смеси для одновременного выделения актиноидов [77]. Экстракционные свойства карбамоилфосфиноксидов в фенилтрифторметилсульфоне и *мета*-нитробензотрифториде очень близки [78, 79].

Необходимо отметить, что для монодентатных фосфорорганических соединений, таких как ТБФ, экстракционная способность в додекане и *мета*-нитробензотрифториде очень близка. Данные по экстракции урана приведены на рис. 3.

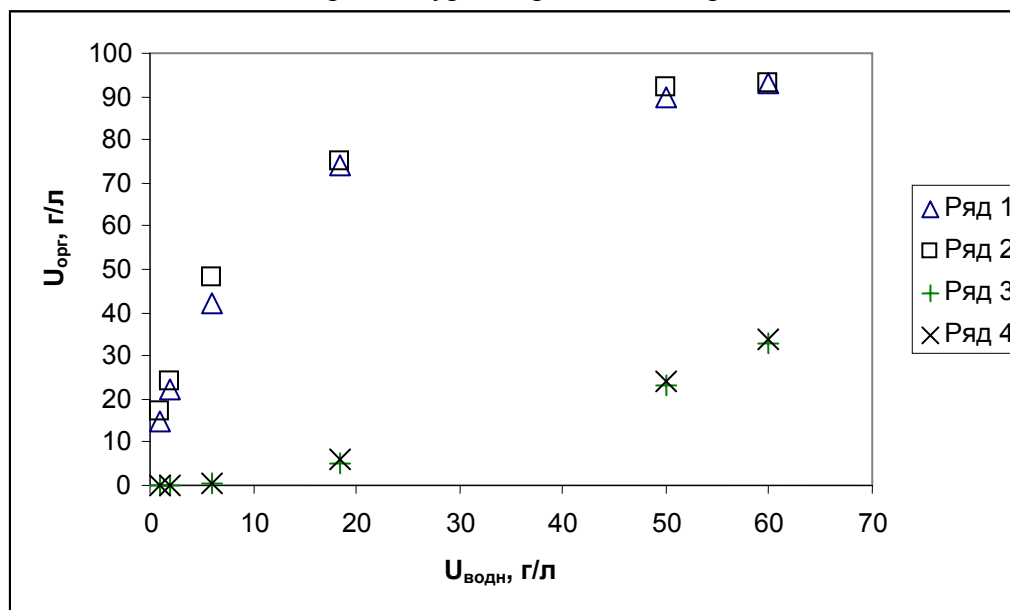


Рис. 3. Экстракция урана(VI) из азотнокислых растворов 30 % ТБФ в додекане или *мета*-нитробензотрифториде:

ряд 1 – 30 % ТБФ в *мета*-нитробензотрифториде, экстракция из 3 М азотной кислоты,
 ряд 2 – 30 % ТБФ в додекане, экстракция из 3 М азотной кислоты,
 ряд 3 – 30 % ТБФ в *мета*-нитробензотрифториде, экстракция из 0,05 М азотной кислоты,
 ряд 4 – 30 % ТБФ в додекане, экстракция из 0,05 М азотной кислоты

Интересно отметить, что использование ионных жидкостей в качестве разбавителей для карбамоилфосфиноксидов приводит к увеличению коэффициентов распределения при экстракции из азотной кислоты [80], однако менее значительному, чем для нитроароматических соединений или фторированных сульфонов. Кроме того, существенно увеличиваются коэффициенты распределения при экстракции из слабокислых растворов и воды, что создает проблемы при реэкстракции. Реэкстракцию металлов из органической фазы – КМФО в ионной жидкости можно провести различными растворами комплексонов; наиболее эффективными оказались растворы ЭДТА + гуанидинкарбонат и смесь гидразиниевых солей лимонной и муравьиной кислот [81]. Такое влияние ионных жидкостей на экстракцию в сочетании с их, как правило, высокой вязкостью, ставит под сомнение заявленные перспективы широкого использования ионных жидкостей в экстракции. По-видимому, более целесообразно их использование в виде твердых экстрагентов или в составе мембран, где вязкость имеет не настолько большое значение.

Таким образом, увеличение экстракционной способности при переходе к высокополярным разбавителям проявляется гораздо сильнее для полидентатных экстрагентов, образующих сольваты, включающие сопряженные π -системы. Такие сопряженные системы гораздо лучше сольватируются хорошо поляризуемыми полярными разбавителями, которые обладают высокой диэлектрической проницаемостью и асимметричным электронным облаком.

Разбавители для азотсодержащих экстрагентов

Азотсодержащие экстрагенты, например диамиды дикарбоновых кислот, активно исследуются как потенциальные экстрагенты актиноидов, в особенности минорных актиноидов, из высокоактивных отходов. Особенно подробно изучены диамиды замещенных малоновых кислот [9, 57, 82, 83]. Экстракционная способность диметилдибутилтетрадецилмалондиамида (DMDBTDMА) по отношению к Am уменьшается в ряду растворителей: нитробензол > *n*-додекан > *n*-гексан > 1,2-дихлорэтан > декалин > циклогексан > диэтилбензол > толуол (рис. 4) [58, 84].

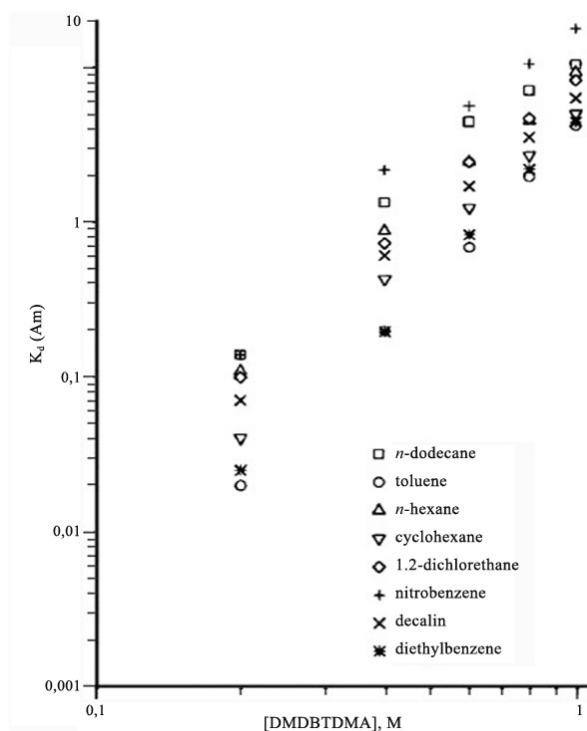


Рис. 4. Экстракция Am DMDBTDMА в зависимости от растворителя.
Водная фаза – 3 М HNO₃

В последнее время активно изучаются свойства тетраалкилдиамидов дигликолевой кислоты [23–25, 85–88]. Для экстракции Pu(IV), Np(IV), Am(III) и Cm(III) предложен тетраоктилдиамид дигликолевой кислоты (TODGA) в виде раствора в углеводородных разбавителях [24]. Диамиды дигликолевой кислоты с более короткими радикалами (тетрабутил, тетрагексил и др.) недостаточно хорошо растворимы в предельных углеводородах. Даже для TODGA емкость органической фазы недостаточна, и предпринимались попытки увеличить емкость органической фазы добавлением модификатора – моноамида [25]. Зависимость экстракционной способности от разбавителя TODGA аналогична зависимости для карбамоилфосфиноксидов и уменьшается в ряду: нитробензол > дихлорэтан > хлороформ > октанол > бензол.

Исключением из этого ряда являются предельные углеводороды, в которых TODGA также имеет высокую экстракционную способность. Для всех разбавителей TODGA экстрагирует европий примерно в 2–3 раза лучше, чем америций.

Экстракционная способность полиэтиленгликолей с концевыми амидными группами также изменяется в зависимости от разбавителя аналогичным образом [89].

Несколько особняком в ряду азотсодержащих экстрагентов стоят диамиды 2,6-пиридиндикарбоновой (дипиколиновой) кислоты. Первые данные об экстрак-

ции металлов этими соединениями были получены еще в 1995 году [19]. Было показано, что тетраалкилдиамиды дипиколиновой кислоты очень слабо экстрагируют как америций, так и европий. В дальнейшем было установлено, что тетраалкилдиамиды дипиколиновой кислоты в ароматических разбавителях достаточно эффективно извлекают уран, но практически не экстрагируют америций и РЗЭ [90]. Диалкилдиарилдиамиды дипиколиновой кислоты в хлороформе эффективно извлекают РЗЭ [91] и америций [92] из растворов азотной кислоты с концентрацией 4 моль/л и выше. Использование полярных фторированных разбавителей приводит к значительному увеличению экстракционной способности диалкилдиарилдиамидов дипиколиновой кислоты [78, 93–95]. Данные по экстракции америция 0,1 М N,N'-диэтил-N,N'-дифенилдиамидом дипиколиновой кислоты (EtPhDPA) в различных разбавителях приведены на рис. 5.

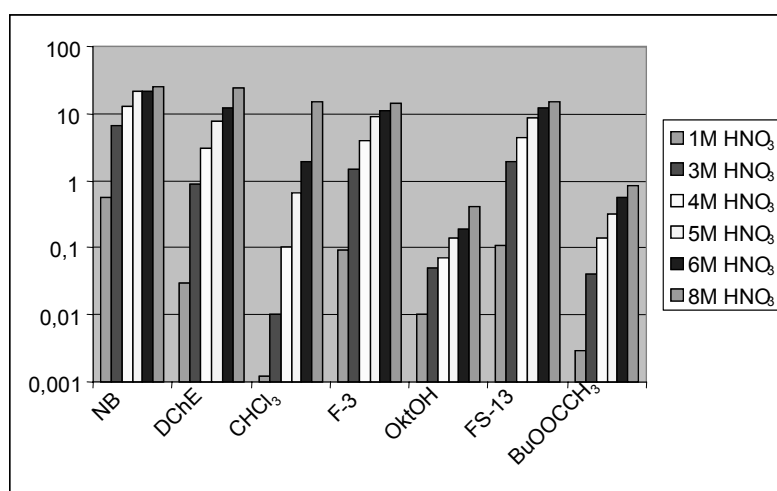


Рис. 5. Экстракция америция 0,1 М N,N'-диэтил-N,N'-дифенилдиамидом дипиколиновой кислоты (EtPhDPA) в различных разбавителях:

NB – нитробензол; DChE-1,2-дихлорэтан; F-3 – *мета*-нитробензотрифторид; OktOH – 1-октanol; FS-13 – фенилтрифторметилсульфон; BuOOCCH₃ – бутилацетат

Видно, что при повышении концентрации азотной кислоты разница в экстракционной способности в различных разбавителях сглаживается. В отличие от смесей диамидов дипиколиновой кислоты с ХДК, где экстракционная способность смеси изменялась в ряду Ф-3 > ФС-13 > Ф-8 ~ ДХЭ, экстракционная способность диалкилдиарилдиамидов дипиколиновой кислоты в Ф-3, ФС-13 и Ф-8 при экстракции америция и РЗЭ из азотной кислоты очень мало отличается, будучи несколько ниже для дихлорэтана и существенно ниже для хлороформа [93]. Во всех разбавителях в азотнокислой среде америций экстрагируется заметно лучше европия – коэффициент разделения достигает 6 [78, 92, 93]. Переход к хлорной кислоте приводит к резкому возрастанию коэффициентов распределения и потере селективности [94, 95]. Экстракционная способность возрастает настолько значительно, что в хлорнокислой среде америций и европий экстрагируются не только диалкилдиарилдиамидами, но и тетраалкилдиамидами дипиколиновой кислоты.

Диалкилдиарилдиамиды дипиколиновой кислоты в полярных разбавителях экстрагируют уран приблизительно так же, как и америций. Сравнение влияния разбавителя на экстракцию урана и америция показывает, что используемый разбавитель существенно сильнее влияет на экстракцию америция по сравнению с экстракцией урана. Если в полярных разбавителях (нитробензол, Ф-3, ФС-13) экстрак-

ционная способность по отношению к урану(IV) и америцию мало отличается, то при переходе к неполярным (бензол) экстракционная способность по отношению к америцию уменьшается гораздо сильнее, чем для урана [90]. Другими словами, только диалкилдиарилдиамиды дипиколиновой кислоты в полярных фторированных разбавителях представляют собой экстракционную систему, перспективную для извлечения актиноидов из азотнокислых растворов.

Химическая устойчивость разбавителей и проблемы утилизации

Одно из преимуществ фторированных разбавителей – высокая химическая устойчивость – создает проблему конечной утилизации. Эта проблема, наряду с возможным коррозионным действием продуктов радиолиза на конструкционные материалы, обсуждалась как общий недостаток всех фторорганических разбавителей [4]. Коррозионное действие на нержавеющую сталь фтор-иона – продукта радиолиза всех описанных выше разбавителей – очень невелико (скорость коррозии не превышает 0,05 мм/год). Следует также отметить отсутствие язвенной и питтинговой коррозии. Для решения проблемы утилизации отработавшей экстракционной смеси рассмотрены два альтернативных подхода. Первый – плазмохимическое сжигание [96]. Метод универсален и позволяет переводить отработавшую экстракционную смесь в нерастворимые минеральные соли (CaF_2 и др.). Отмеченные недостатки метода – высокое энергопотребление и достаточно большой объем образующихся твердых отходов. Альтернативный метод – возможность перевести жидкую отработавшую экстракционную смесь в нерастворимую фенолформальдегидную пластмассу [97, 98]. Достоинство метода – простота, минимальное увеличение объема отходов и малое потребление энергии. Однако конечным продуктом является органический материал, что ограничивает область использования метода только низкоактивными отходами. Следует отметить, что опыт эксплуатации смеси ХДК–полиэтиленгликоль в Ф-3 на ПО «Маяк» показал высокую устойчивость экстракционной смеси, что обеспечивает ее длительную работу без замены.

Заключение

Разбавитель изменяет экстракционную способность экстрагента в широких пределах. Полярные разбавители во многих случаях, особенно для полидентатных соединений, увеличивают экстракцию металлов и растворимость комплексов. Использование фторированных полярных разбавителей позволяет для многих экстрагентов предлагать существенно более эффективные экстракционные схемы выделения радионуклидов. Однако, к сожалению, до сих пор отсутствует возможность определения влияния структуры разбавителя на экстракционные свойства системы. Тем не менее, эмпирические закономерности, обобщающие большой объем экспериментальных данных, позволили выделить несколько классов соединений, перспективных в качестве потенциальных промышленных разбавителей.

Список литературы

1. Horwitz E. P., Schulz W. W. Solvent Extraction in the Treatment of Acidic High-level Liquid Waste: Where do we stand? // Metal Ion Separation and Preconcentration: Progress and Opportunities, ACS Symposium Series 716. A. H Bond, M. L Dietz, R. D. Rogers eds., 1999, p. 20-50.
2. Mathur J. M., Murali M. S., Nash K. L. Actinides Partitioning – A Review // Solv. Extr. Ion Exch. 2001, v. 19, No. 3, p. 357-390.

3. Paiva A. P., Malik P. Recent Advances on the Chemistry of Solvent Extraction Applied to the Reprocessing of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Wastes // *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2004, v. 261, No. 2, p. 485-496.
4. Choppin G. R. Solvent Extraction Processes in the Nuclear Fuel Cycle // *Solv. Extr. Res. and Development, Japan*, 2005, v. 12, p. 1-10.
5. Dozol J.-F., Dozol M., Macias R. M. Extraction of Strontium and Cesium by Dicarbolides, Crown Ethers and Functionalized Calixarenes // *J. of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 2000, v. 38, № 1-4, p. 1-22.
6. Романовский В. Н., Шадрин А. Ю., Зильберман Б. Я. и др. Экстракционное извлечение долгоживущих радионуклидов из ВАО. Часть I // *Вопросы радиационной безопасности*, 2004, т. 33 № 1, с. 3-19.; Часть II // *Вопросы радиационной безопасности*, 2004, т. 34, № 2, с. 5-14.
7. Rozen A. M., Krupnov B. V. Dependence of the Extraction Ability of Organic Compounds on Their Structure // *Russian Chemical Reviews*, 1996, v. 65, No. 11, p. 973-1000.
8. Розен А. М., Беркман З. А., Николотова З. И и др. Экстракция азотной кислоты диокисями дифосфинов // *Радиохимия*, 1976, т. 18, № 4, с. 493-501.
9. Horwitz E. P., Kalina D. G., Diamond H. et al. The Truex Process – a Process for the Extraction of the Transuranic Elements from Nitric Acid Wastes Utilizing Modified Purex Solvent // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 1985, v. 3, No. 1-2, p. 75-109.
10. Myasoedov B. F., Chmutova M. K., Kochetkova N. E. et al. Effect of the Structure of Dialkyl (Aryl) [Dialkylcarbamoylmethyl] Phosphine Oxides on their Extraction Capacity and Selectivity // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 1986, v. 4, No. 1, p. 61-81.
11. Filippov E. A., Dzekun E. G., Nardova A. K. et al. Application of Crown-ethers and Ferrocyanide-based Inorganic Materials for Cesium and Strontium Recovery from High-level radioactive Wastes // *Proc. Symp. Waste Manag. Tucson, Arizona, USA*, 1992, v. 2, p. 1021.
12. Law J. D., Wood D. J., Herbst R. S. Development and Testing of Srex Flowsheets for Treatment of Idaho Chemical Processing Plant Sodium-Bearing Waste Using Centrifugal Contactors // *Separ. Sci. Tech.*, 1997, v. 32, No. 1-4, p. 223.
13. Нестеров С. В. Краун-эфиры в радиохимии. Достижения и перспективы // *Успехи химии*, 2000, т.69, № 9, с. 840-855.
14. Rais J., Selucky P., Kyrs M. Extraction of Caesium into Nitrobenzene in the Presence of Univalent Polyhedral Borate Anions // *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1976, v. 38, No. 7, p. 1376-1378.
15. Rais J., Gruner B. Extraction with Metal Bis(dicarbollide) Anions // *Ion Exchange and Solvent Extraction*, N.Y.: Marcus and A. K. SenGupta, eds., Marcel Dekker, Inc, 2004, v. 17, p. 243-334.
16. Romanovsky V. N., Smirnov I. V., Todd T. A. et al. The Universal Solvent Extraction (UNEX) Process. I. Development of the UNEX Process Solvent for the Separation of Cesium, Strontium and the Actinides from Acidic Radioactive Waste // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2001, v. 19, No. 1, p. 1-22.
17. Thiollet G., Musikas C. Synthesis and Uses of the Amides Extractants // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 1989, v. 7, No. 5, p. 813-831.
18. Cuillerdier C., Musikas C., Hoel P. et al. Malonamides as New Extractants for Nuclear Waste Solutions // *Separ. Sci. Technol.*, 1991, v. 26, No. 9, p. 1229-1244.
19. Nigond L., Condamines N., Cordier P. Y. et al. Recent Advances in the Treatment of Nuclear Waste by the Use of the Diamide and Picolinamide Extractant // *Sep. Sci. Technol.*, 1995, v. 30, No. 7-9, p. 2075-2099.

20. Cuillardier C., Musikas C., Nigond L. Diamides as Actinide Extractants for Various Waste Treatment // *Sep. Sci. Technol.*, 1993, v. 28, No. 1, p. 155-175.
21. Mahajan G. R., Prabhu D. R., Manchanda V. K. et al. Substituted Malonamides as Extractants for Partitioning of Actinides from Nuclear Waste Solutions // *Waste Management '98*, 1998, v. 18, Issue 2, p. 125-133.
22. Sasaki Y., Choppin G.R. Solvent Extraction of Eu, Th, U, Np and Am with N,N'-dimethyl-N,N'-dihexyl-3-oxapentanediamide and Its Analogous Compounds // *Anal. Sci.*, 1996, v. 12, No. 2, p. 225-230.
23. Sasaki Y., Sugo Y., Suzuki S et al. The Novel Extractants, Diglycolamides, for the Extraction of Lanthanides and Actinides in HNO₃-*n*-Dodecane System // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2001, v.19, No. 1, p. 91-103.
24. Sasaki Y. Tachimori S. Extraction of Actinides(III), (IV), (V), (VI) and Lanthanides(III) by Structurally Tailored Diamides // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2002, v. 20, No. 1, p. 21-34.
25. Sasaki Y., Sugo Y., Suzuki S. et al. A Method for the Determination of Extraction Capacity and Its Application to N,N,N',N'-tetraalkyl derivatives of Diglycolamide-monoamide/*n*-dodecane Media // *Anal. Chim. Acta*, 2005, v. 543, No. 1-2, p. 31-37.
26. Arnaud-Neu F., Schwing-Weill M.-J., Dozol J. F. Calixarenes for Nuclear Waste Treatment // in *Calixarenes 2001*, V.Böhmer, Ed., 2002.
27. Hill C., Dozol J.-F., Lamare V. et al. Nuclear Waste Treatment by Means of Supported Liquid Membranes Containing Calixcrown Compounds // *J. Incl. Phen. Macrocyclic Chem.*, 1994, v. 19, No. 1-4, p. 399-408.
28. Leonard R. A., Conner C., Liberatore M. W. et al. Development of a Solvent Extraction Process for Cesium Removal from SRS Tank Waste // *Separ. Sci. Technol.*, 2001, v. 36, No. 5-6, p. 743-766.
29. Mohapatra P. K., Ansari S. A., Sarkar A. et al. Evaluation of Calix-crown Ionophores for Selective Separation of Radio-cesium from Acidic Nuclear Waste Solution // *Anal. Chim. Acta*, 2006, v. 571, No. 2, p. 308-314.
30. Mukhin I. V., Smelov V. S. HLW Partitioning by Use of Extractants on a Basis of Phosphororganic Acid // *Proc. of Int. Conf. Global'97*, October 5-10, Yokohama, Japan, 1997, v. 1, p. 418-420.
31. Зильберман Б. Я., Федоров Ю. С., Шмидт О. В. и др. Экстракция ТПЭ, РЗЭ и Мо из азотной кислоты раствором циркониевой соли дибутилфосфорной кислоты // *Радиохимия*, 2000, т. 42, № 4, с. 338-343.
32. Шмидт О. В., Зильберман Б. Я., Федоров Ю. С. и др. Экстракционные свойства циркониевой соли дибутилфосфорной кислоты при извлечении ТПЭ и РЗЭ из азотнокислых растворов // *Радиохимия*, 2002, т. 44, № 5, с. 428-433.
33. Smith B. F., Wilson K. V., Gibson R. R. et al. Amides as Phase Modifiers for N,N'-tetraalkylmalonamide Extraction of Actinides and Lanthanides from Nitric Acid Solutions // *Separ. Sci. Technol.*, 1997, v. 32, No. 1-4, p. 149-173.
34. Sasaki Y., Sugo Y., Suzuki H., et al. Development of ARTIST Process, Extraction and Separation of Actinides and Fission Products by TODGA // *Proc. of Int. Conf. Atalanta 2004*, Nimes, (France), June 21-24, 2004, p. 1-53.
35. Horwitz E. P., Dietz M. L., Fisher D. E. SREX. A New Process for the Extraction and Recovery of Strontium from Acidic Nuclear Waste Streams // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 1991, v. 9, No. 1, p. 1-25.
36. Kumar A., Mohapatra P. K., Pathak P. N. et al. Dicyclohexano-18-crown-6 in Butanol-Octanol Mixture: A Promising Extractant of Sr(II) from Nitric Acid Medium // *Talanta*, 1997, v. 45, No. 2, p. 387-395.

37. Hudson M. J., Foreman M. R. St. J., Hill C. et al. Studies on the Parallel Synthesis and Evaluation of New Heterocyclic Extractants for the Partitioning of Minor Actinides // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2003, v. 21, No. 5, p. 637-652.
38. Kolarik Z., Mullich U., Gassner F. Extraction of Am(III) and Eu(III) Nitrates by 2,6-Di(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridines // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 1999, v. 17, No. 5, p. 1155-1170.
39. Murali M. S., Mathur J. N. Use of a Mixture of TRPO and TBP for the Partitioning of Actinides from High-level Waste Solutions of PUREX Origin and Its Comparison with CMPO and Other Phosphorus-based Extractants // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2001, v. 19, No. 1, p. 61-77.
40. Громов Г. Ф., Дзекун Е. Г., Домнин В. В. и др. Способ извлечения лантаноидов и актиноидов из азотно-кислых растворов // Пат. РФ 2027671, опубл. 20.11.2002, БИ № 32, 2002.
41. Zilberman B. Ya., Fedorov Yu. S., Shmidt O. V. et al. Extraction of Transplutonium and Rare-earth Elements, Molybdenum and Iron with Zirconium Salt of Dibutyl Phosphoric Acid. // *Czech. J. Phys.* 2003, v. 53. S.A. p. 479-486.
42. Bonnesen P. V., Delmau L. H., Moyer B. A. et al. A Robust Alkaline-Side CSEX Solvent Suitable for Removing Cesium from Savanna River High-level Waste // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2000, v. 18, No. 6, p. 1079-1108.
43. Riddle C. L., Baker J. D., Law J. D. et al. // Fission Product Extraction (FPEX): Development of a Novel Solvent for the Simultaneous Separation of Strontium and Cesium from Acidic Solutions // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2005, v. 23, No. 3, p. 449-461.
44. Delmau L. H., Bonnesen P. V., Herlinger A. W. et al. Aggregation Behaviour of Solvent Modifiers for the Extraction of Cesium from Caustic Media // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2005, v. 23, No. 2, p. 145-169.
45. Selucky P., Rais J., Kyrs M. et al. Extraction of Fission Products with 1,2-Dichloroethane Solutions of Hexabromo Derivative of Cobalt Dicarbolide from Nitric Acid Medium // *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1991, 148, No. 2, 227.
46. Лазарев Л. Н., Пушленков М. Ф., Дзекун Е. Г. и др. Способ переработки жидких радиоактивных отходов // Пат. РФ. 1603552, опубл. 27.04.1997, БИ №12, 1997.
47. Романовский В. Н., Смирнов И. В., Бабаин В. А. и др. Экстракционная смесь для одновременного выделения радионуклидов из жидких радиоактивных отходов (варианты) // Пат. РФ 2163403, опубл. 20.02.2001, БИ № 5; US Patent 6258333, July 10, 2001.
48. Бабаин В. А., Киселева Р. Н., Лазарев Л. Н., Шадрин А. Ю. Экстракция цезия и стронция растворами хлорированного дикарболлида кобальта в дитетрафторпропиловом эфире диэтиленгликоля // *Радиохимия*, 1993, т. 35, № 2, с. 81-86.
49. Makrlík E., Vanura P. Applications of the Dicarbolylcobaltate(III) Anion in the Water/Nitrobenzene Extraction System // *Talanta*, 1985, 32, No. 5, p. 423-429.
50. Rais J., Tachimori S., Selucky P. et al. Synergetic Extraction in Systems with Dicarbolide and Bidentate Phosphonate // *Separ. Sci. Technol.*, 1994, v. 29, No. 2, p. 261-274.
51. Kyř M., Svoboda K., Lhoták P. et al. Solvent Extraction of Europium from Nitric Acid Solutions into Chlorobenzene in the Presence of Calixarenes and Dicarbolides // *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2002, v. 254, No. 3, p. 455-464.
52. Smirnov I. V., Babain V. A., Shadrin A. Yu. et al. Extraction of Americium and Europium by Diphosphine Dioxides and their Mixtures with Chlorinated Cobalt Dicarbolide // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2005, v. 23, No. 1, p. 1-22.

53. Romanovskiy V. N., Babain V. A., Alyapyshev M. Yu. et al. Radionuclide Extraction by 2,6-Pyridinedicarboxylamide Derivatives and Chlorinated Cobalt Dicarbolide // *Sep. Sci. Technol.*, 2006, v. 41, No. 10, p. 2111-2127.
54. Якшин В. В., Мясоедов Б. Ф., Вилкова О. М. и др. Применение дициклогексил-18-краун-6 для селективного извлечения радиоактивного стронция из вод // *Радиохимия*, 1989, т. 31, № 2, с. 67-70.
55. Якшин В. В., Вилкова О. М., Ласкорин Б. Н. Экстракционное разделение радионуклидов цезия и стронция с помощью краун-эфиров // *ДАН СССР*, 1992, т. 325, № 5, с. 967-969.
56. Филиппов Е. А., Якшин В. В., Абашкин В. М. и др. Экстракция щелочноземельных металлов из растворов азотной кислоты краун-эфиром дициклогексил-18-краун-6 // *Радиохимия*, 1982, т. 24, № 2, с. 214-217.
57. Wang Jianchen, Song Chongli. Hot Test of Partitioning Strontium from High-level Liquid Waste (HLLW) by Dicyclohexano-18-crown-6 (DCH18C6) // *Radiochim. Acta*, 2001, v. 89, № 3, p. 151-154.
58. McDowell W. J., Case G. N., Aldrup D. W. Investigations of ion-Size-Selective Synergism in Solvent Extraction // *Sep. Sci. Technol.*, 1983, v. 18, No. 14, p. 1483-1507.
59. Kinard W. F., McDowell W. J. Crown Ethers as Size-selective Synergists in Solvent Extraction Systems: A New Selectivity Parameter // *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1981, v. 43, No. 11, p. 2947-2953.
60. Horwitz E. P., Dietz M. L., Fisher D. E. Correlation of the Extraction of Strontium Nitrate by a Crown Ether with Water Content of Organic Phase // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 1990, v. 8, No. 1, p. 199-208.
61. Dietz M. L., Horwitz E. P., Rhoads S. et al. Extraction of Cesium from Acidic Nitrate Media Using Macrocyclic Polyethers: the Role of Organic Phase Water // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 1996, v. 14, No. 1, p. 1-12.
62. Мамакин И. В., Нардова А. К., Филиппов Е. А. и др. Способ экстракционного извлечения стронция // А.С. 1706661, опубл. 23.01.1992, БИ № 3, 1992.
63. Смирнов И. В., Бабаин В. А. Способ экстракционного извлечения цезия и рубидия // А.С. 1695547, опубл. 15.07.1994, БИ № 14, 1994.
64. Смирнов И. В., Бабаин В. А., Бардов А. И. и др. Способ экстракционного извлечения цезия // А.С. 1768216, опубл. 15.10.92, БИ № 38, 1992.
65. Glagolenko J. V., Logunov M. V., Mamakin I. V. et al. Extraction of Radionuclides by Crown Ether-Containing extractants // *Pat WO2006036083 (06 Apr. 2006)*.
66. Филипов Е. А., Рузин Л. И., Мамакин И. В. и др. Разработка комплексной схемы фракционирования высокоактивных отходов экстрагентами на основе краун-эфиров и полиорганосфазенов в тяжелом разбавителе // *Химия и технология экстракции* / Под ред. А. И. Холькина. М., 2001, т. 2, с. 50-63.
67. Бударегин Л. В., Мамакин И. В., Шилов Д. В. Способ экстракционной переработки жидких радиоактивных отходов // *Пат. РФ 2270487*, опубл. 20.02.2006, БИ № 5, 2006.
68. Murto A. Fluoroalcohols // *Advances in Fluorine Chemistry*, 1970, v. 6, p. 69-81.
69. Мясоедов Б. Ф., Чмутова М. К., Бабаин В. А. и др. Способ экстракционного извлечения редкоземельных и актинидных элементов // А.С. 1524519, опубл. 27.04.1997., БИ № 12, 1997.
70. Смирнов И. В., Мясоедов Б. Ф., Шадрин А. Ю. и др. Фторсодержащие простые эфиры – разбавители для бифункциональных нейтральных фосфорорганических соединений // *Радиохимия*, 1993, т. 35, № 2, с. 86-91.
71. Бабаин В. А., Киселева Р. Н., Шадрин А. Ю. Описание влияния разбавителя на экстракционные свойства систем с бифункциональными нейтральными фосфорорганическими соединениями // *Радиохимия*, 1993, т. 35, № 1, с. 45-51.

72. Смирнов И. В., Ефремова Т. И., Шадрин А. Ю. и др. Замещенные полиэтиленгликоли в процессах экстракции продуктов деления и актиноидов. II. Экстракция Eu и Am фосфорилсодержащими подандами // Радиохимия, 1993, т. 35, № 1, с. 56-61.
73. Ozawa M., Babain V., Fedorov Yu. et al. Potential of Bifunctional Neutral Phospho-Organic Compounds for Reprocessing of Spent Fuel // Proc. Int. Conf. Global'2001, September 9-13, 2001, Paris, France, Paper 178.
74. Romanovskiy V. N., Smirnov I. V. et al. Use of Modified TRUEX-process for Reprocessing of HLW at "Mayak" PA" // Proc. Int. Conf. Spectrum'98, Denver, Colorado, USA, Sept. 13-18, 1998. Amer. Nucl. Soc. Inc., USA, 1998, p. 576-580.
75. Shadrin A., Babain V., Kamachev V., et al., Fluoropole-732 as a Diluent for SETFICS-process // Proc. Int. Conf. Global'2003 – New Orleans, USA, 16-22 Nov. 2003, с. 728-731.
76. Shadrin A., Kamachev V., Kvasnitsky I. et al. Extraction Reprocessing of HLW by Modified SETFICS-Process // Proc. Int. Conf. Global'2005, Tsukuba, Japan, Oct 9-13, 2005, Paper No. 129, ISBN 4-89047-133-2.
77. Озава М., Бабаин В. А., Федоров Ю. С., и др. Экстракционная смесь для извлечения актинидных элементов из кислых растворов (варианты) // Пат. РФ 2273507, опубл. 10.04.2006, БИ № 10, 2006.
78. Babain V. A., Alyapyshev M. Yu., Kiseleva R. N. Metal Extraction by N,N'-Dialkyl-N,N'-Diaryl-dipicolinamides from Nitric Acid Solutions // Radiochim. Acta, 2007, v. 95, No. 4, p. 217-223.
79. Бабаин В. А., Смирнов И. В., Ефремова Т. И. и др. Фторированные сульфоны – новый класс полярных разбавителей // XII Российская конференция по экстракции. Тезисы докладов, М., 2001, с. 74.
80. Visser A. E., Rogers R. D. Room-temperature Ionic Liquids: New Solvents for f-Element Separation and Associated Solution Chemistry // J. Solid State Chemistry, 2003, v. 17, No. 1-2, p. 109-113.
81. Nankashima K., Kubota F., Maruyama T. et al. Ionic Liquids as a Novel Solvent for Lanthanide Extraction // Anal. Sci., 2003, v. 19, p. 1097-1098.
82. Cuillerdier C., Musikas C., Hoel P. et al. Malonamides as New Extractants for Nuclear Waste Solutions // Separ. Sci. Technol. 1991, v. 23, No. 9, p. 1229-1244.
83. Mowafy E. A., Aly H. F. Extraction Behaviors of Nd(III), Eu(III), La(III), Am(III) and U(VI) with Some Substituted Malonamides from Nitrate Medium. // Solv. Extr. Ion Exch. 2002, v. 20, No. 2, p. 177-194.
84. Sriram S., Manchanda V. K. Transport of Metal Ions Across a Supported Liquid Membrane (SLM) Using Dimethyldibutyltetradecyl-1,3-malonamide (DMDBTDMA) as the Carrier // Solv. Extr. Ion Exch., 2002, v. 20, No. 1, p. 97-114.
85. Narita H., Yaita T., Tamura K. et al. Study on the Extraction of Trivalent Lanthanide Ions with N,N'-dimethyl-N,N'-Diphenyl-malonamide and Diglycolamide // J. Radioanal. Nucl. Chem., 1999, v. 239, No. 2, p. 381.
86. Zhu Z. X., Sasaki Y., Suzuki H. et al. Cumulative Study on Solvent Extraction of Elements by N,N,N',N'-Tetraoctyl-3-oxapentanediamide (TODGA) from Nitric Acid into *n*-Dodecane // Anal. Chim. Acta. 2004, v.527, № 2, p. 163-168.
87. Ansari S. A., Pathak P. N., Manchanda V. K. et al. N,N,N',N'-Tetraoctyl Diglycolamide (TODGA): A Promising Extractant for Actinide-Partitioning from High-level Waste (HLW) // Solv. Extr. Ion Exch., 2005, v. 23, No. 4, p. 463-479.
88. Spjuth L., Liljenzin J. O., Skalberg M. et al. Extraction of Actinides and Lanthanides from Nitric Acid Solution by Malonamides // Radiochim. Acta., 1997, v. 78, No. 1, p. 39-42.

89. Wen Y., Qin Z., Liu W. Extraction of Americium(III) and Europium(III) with Two Open Chain Crown Ethers of Amide Type // *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2001, v. 250, No. 2, p. 285-289.
90. Mowafy E. A., Shalash A. M., El-Naggar I. M. Extraction of Certain Radionuclides by Bipicolinamides as New Extractants from Nitric Acid Medium // *Ind. J. Chem. A*, 2003, v. 42, No. 12, p. 3012-3016.
91. Shimada A., Yaita T., Narita H. et al. Extraction Studies of Lanthanide(III) Ions with N,N'-Dimethyl-N,N'-diphenylpyridine-2,6-dicarboxamide (DMDPhPDA) from Nitric Acid Solutions // *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2004, v. 22, No. 2, p. 147-161.
92. Shimada A., Yaita T., Narita H., et al. Extraction of Am(III) and Lanthanide(III) Ions from HNO₃ Solutions Using N,N'-dimethyl-N,N'-diphenylpyridine-2,6-dicarboxamide // *Solv. Extr. Res. and Development, Japan*, 2004, v. 11, p. 1-10.
93. Бабаин В. А., Аляпышев М. Ю., Смирнов И. В. и др. Экстракция Am и Eu диамидами дипиколиновой кислоты во фторорганических растворителях // *Радиохимия*, 2006, т. 48, № 4, с. 331-334.
94. Alyapyshev M. Yu., Babain V. A., Smirnov I. V. et al. Separation of Americium and Europium from Solutions of Nitric and Perchloric Acid Using Dipicolinic Acid Diamides // *Czech. J. Phys.*, 2006, v. 56, Suppl. D, p. D271-D277.
95. Аляпышев М. Ю., Бабаин В. А., Антонов Н. Г. и др. Экстракция америция и европия ди- и тетра-алкилдиамидами дипиколиновой кислоты из хлорнокислых сред // *ЖПХ*, 2006, т. 79, № 11, с. 1827-1835.
96. Бабаин В. А., Быховский Д. Н., Гильбо К. Е. и др. Использование плазмохимической технологии для утилизации отработанных радиоактивных экстрагентов // *Радиохимия*, 2003, т. 45, № 2, с. 123-127.
97. Бабаин В. А., Аляпышев М. Ю., Смирнов И. В., и др. Способ отверждения жидких органических веществ ароматического ряда // Пат. РФ 2267500 С2, опубл. 10.01.2006, БИ № 1, 2006.
98. Ржехина Е. К., Каркозов В. Г., Аляпышев М. Ю. и др. // Переработка отработанного экстрагента UNEX-процесса // *Радиохимия*, 2007, т. 49, № 5, с. 432-436.

Polar Diluents for Liquid Extraction in Radiochemistry

V. A. Babain

New extractants, what was proposed for high level radioactive waste processing, are usually polar compounds. The traditionally used in Purex-process saturated hydrocarbons and hexachlorobutadiene are the low-polar compounds. The extractants and their complexes with metal in particular are very poorly soluble in such diluents. Advantages and drawbacks of new polar diluents for extraction processing are discussed. It was shown, that in many cases, particularly for polidentate extractants, the use of polar diluents results in significant increasing of extraction ability, as well as the solubility of metal solvates. Appreciable effect is observed for crown ethers, bidentate phosphororganic compounds and diamides of pyridine-2,6-dicarboxylic (dipicolinic) acid. It was shown, that fluorinated alcohols for crown ethers and aprotic bipolar diluents (nitroaromatics, fluorinated sulfones) for chlorinated cobalt dicarbollide, bidentate phosphororganic compounds and dipicolinediamides have the good perspectives to be used in technology. Possible ways of spent diluent and spent solvent utilization were also discussed.

Фракционирование долгоживущих радионуклидов экстрагентом на основе циркониевой соли дибутилфосфорной кислоты

О. В. Шмидт, Б. Я. Зильберман, Ю. С. Федоров

Кислая циркониевая соль дибутилфосфорной кислоты (КЦС ДБФК) эффективно экстрагирует трансплутониевые (ТПЭ), редкоземельные (РЗЭ) элементы, а также Мо и ряд других элементов из нейтральных и кислых водных растворов. Раствор КЦС ДБФК в 30 % трибутилфосфате (ТБФ) весьма перспективен как экстрагент для переработки жидких радиоактивных отходов различного состава. На основании результатов лабораторных исследований экстракционных равновесий в системах, содержащих КЦС ДБФК, разработана и испытана на модельных и реальных растворах базовая схема переработки высоко- и среднеактивных отходов с извлечением радионуклидов и сопутствующих элементов, а также их последующего разделения на фракции.

Введение

Для выделения долгоживущих радионуклидов (главным образом, РЗЭ и ТПЭ) из высокоактивных отходов Пурекс-процесса, а при необходимости и их последующего разделения, весьма привлекательны технологии фракционирования, использующие тот же самый экстрагент, что и в цикле выделения U и Pu, или совместимый с ним, то есть не образующий отдельной категории органических отходов. К числу таковых относится экстрагент на основе дибутилфосфорной кислоты (ДБФК) – продукта гидролиза ТБФ, которая может быть удалена из экстрагента штатными операциями, благодаря ее способности полностью растворяться в щелочных средах.

Эффект усиления экстракции различных металлов диалкильными фосфорорганическими кислотами под влиянием циркония был обнаружен Уивером [1] и стал основой отдельного направления исследований в химии экстракции ТПЭ и РЗЭ. Объектом этих исследований были соединения, малорастворимые в водных азотно-кислых растворах, но образующие сольваты, прочно удерживаемые неполярными углеводородными разбавителями. В частности, исследовались относительно слабая ди-2-этилгексилфосфорная кислота [2], а также алкилфенилфосфоновые кислоты, соли которых обладали свойствами достаточно сильных органорастворимых кислот [3, 4]. ДБФК также образует с Zr кислую соль с сильными кислотными свойствами. В работе [5] были исследованы ее экстракционные свойства по отношению к стронцию. Однако значительная растворимость ДБФК в кислых водных растворах, а также плохая растворимость ее сольватов в ряде органических растворителей считались препятствием для ее технологического использования. Использование разбавленного ТБФ как растворителя КЦС ДБФК позволило решить эту проблему [6] и добиться при этом вполне удовлетворительной экстракционной способности системы по отношению к РЗЭ, ТПЭ и Мо [7, 8].

На основании результатов исследований экстракционных способностей КЦС ДБФК по отношению к различным элементам была предложена компактная технология переработки высоко- и среднеактивных отходов различного происхождения и состава, появляющихся в результате деятельности как промышленных, так и исследовательских радиохимических установок. Технология обеспечивает экстракционное извлечение всех, исключая Cs, радионуклидов и ряда сопутствующих элементов [9].

1. Химические основы экстракции ТПЭ и РЗЭ и других элементов с помощью КЦС ДБФК

Исследование экстракционных равновесий показало [7, 8, 10], что КЦС ДБФК является более сильным экстрагентом по отношению к РЗЭ, ТПЭ и ряду других элементов, чем циркониевая соль Д2ЭГФК и что максимальные коэффициенты распределения Ce, Eu и Am при экстракции КЦС ДБФК достигаются при соотношении $[Zr] : [ДБФК] = 1 : 9$ (рис. 1), тогда как оптимальное содержание Д2ЭГФК в ее циркониевой соли при экстракции тех же элементов вследствие стерических ограничений в лигандной сфере характеризуется соотношением $[Zr] : [Д2ЭГФК] = 1 : 6$ [2]. Из рис. 1А следует, что максимальная экстрагируемость Mo из 1,5 моль/л HNO_3 приходится на отношение $[Zr] : [ДБФК] = 1 : 12$, в отличие от ТПЭ и РЗЭ. Наибольшее различие в коэффициентах распределения Am от Eu и Mo наблюдается при 5 моль/л HNO_3 (рис. 1В). Введение ТБФ в систему с КЦС ДБФК существенно влияет на свойства экстрагента [11], понижая коэффициент распределения, но увеличивая емкость системы.

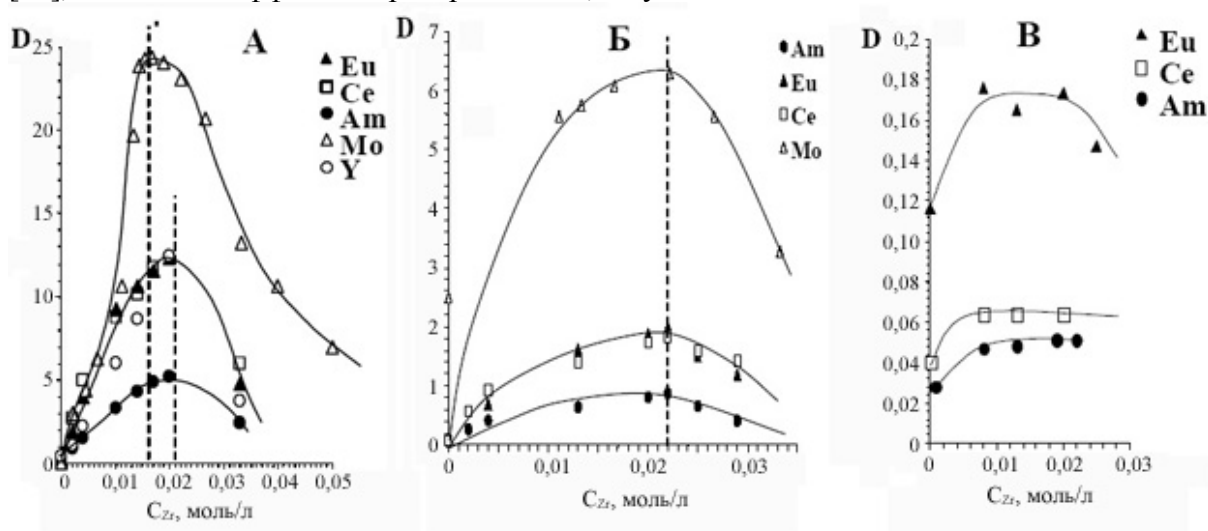


Рис. 1. Влияние концентрации Zr в ДБФК на экстракцию Y, Eu, Ce, Am и Mo из растворов HNO_3 при использовании 0,2 моль/л ДБФК в 30 % ТБФ с деканом.
Концентрация HNO_3 в водной фазе, моль/л: А – 1,5; Б – 2,5; В – 5,0.
Исходная концентрация элементов в водной фазе не более 200 мг/л

КЦС ДБФК, растворенная в ксилоле либо в 30 % ТБФ с ксилолом, экстрагирует заметные количества азотной кислоты в области низких ее концентраций, где экстракция HNO_3 самой ДБФК отсутствует. Исследование ИК-спектров соединений Zr с ДБФК в органической фазе (разбавитель – ксилол) показало, что нитрат-ионы и анионы ДБФК конкурируют за место в координационной сфере иона циркония. При избытке ДБФК происходит полное замещение нитрат-ионов, а уже молекулы ДБФК и молекулы HNO_3 начинают конкурировать за координацию во внешней сфере комплекса. Переломы зависимостей концентрации HNO_3 в экстракте от мольного соотношения $[Zr] : [ДБФК]$ приходятся на интервал значений $1 : 8 - 1 : 12$ (рис. 2), соответствующий заполнению внешней сферы комплекса молекулами ДБФК. На основании данных по экстракции и ИК-спектрометрии экстрактов при $[Zr] : [ДБФК] = 1 : 9$ предложена структура КЦС ДБФК (рис. 3), в которой ион Zr имеет координационное

число 8 и образует соединение $Zr(DBP)_4(HDBP)_4$, где к $-P=O$ группе аниона DBP^- координируются молекулы HNO_3 и $HDBP$ [12].

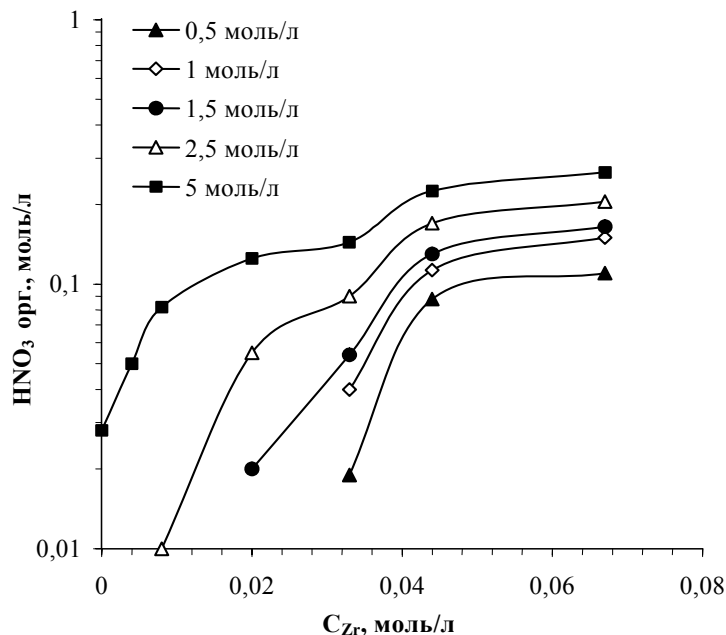


Рис. 2. Влияние концентрации Zr на экстракцию HNO_3 раствором 0,4 моль/л ДБФК в ксилоле (в отсутствие ТБФ)

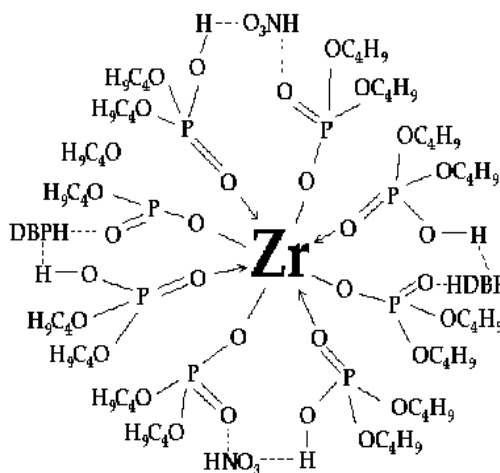


Рис. 3. Структура комплекса ЦС ДБФК- HNO_3 при $[Zr] : [ДБФК] = 1 : 8$

Экстракция РЗЭ и ТПЭ раствором КЦС ДБФК в 30 % ТБФ (разбавитель – декан) для индивидуальных элементов (Y, Ce, Eu, Am, Cm) с использованием радиометрических методов частично представлена на рис. 4 наряду с данными для сопутствующих элементов. При изучении кислотных зависимостей экстракции РЗЭ растворами КЦС ДБФК во всех изученных системах (как в присутствии ТБФ, так и без него) были обнаружены два пологих участка: в областях концентрации HNO_3 0,2–1,0 моль/л и более 5 моль/л, а также центральный участок с более крутым наклоном (рис. 4А). При этом с увеличением концентрации ТБФ тангенс угла наклона кривой на этом участке меняется от -5 (без ТБФ) до -2 (70 % ТБФ), а перегиб в области высоких концентраций HNO_3 сглаживается. Одновременно тангенс угла наклона зависимости от концентрации ДБФК снижается от средней величины 3 до 2.

Полученные зависимости свидетельствуют о параллельном протекании нескольких реакций с образованием, как минимум, двух комплексов РЗЭ с ДБФК согласно следующим базовым уравнениям:



где Ln – ион РЗЭ; А – анион ДБФ⁻.

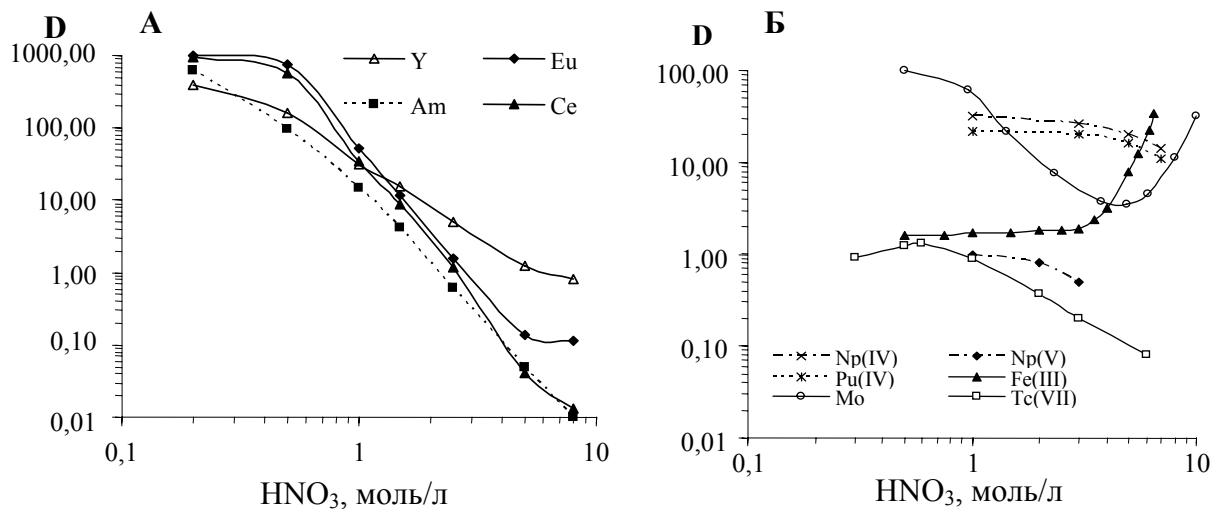
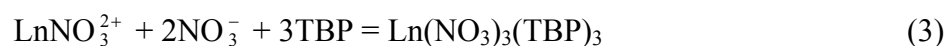


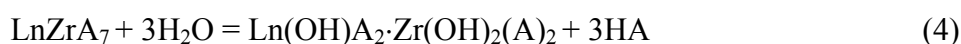
Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ и Am (А), а также Np(IV, V), Pu(IV), Mo, Fe и Tc (Б) от концентрации HNO₃ при экстракции 0,2 моль/л ЦС ДБФК в 30 % ТБФ/декан.

Исходная концентрация элементов в водной фазе не более 100 мг/л

При концентрации азотной кислоты 5 моль/л и более следует учитывать экстракцию РЗЭ 30 % ТБФ в разбавителе, описываемую уравнением:



При кислотности менее 0,5 моль/л HNO₃ повышается вероятность гидролиза самой циркониевой соли с превращением КЦС ДБФК в соль гидратированного цирконила, а в рН-средах, возможно, и гидролиза РЗЭ. В частности, в условиях второй водной промывки экстракта, когда в органической фазе нет свободной HNO₃, наблюдается изменение угла наклона зависимости экстракции РЗЭ от концентрации ДБФК на отрицательное значение. Поскольку исходной формой соли РЗЭ в условиях низкой кислотности, скорее всего, является LnA₃, протекание гидролиза можно описать исходя из стехиометрии реакции по ДБФК, а именно:



Характер экстракции Sm с помощью КЦС ДБФК в зависимости от концентрации ДБФК аналогичен экстракции Am. Однако в области низких концентраций ДБФК при увеличении кислотности исследуемых растворов коэффициенты распределения Sm снижаются менее интенсивно, чем у Am, и оказываются между Eu и Am вместе с цериевыми землями (рис. 5).

Коэффициенты распределения Np и Pu лежат ниже таковых для РЗЭ и ТПЭ и монотонно понижаются с ростом кислотности. В отличие от этого, зависимость коэффициента распределения Mo от концентрации HNO₃ при экстракции раствором

0,2 моль/л ЦС ДБФК в 30 % ТБФ (разбавитель – декан) проходит через минимум (рис. 4Б), что свидетельствует о переходе от ионообменного механизма к более сложному [10], природа которого пока до конца не ясна.

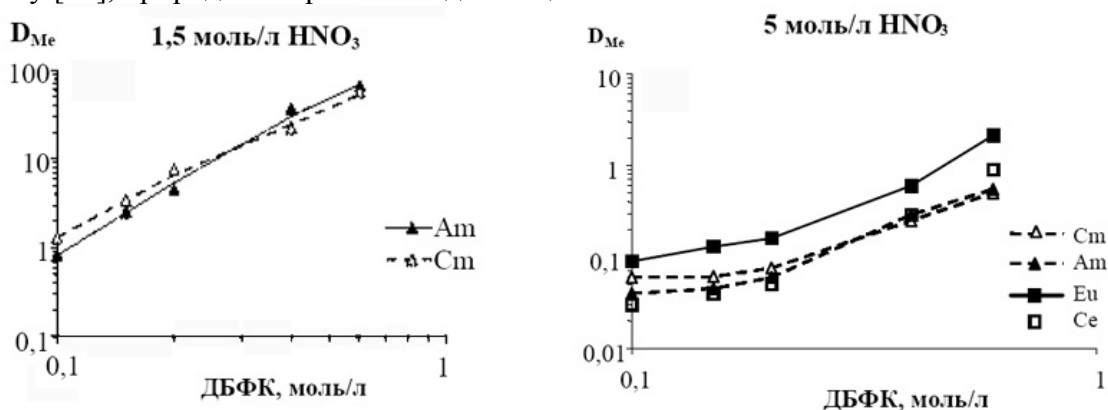


Рис. 5. Зависимость коэффициентов распределения Am и Cm от концентрации ДБФК в 30 % ТБФ с изопаром L при соотношении $[Zr] : [ДБФК] = 1 : 9$.
Водная фаза – 0,1 г/л РЗЭ

Экстракция щелочноземельных металлов раствором КЦС ДБФК возрастает в ряду $Ba < Sr < Ca$. Максимальное извлечение Sr экстрагентом на основе КЦС ДБФК наблюдается при соотношении, оптимальном и для экстракции ТПЭ и РЗЭ, то есть $[Zr] : [ДБФК] = 1 : 9$. Извлечение Sr возможно из слабокислых растворов (менее 0,5 моль/л HNO_3), при повышении кислотности коэффициент распределения Sr снижается в степени близкой к -3 (рис. 6). Влияние ТБФ на экстракционные свойства КЦС ДБФК по отношению к стронцию выражено существенно слабее, чем для ТПЭ и РЗЭ [13].

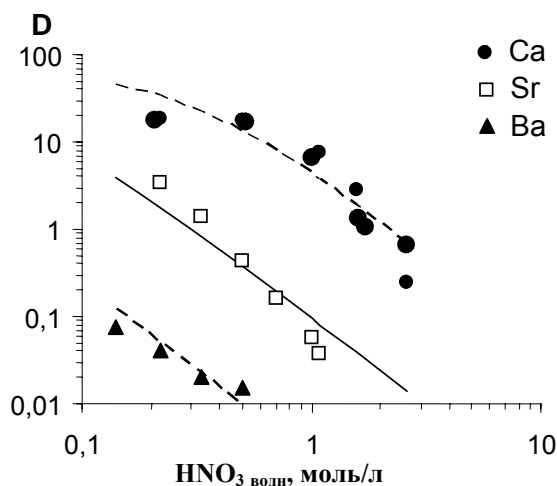


Рис. 6. Экспериментальные (точки) и расчетные (линии) зависимости коэффициентов распределения щелочноземельных металлов от концентрации HNO_3 при экстракции 0,4 моль/л КЦС ДБФК ($[Zr] : [ДБФК] = 1 : 9$) в 30 % ТБФ с изопаром L

Экстракционные свойства системы с соотношением $[Zr] : [ДБФК] = 1 : 9$ по отношению к железу отражены на рис. 4Б и характеризуются постоянством коэффициента его распределения при концентрации азотной кислоты менее 3 моль/л с последующим резким ростом. При соотношении $[Zr] : [ДБФК] = 1 : 6$ экстрагируемость железа существенно понижается; но и растворимость его в органической фа-

зе при этом уменьшается (табл. 1), хотя и в меньшей степени. Присутствие РЗЭ (Eu) в системе понижает как экстрагируемость железа, так и растворимость его в органической фазе.

Таблица 1
Межфазное распределение Fe(III), Eu и Am при экстракции 0,2 моль/л ЦС ДБФК в 30 % ТБФ с изопаром L и границы осадкообразования

[Zr] : [ДБФК]	Концентрация HNO ₃ , моль/л	Критическая концентрация Fe в орг. фазе, мг/л		D_{Fe}		Конц. Eu в орг. фазе, мг/л	D_{Am}	D_{Eu}
		без Eu	с Eu	без Eu	с Eu			
1 : 9	1,5	430	240	1,8	1,5	690	1,55	2,16
	5,0	250	80	8,0	4,0	130	0,05	0,17
1 : 6	1,5	330	140	0,5	0,3	600	1,14	1,5
	5,0	95	35	0,9	0,6	90	0,04	0,13

При экстракции раствором КЦС ДБФК в 30 % ТБФ из растворов 1–3 моль/л HNO₃ молибден усиливает экстракцию Fe, и, наоборот, Fe несколько снижает коэффициент распределения Mo [14]. Вероятно, это связано с совместной экстракцией Fe и Mo в виде комплекса мономолибдата железа с анионами ДБФК. В то же время в отсутствие Mo при умеренной кислотности экстрагируемость Fe возрастает с повышением его собственной концентрации, что свидетельствует о существовании димера в органической фазе. Для реэкстракции Fe(III) из органической фазы предложена шавелевая кислота, которая одновременно является эффективным реэкстрагентом Mo и Zr.

Tc практически не взаимодействует с КЦС ДБФК, но может экстрагироваться в 30 % ТБФ при концентрации азотной кислоты около 1 моль/л (рис. 4Б).

Описанные выше результаты лабораторных исследований экстракционной системы, содержащей раствор КЦС ДБФК в 30 % ТБФ, легли в основу математической модели и расчетной программы [15] и были использованы для разработки экстракционной части процесса извлечения радионуклидов из жидких РАО.

2. Разделение ТПЭ и РЗЭ с использованием циркониевой соли ДБФК

Как уже было отмечено выше, с ростом концентрации HNO₃ в водном растворе до 5 моль/л изменение отношения [Zr] : [ДБФК] в пределах 1 : 8 – 1 : 25 не влияет на экстракционные свойства КЦС ДБФК (рис. 1В), при этом коэффициенты распределения РЗЭ и Am снижаются, однако у Ce и Am они снижаются значительно сильнее, чем у Eu. С помощью метода ICP MS была изучена экстракция всего ряда лантаноидов из растворов азотной кислоты циркониевой солью ДБФК в 30 % ТБФ (рис. 7) [7]. Обработка радиометрических данных и ICP MS по экстракции РЗЭ и ТПЭ позволила вычислить константы экстракции индивидуальных элементов в предложенных уравнениях 1, 2 и 3 (табл. 2). Было обнаружено, что в области концентрации HNO₃ 1,5–2,5 моль/л фактор разделения между Ln и Am принимает значения близкие к 3. При увеличении концентрации азотной кислоты до 5 моль/л коэффициенты распределения у цериевых земель и Am снижаются значительно сильнее, чем у других РЗЭ и Y, и сближаются между собой. Появляется возможность проведения группового разделения на иттриевые и цериевые земли с фактором от 5 до 50 (в зависимости от концентрации ДБФК). При этом ТПЭ оказываются в составе цериевых земель.

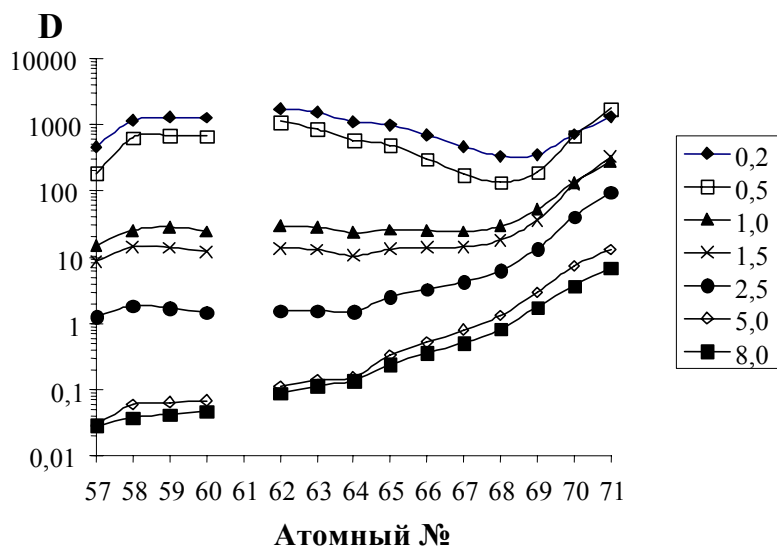


Рис. 7. Влияние концентрации азотной кислоты на распределение лантаноидов при экстракции раствором ЦС ДБФК ($[Zr] : [ДБФК] = 1 : 9$) в 30 % ТБФ с деканом.

Концентрации: ДБФК – 0,2 моль/л, Zr – 0,022 моль/л.

Обозначения на графике – концентрация азотной кислоты в моль/л

Таблица 2

Константы уравнений экстракции (1), (2) и (3) для индивидуальных РЗЭ при их экстракции 0,2 моль/л ЦС ДБФК ($[Zr] : [ДБФК] = 1 : 9$) в 30 % ТБФ с деканом

РЗЭ	$\lg K_1(LnA_3)$	$\lg K_2(LnA_2NO_3)$	$K_3(Ln(NO_3)_3S_3)$
La	4,37	0,58	0,008
Ce	4,76	1,31	0,010
Pr	4,84	1,30	0,018
Nd	4,81	1,30	0,020
Sm	4,85	1,68	0,025
Eu	4,82	2,13	0,030
Gd	4,71	2,43	0,030
Tb	4,66	3,01	0,035
Dy	4,45	3,29	0,040
Ho	4,01	3,50	0,045
Er	3,04	3,72	0,048
Tm	2,61	4,04	0,050
Yb	2,17	4,46	0,055
Lu	1,77	4,75	0,060
Y	3,40	3,65	0,020
Am	3,78	1,72	0,015
Cm	3,8	1,60	–

Дальнейшие исследования были направлены на поиск условий отделения ТПЭ от цериевых земель. В связи с этим внимание было сосредоточено на изучении возможности отделения РЗЭ от ТПЭ с помощью комплексообразователя, причем в качестве последнего использовали диэтилентриаминпентауксусную кислоту (ДТПА) в смеси с раствором 1,5 моль/л муравьиной кислоты [16]. При изучении возможности разделения ТПЭ и РЗЭ на стадии реэкстракции были определены условия проведения процесса и концентрационные параметры экстракционной смеси, промывного и реэкстрагирующего растворов [17].

По результатам исследований была предложена двухцикличная схема фракционирования РЗЭ и ТПЭ (Zealex^{*)}-процесс). В первой версии Zealex-процесса предусматривалось проведение в I цикле очистки ТПЭ от Y и частично от Sm и Eu, а также от Mo и Zr в кислой области, с окончательной очисткой ТПЭ от цериевых земель в буферной области при применении комплексона (ДТПА) во II цикле. Технологическая схема процесса, которая была испытана с использованием модельных растворов на установке из 4 малогабаритных 12-ступенчатых центробежных экстракторов, отражена на рис. 8. Схема I цикла Zealex-процесса состояла из блоков: экстракции РЗЭ, ТПЭ и Mo; реэкстракции ТПЭ и РЗЭ цериевой подгруппы; реэкстракции Y, Mo и остатков РЗЭ; расщелачивания Zr. В результате проверки I цикла фракционирования были получены отдельно реэкстракт ТПЭ с цериевыми землями и реэкстракт Mo с остальными РЗЭ и Y, содержащими не более 0,1 % ТПЭ. Была также успешно проверена возможность реэкстракции Zr из необходимой по балансу части экстракта. Экстрагированные микроколичества U, Pu и Np также выводятся совместно с Zr.

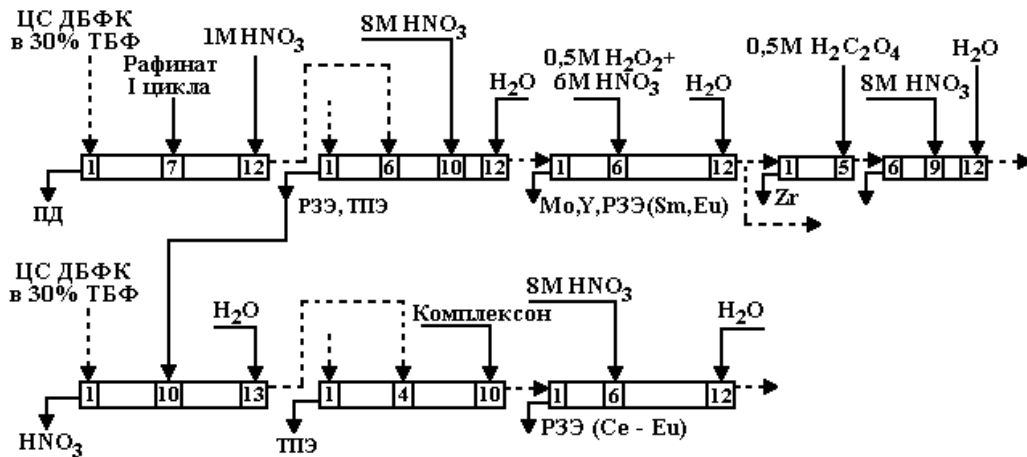


Рис. 8. Первый вариант двухцикличной схемы фракционирования Mo, ТПЭ, РЗЭ и Y из рафината I цикла с использованием КЦС ДБФК

Проверка II цикла фракционирования для глубокого разделения РЗЭ и ТПЭ проводилась на той же установке центробежных экстракторов. В качестве исходного использовался модельный раствор, соответствующий разбавленному реэкстракту ТПЭ и РЗЭ из I цикла фракционирования РЗЭ, а в качестве экстрагента – 0,1 моль/л КЦС ДБФК в 30 % ТБФ. Реэкстракцию ТПЭ проводили в присутствии комплексообразователя (ДТПА в муравьиной кислоте). Было установлено, что Ce полностью отделяется от Am и выводится в реэкстракт РЗЭ, и критичным для очистки Am оказывается распределение Nd, в силу его очень большого содержания в ОЯТ (табл. 3).

^{*)} Zealex – Zr-Enhanced Actinide Lanthanide Extraction

В результате был получен реэкстракт РЗЭ, содержащий менее 0,1 % ТПЭ, и реэкстракт Am с коэффициентом очистки от La и Ce более 200, от Pr и Nd – 20–30, а от Sm и Eu – 3. При этом реэкстракты РЗЭ (включая Y) в обоих циклах содержали менее 0,1 % ТПЭ. В ходе обоих опытов был проведен поэлементный анализ проб и определены коэффициенты распределения индивидуальных элементов. С использованием этих коэффициентов были выполнены математические расчеты и получены оптимизированные показатели (табл. 3), которые оказались несколько лучше, чем в прямом эксперименте. К недостаткам такого процесса относятся необходимость денитрации реэкстракта РЗЭ–ТПЭ между циклами, сравнительно низкое содержание ТПЭ в конечном продукте (0,2 г/л) на фоне 0,1–0,15 моль/л ДТПА и повышенной растворимости ДБФК в буферной среде, локализация основной массы РЗЭ во втором цикле.

Таблица 3

Разделение ТПЭ и РЗЭ в двухциклической экстракционной схеме
с использованием КЦС ДБФК
Расчетное выгорание ОЯТ ВВЭР-1000 – 40 ГВт·сут/т

Элемент	Коэффициент очистки Am от РЗЭ						Расчетное весовое количество (г) элементов на 1 т ОЯТ					
	Эксперимент.			Оптимизиров.			Исходн.	Эксперимент.		Оптимизир.		
	I цикл	II цикл	Σ	I цикл	II цикл	Σ		I цикл	II цикл	I цикл	II цикл	
Am	1	1	1	1	1	1	475	475	475	475	475	
La	2,1	314	659	1,06	>1000	>1000	1637	779,5	2,5	1544	< 1,5	
Ce	2,2	234	515	1,5	>1000	>1000	3214	1461	6,2	2143	< 2	
Pr	2,3	31	71	1,9	193	367	1411	613	20	743	2	
Nd	2,5	21	53	2,0	126	252	5590	2236	106	2795	11	
Pm	–	–	–	2,8	75	210	310	–	–	110	1,5	
Sm	3,4	3,4	12	3,5	23	81	1070	315	93	306	4	
Eu	3,3	3,7	12	6,1	29	177	52,4	16	4,3	8,6	0,05	
Gd	–	–	–	8,0	20	160	223	–	–	28	1,4	
Y	> 10	–	–	36	14	504	728,5	< 73	–	20	1,4	
Σ РЗЭ	2,6	23	60	1,9	315	600	14236	5493	232	7588	23	
РЗЭ/Am							29,3	11,6	0,5	16	0,05	

Позже была предложена схема с обратным порядком циклов фракционирования (рис. 9), то есть с разделением с помощью ДТПА в первом цикле и кислотным разделением во втором, который оказался весьма компактным. При этом он не требует межциклового денитрации или разбавления реэкстракта, а также позволяет повысить концентрирование ТПЭ до 2 г/л и вернуть в процесс ДБФК, содержащуюся в буферном растворе [18, 19].

Было проведено несколько стендовых опытов для демонстрации возможности осуществления этого варианта технологической схемы при различном соотношении Zr : ДБФК для подавления экстракции железа и выведения его в рафинат с помощью аскорбиновой кислоты. Необходимо отметить, что возможность отделения осадкообразующих элементов от ТПЭ и РЗЭ до их разделения позволяет значительно упростить операции фракционирования как по кислотной схеме, так и с использованием комплексообразователя. В табл. 4 отражены результаты испытаний

технологической схемы с предварительным восстановлением железа и реэкстракцией Мо раствором ДТПА с аскорбиновой кислотой. После удаления железа в ходе экстракции ТПЭ, РЗЭ и Мо и последующего выведения Мо осуществляется операция разделительной реэкстракции ТПЭ и цериевой группы РЗЭ с помощью раствора ДТПА в муравьиной кислоте.

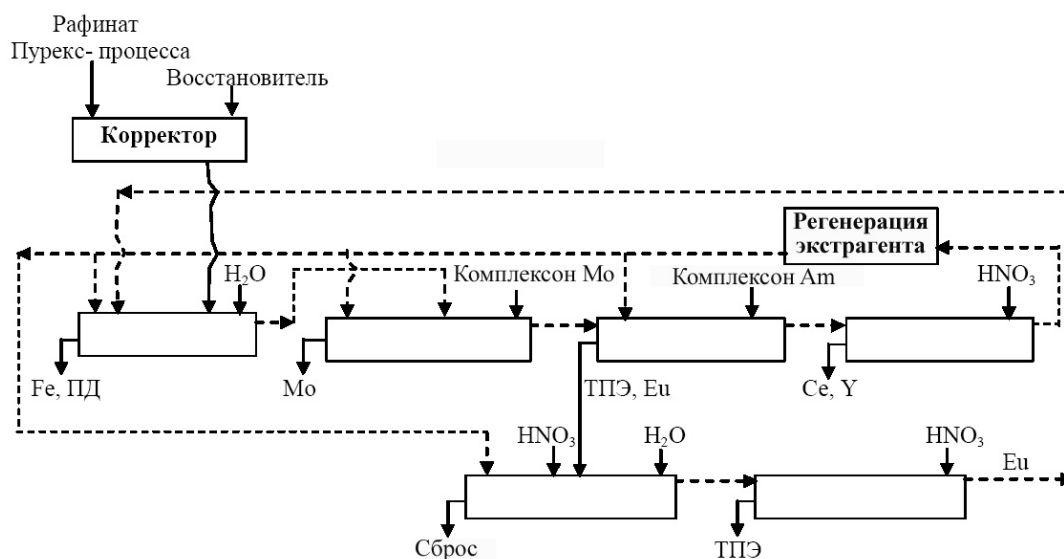


Рис. 9. Второй вариант двухциклической схемы фракционирования Мо, ТПЭ, РЗЭ и Y из рафината Пурекс-процесса с использованием КЦС ДБФК

Далее водная фаза подкисляется в протоке и непрерывно поступает на концентрирование и кислотное разделение ТПЭ и Eu во втором неполном цикле (см. рис. 9) с зацикловкой части иттриевых земель (Sm, Eu, Gd) с органической фазой в голову экстракционного процесса.

Таблица 4

Технологические продукты во втором варианте двухциклической схемы фракционирования Мо, ТПЭ, РЗЭ и Y

Наименование продукта	HNO ₃ , моль/л	Состав раствора, г/л			
		ТПЭ	РЗЭ	Мо	Fe
Рафинат Пурекс-процесса	1,6	0,26	7,3	2,15	0,23
Рафинат I цикла	0,8	< 10 ⁻³	< 10 ⁻³	0,08	0,2
Реэкстракт Мо	0,4	–	–	10,6	~ 0,01
Реэкстракт ТПЭ I цикла	pH=2,5	0,25	0,1 (Eu)	0,2	0,03
Реэкстракт РЗЭ	5,0	< 10 ⁻³	3,9	< 0,01	< 0,01
Реэкстракт ТПЭ II цикла	4,2	2,0	0,2	–	< 0,01
Рафинат II цикла (сброс)	0,5	< 10 ⁻³	< 10 ⁻²	0,15	–
Оборотный экстрагент II цикла	–	–	0,1 (Eu)	0,05	0,1

По результатам проведенных испытаний были уточнены составы продуктов и режимы процесса, которые позволят достичь коэффициентов очистки РЗЭ от Am более 100 при очистке последнего от Eu в 15 раз. При этом коэффициент очистки Am от Ce (и La) будет примерно 1000, а от остальных РЗЭ цериевой подгруппы будет иметь промежуточные значения.

3. Разработка принципиальной экстракционной схемы процесса переработки реальных хранимых жидких радиоактивных отходов

В отсутствие необходимости глубокого фракционирования при переработке хранимых ЖРО можно предложить технологический процесс, включающий следующие операции:

- осаждение железа с помощью ДБФК с последующим растворением осадка в карбонатном растворе;
- экстракцию радионуклидов и сопутствующих элементов 0,2–0,6 моль/л КЦС ДБФК в 30 % ТБФ (за исключением Cs, который сбрасывается в рафинат);
- реэкстракцию всех извлеченных из отходов элементов вместе с ДБФК раствором карбоната аммония, содержащим $(\text{NH}_4)_4\text{ЭДТА}$;
- концентрирование реэкстракта в 10–12 раз путем упаривания;
- разделение кубового остатка на две фазы в центрифуге, промывку органической фазы разбавленной азотной кислотой, отделение ДБФК и регенерацию экстрагента;
- кальцинацию сконцентрированных водных продуктов реэкстракции;
- совместную или отдельную обработку кальцинатов с получением стекла или керамики в зависимости от состава отходов, подлежащих переработке: при совместной обработке кальцинатов производится либо их смешивание с основой и плавление боросиликатного стекла, либо прессование (с добавками или без них) и термическая обработка с получением минералоподобной керамики; при отдельной обработке кальцинат радионуклидов отверждается в стекло или керамику, в то время как кальцинат нитратного промывного раствора направляется на цементирование [9].

Проверка жидкостной части этого процесса, предусматривающая выделение Sr в отдельную фракцию и очистку его от альфа-нуклидов, была осуществлена на реальном растворе Гатчинского научно-экспериментального комплекса (НЭК) Радиового института. Были собраны растворы от обмывки экстракционного и выпарного оборудования, проливы, а также различные некондиционные разбавленные растворы, полученные в ходе экспериментальных работ по переработке ОЯТ АЭС и регенерации Pu, содержащие большое количество солей и поверхностно-активных веществ. После упаривания из раствора были выделены U и Pu по схеме Суперпурекс [18].

Полученный рафинат содержал менее 10 мг/л U, 3 мг/л Pu, менее 10 мг/л Np и 62 мг/л Tc, а также 4,3 г/л Fe и 18,5 г/л РЗЭ. Удельная альфа-активность раствора, обусловленная присутствием Am и Cm, составляла $2,1 \cdot 10^{10}$ Бк/л, тогда как удельная гамма-активность была равна $4,7 \cdot 10^{10}$ Бк/л и на 80 % определялась ^{137}Cs , а на 20 % – ^{154}Eu . Рафинат был направлен на дальнейшую переработку, которая включала осаждение железа с помощью ДБФК и фильтрацию маточного раствора. Состав раствора после осаждения железа представлен в табл. 5. Этот раствор был направлен на экстракционную переработку с использованием в качестве экстрагента раствора 0,4 моль/л ЦС ДБФК ($[\text{Zr}] : [\text{ДБФК}] = 1 : 9$) в 30 % ТБФ с изопаром L.

Для экстракционной переработки РАО с помощью КЦС ДБФК на высокоактивном продукте был изготовлен и смонтирован в двух горячих камерах Гатчинско-

го НЭК стэнд смесителей-отстойников с пульсационным перемешиванием фаз. Принципиальная схема экстракционного стэнда представлена на рис. 10.

Таблица 5

Состав РАО после осаждения железа

Декантат	Mo, г/л	¹³⁷ Cs, Бк/л	¹⁵⁴ Eu, Бк/л	⁹⁰ Sr, Бк/л	Σα, Бк/л	Tс, мг/л	ΣPЗЭ, г/л	HNO ₃ , моль/л	NH ₄ NO ₃ , моль/л	Fe, г/л
Исходн.	0,2	3,7·10 ¹⁰	9,5·10 ⁹	3,6·10 ¹⁰	2,1·10 ¹⁰	62	18,5	2,5	–	4,3
1	0,12	3,1·10 ¹⁰	3,5·10 ⁹	3,1·10 ¹⁰	1,6·10 ¹⁰ :	50	15,0	1,7	0,4	0,27
2	0,05	2,9·10 ¹⁰	2,0·10 ⁹	2,8·10 ¹⁰	1,2·10 ¹⁰ : ²⁴¹ Am – 37% Pu – <2,5% Cm – 60%	46	13,0	1,5	0,45	0,032

Раствор поступил на переработку с существенной задержкой, в связи с чем в нем накопилась МБФК в заметных количествах, что объясняется радиолитическим разложением избытка ДБФК, внесенного при осаждении железа. Проведенные перед началом опыта лабораторные тесты выявили снижение растворимости сольватов ДБФК с РЗЭ в экстрагенте. Поэтому исходный раствор был разбавлен перед переработкой в 2,5 раза.

Результаты испытаний отражены в табл. 6. После извлечения ТПЭ и РЗЭ предварительно нейтрализованный рафинат отправлялся на извлечение стронция. В блоке реэкстракции стронция осуществлялась также подпитка экстрагента ДБФК и цирконием, который вводился в присутствии 0,1 моль/л H₂C₂O₄. Щавелевая кислота была добавлена для предотвращения образования эмульсии, получающейся в органической фазе КЦС ДБФК при использовании аппаратов типа “смеситель–отстойник”. Для подпитки применяли ДБФК в виде водного раствора аммонийной соли ДБФК (в растворе 2 моль/л NH₄OH), используя для этого регенерированные продукты от разложения дибутилфосфата железа раствором аммиака, а также отслоившуюся фазу дибутилфосфата аммония, получаемую при остывании кубового раствора от упаривания карбонатного реэкстракта ТПЭ и РЗЭ.

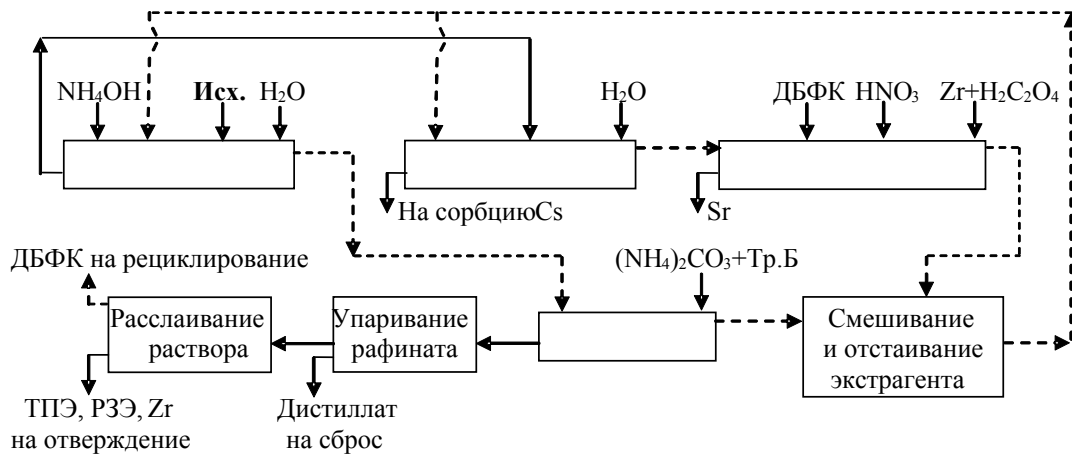


Рис. 10. Технологическая схема переработки реальных РАО

Таблица 6

Состав полученных продуктов в опыте на реальном растворе

Экстрагент: 0,4 моль/л КЦС ДБФК в 30 % ТБФ с изопаром L

Наименование потока	HNO ₃ , моль/л	Концентрация радионуклидов, Бк/л			
		ТПЭ	¹³⁷ Cs	¹⁵⁴ Eu	⁹⁰ Sr
Исходный раствор	2,0	2,6·10 ⁹	1,2·10 ¹⁰	0,8·10 ⁹	7,5·10 ⁹
Первичный рафинат	0,1	1,2·10 ⁷	8,1·10 ⁹	< 2·10 ⁸	~ 5·10 ⁹
Вторичный рафинат	0,45	–	6,3·10 ⁹	< 1·10 ⁷	2,8·10 ⁸
Реэкстракт Sr	1,6	1,4·10 ⁵	3,5·10 ⁵	1,3·10 ⁵	2,5·10 ⁹
Реэкстракт ТПЭ и РЗЭ	–	6,8·10 ⁸	< 2·10 ⁶	2,1·10 ⁸	–

Удалось достичь 99 %-го извлечения РЗЭ и ТПЭ с последующим выведением их в раствор 15 % (NH₄)₂CO₃ в присутствии 0,05 моль/л ЭДТА, переведенного в Н⁺-форму. Извлечение Sr при кислотности рафината 0,35–0,45 моль/л составляло в среднем примерно 97 %, а его реэкстракт был очищен от Cs, РЗЭ и ТПЭ на 3–4 порядка.

Заключение

Экстракционная система на основе КЦС ДБФК, растворенной в 30 % ТБФ, весьма перспективна для переработки жидких радиоактивных отходов, так как не образует отдельной категории органических отходов и при этом способна извлекать большинство элементов из растворов различного состава при использовании относительно недорогих и доступных компонентов.

Список литературы

1. Weaver B. Enhancement by Zirconium of Extraction of Cations by Organophosphorus Acids-I (monoacidic phosphonates) // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968, v. 30. p. 2233-2241.
2. Синегрибова О. А., Ягодин Г. А., Коцарь Н. С. и др. Об экстракции европия ди-2-этилгексилфосфорной кислотой, содержащей цирконий // Ж. неорг. химии. 1975, т. 20, № 1, с. 189-193.
3. Плесская Н. А., Синегрибова О. А., Ягодин Г. А. Экстракция европия в этилгексилфенилфосфоновую кислоту, содержащую цирконий // Ж. неорг. химии. 1975, т. 20, № 9, с. 2536-2540.
4. Шестериков В. Н., Смелов В. С., Мухин И. В. и др. Экстракционные свойства кислых циркониевых солей фосфорорганических кислот применительно к задаче выделения ТПЭ, РЗЭ и ⁹⁰Sr из жидких высокоактивных отходов (ЖВАО) // Тез. докл. IX Всесоюзн. конф. по экстракции (Адлер). М.: АН СССР, 1991. с. 226.
5. Sistkova N. V., Chotivka V., Mobiusova J. Effect of Zirconium(IV) on the Extraction of Strontium by Some Acidic Organophosphorus Extractants // J. Inorg. Nucl. Chem. 1974, v. 36. No. 5. p. 1135-1139.
6. Зильберман Б. Я., Голецкий Н. Д., Шмидт О. В. и др. Межфазное распределение ДБФК в двухфазных азотнокислых системах с ЦС ДБФК и ТБФ // Радиохимия. 2007, т. 49, № 4, с.344-347.
7. Шмидт О. В., Зильберман Б. Я., Федоров Ю. С. и др. Экстракционные свойства циркониевой соли дибутилфосфорной кислоты при извлечении ТПЭ и РЗЭ из азотнокислых растворов // Радиохимия, 2002, т. 44, № 5, с. 428-433.

8. Федоров Ю. С., Зильберман Б. Я., Шмидт О. В. и др. Экстракция ТПЭ, РЗЭ и Мо из азотной кислоты раствором циркониевой соли дибутилфосфорной кислоты // *Радиохимия*, 2000, т. 42, № 4, с. 338-344.
9. Zilberman B. Ya., Fedorov Yu. S., Shmidt O. V. et al. Process Development for the Treatment of Radioactive Waste Using Zirconium Salt of Dibutylphosphoric Acid Dissolved in 30 % Tributylphosphate // *Extend. Abstr. VI Int. Conf. Nucl.&Radiochemistry (NRC-6)*. FRG, Aachen. 2004. FZJ. p. 634-636.
10. Zilberman B. Ya., Fedorov Yu. S., Shmidt O. V. et al. Extraction of Transplutonium and Rare-Earth Elements, Molybdenum and Iron with Zirconium Salt of Dibutylphosphoric Acid // *Czech. J. of Phys.* 2003, v. 53, S.A. p. 479-486.
11. Шмидт О. В., Зильберман Б. Я., Федоров Ю. С. и др. Влияние трибутилфосфата на экстракцию ТПЭ и РЗЭ дибутилфосфорной кислотой и ее циркониевой солью из азотнокислых растворов // *Радиохимия*, 2003, т. 45, № 6, с. 537-542.
12. Шмидт О. В., Зильберман Б. Я., Федоров Ю. С. и др. Экстракция азотной кислоты растворами циркониевой соли дибутилфосфорной кислоты в 30 % ТБФ и ксилоле // *Радиохимия*, 2006, т. 48, № 3, с. 241-245.
13. Шмидт О. В., Зильберман Б. Я., Федоров Ю. С. и др. Экстракция щелочноземельных элементов из азотной кислоты раствором циркониевой соли ДБФК // *Радиохимия*, 2007, т. 49, № 3, с.221-225.
14. Сухарева С. Ю., Зильберман Б. Я., Мишин Е. Н. и др. Поведение железа при экстракции РЗЭ и ТПЭ с помощью ЦС ДБФК // *Химическая технология*, 2003, т. 4, № 8, с. 31-35.
15. Пузиков Е. А., Зильберман Б. Я., Федоров Ю. С. и др. Разработка математической модели для расчета стационарных режимов экстракционных каскадов при переработке ОЯТ АЭС с использованием ТБФ-совместимых процессов // *Радиохимия*, 2004, т. 46, № 2, с. 136-143.
16. Глеков Р. Г., Шмидт О. В., Зильберман Б. Я. и др. Разделение ТПЭ и РЗЭ с использованием циркониевой соли ДБФК // *Химия и технология экстракции*. т. 1: Сб. научных трудов РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 2001, с. 235-244.
17. Glekov R. G., Shmidt O. V., Zilberman B. Ya. et al. TPE/RE Separation with the Use of Zirconium Salt of HDBP // *Czech. J. Phys.* 2003, v. 53. S.A. p. 595-601.
18. Zilberman B. Ya., Fedorov Yu. S., Mishin E. N. et al. Superpurex as an Optimized TBP-Compatible Process for Long-Lived Radionuclide Partitioning // *Proc. Int. Conf. "Global'2003"*. New Orleans, USA. 2003, p. 503-507.
19. Zilberman B. Ya., Fedorov Yu. S., Shmidt O. V. et al. High Level Waste Treatment Using Zirconium Salt of HDBP with Regard to Localization of Precipitate – Forming Elements // *J. Nucl. Sci. Techn.* 2007, v. 44, No 3, p.423-430.

Partitioning of Long-Lived Radionuclides Using the Solvent Based on Zirconium Salt of Dibutyl Phosphoric Acid

O. V. Shmidt, B. Ya. Zilberman, Yu. S. Fedorov

Acidic zirconium salt of dibutyl phosphoric acid (ZS HDBP) is effective for extraction of transplutonium (TPE) and rare earth (RE) elements, as well as for that of Mo and some other elements from neutral and weak acid aqueous solutions. The solution of ZS–HDBP in 30 % tributyl phosphate (TBP) is a very perspective solvent for the treatment of radwaste of different composition. The results of laboratory-scale investigation on extraction equilibriums in the systems containing ZS–HDBP have allowed to elaborate the basic flowsheet for the treatment of HLW and ILW with extraction of radionuclides and concomitant elements and their partitioning to fractions, and to test the flowsheet using simulate and real solutions.

Исследования в области прикладной радиохимии, проведенные и инициированные академиком А. А. Гринбергом в Радиевом институте

Д. Н. Быховский

По приглашению В. Г. Хлопина А. А. Гринберг начал работать в Радиевом институте в январе 1943 года. Вскоре во главе небольшой бригады он стал участвовать в широко развернувшихся исследованиях, направленных на создание технологии выделения плутония из облученного урана. Бригада проверяла, в частности, висмут-фосфатную схему. Результаты получились сомнительные, что позволило от этой схемы своевременно отказаться. Удачным оказалось предложение А. А. Гринберга использовать при выделении плутония оксалатный процесс. Осаждение именно оксалата до сих пор применяется в процессе изготовления PuO_2 . Полезными и перспективными стали и многие другие предложения А. А. Гринберга. Были предложены эффективный восстановитель (ронгалит) для получения соединений урана(IV) и сильный “бес-солевой” окислитель (озон) для использования в различных радиохимических процессах. Разработана оксалатная схема переработки облученных урановых блоков, элементы которой успешно применялись на двух комбинатах для выделения плутония из отходов. Доказана возможность проведения оксалатного осаждения в окислительных условиях и получения на этой основе смешанных оксидов $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$ в широком диапазоне отношений Pu/U . Было показано, что так называемые “аномальные смешанные кристаллы” образуются вполне закономерным образом и нередко могут быть использованы для выделения и концентрирования радиоактивных элементов.

1. Первые технологические работы. Разработка и проверка оксалатной схемы

В 1939 году была опубликована работа, в которой А. А. Гринберг и Ф. М. Филинов, используя изотоп ^{82}Br , доказали существование обмена ионами брома в растворе между комплексными бромиды платины и бромидом калия [1]. Это была одна из первых работ с использованием радиоактивных индикаторов. В статье авторы благодарят академика В. Г. Хлопина и его сотрудников за предоставление радиоактивного изотопа и содействие при проведении измерений. Так началось сотрудничество А. А. Гринберга с Радиевым институтом, а в начале 1943 года он был принят в институт на должность начальника химического отдела. Очевидно В. Г. Хлопин уже знал о том, что институту предстоит участвовать в работе по созданию ядерного оружия, и приглашал перспективных ученых, знакомых с явлением радиоактивности.

Институт в это время находился в Казани, его экспериментальная база была крайне незначительна, но уже в апреле 1943 г. ему была поручена разработка технологии выделения “эка-рения” (Np) и “эка-осмия” (Pu) из облученного нейтронами урана [2]. По-настоящему работа началась после возвращения института в Ленинград. Были организованы бригады (Хлопина, Гринберга и Никитина) для работы по трем направлениям [3]. Бригада Гринберга, включавшая Б. В. Птицына, Ф. М. Филинова и В. Н. Лаврентьева, должна была проверить висмут-фосфатную схему. Начались также исследования химических свойств урана и плутония. В лаборатории в это время работали и молодые аспирантки Г. И. Митрофанова (Петржак) и Л. Е. Никольская; наряду с работами по технологии они известны своими исследованиями оксалатных комплексов урана (Галина Ивановна) и изотопного обмена в соединениях платины (Любовь Евгеньевна).

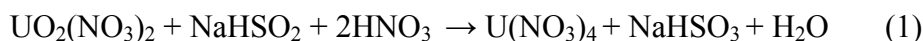
При проверке висмут-фосфатной схемы не достигалось стабильно высокое извлечение плутония, и работа в этом направлении была прекращена. В лаборатории же Гринберга основное внимание было обращено на разработку оксалатных процессов, которые оказались более перспективными.

В США (в Хэнфорде) висмут-фосфатная технология использовалась с 1944 по 1952 год. Для этой технологии характерно образование трудно перерабатываемых отходов. В Хэнфорде накопилось много таких отходов, и изучение путей их переработки пока (к началу XXI века) еще не продвинулось дальше работы на модельных осадках [4].

С учетом всех результатов, полученных в Радиевом институте к маю 1945 года, для выделения и очистки плутония на будущем заводе была предложена ацетатная технология, разрабатываемая бригадой Хлопина, с фторидными завершающими операциями [3]. Ацетатная технология имела ряд преимуществ перед висмут-фосфатной, но применение плавиковой кислоты на завершающих операциях привело к значительным трудностям [5]. Предлагаемый Гринбергом оксалатный процесс был бы лучше, но нужно учесть, что работа в то время проводилась в очень сжатые сроки с применением малых количеств плутония, и в полной мере оценить преимущества оксалата плутония, вероятно, тогда было трудно. В дальнейшем именно оксалат стал применяться (и до сих пор применяется) в технологии производства диоксида плутония различного назначения. Переходу к использованию оксалата плутония на комбинате, известном сейчас как ПО «Маяк», способствовали работы, проведенные под руководством А. Д. Гельман и Л. П. Сохиной.

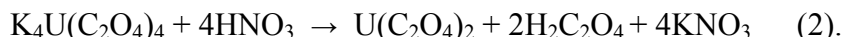
В лаборатории Гринберга в первые годы работы по химии и технологии плутония имелись только “индикаторные” количества этого элемента, поэтому основные результаты получались в опытах по его соосаждению с различными носителями. Одновременно изучались условия синтеза и свойства соединений, в особенности оксалатов, урана в шести- и четырехвалентном состоянии [6, 7]. Проведенные исследования позволили предложить для выделения из раствора облученных урановых блоков и очистки плутония и урана оксалатную схему, которая, в отличие от ацетатной, могла быть сделана “бессолевой”. В основе этой схемы лежали два оксалатных процесса: соосаждение плутония с оксалатом четырехвалентного урана $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ для его концентрирования и отделения от основной массы урана, присутствующего в шестивалентном состоянии, и осаждение урана(VI) в виде оксалата уранила $UO_2C_2O_4 \cdot 3H_2O$ для его очистки от осколков деления и других примесей.

Для осуществления первого процесса прежде всего необходимо было найти подходящий восстановитель для перевода устойчивого в азотнокислых растворах шестивалентного урана в четырехвалентное состояние. Очень удачным оказалось предложение А. А. Гринберга использовать в качестве восстановителя ронгалит (формальдегид-сульфоксилат натрия $CH_2O \cdot NaHSO_2 \cdot 2H_2O$). Реакция восстановления, как было установлено, описывается следующим уравнением [8]:



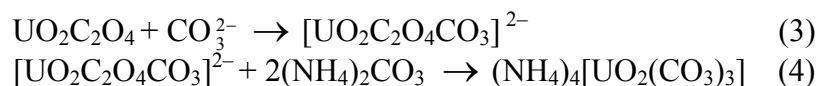
Формальдегид в реакции (1) не участвует и в дальнейшем не вызывает осложнений. Реакция (1) достаточно быстро проходит при комнатной температуре и при умеренном нагревании. Было разработано несколько способов кристаллизации оксалата урана для выделения плутония. Первоначально в качестве осадителя использовался раствор комплексной калиевой соли уранщавелевой кислоты (К-соли), которая превращалась в оксалат урана после приливания к азотнокислому раствору,

содержащему плутоний, (реакция (2)). К-соль получали, растворяя оксалат урана, синтезированный в “чистых условиях”, в растворе оксалата калия:



В дальнейшем, переходя к опытам на реальных растворах, К-соль заменили на NH_4 -соль. Наконец, с учетом соотношения между реагентами в уравнении (1) оказалось возможным получать необходимое количество урана(IV), добавляя раствор ронгалита непосредственно в раствор, содержащий уран и плутоний.

Во втором основном процессе оксалатной схемы использовалось то обстоятельство, что при осаждении оксалата уранила в кислой среде достигается высокая очистка практически от всех примесей. Однако требования к очистке плутония и урана были настолько высоки, что одного осаждения уранилоксалата даже при многократном промывании осадка было недостаточно. Поэтому были найдены условия повторения осаждений путем растворения первого уранилоксалата в карбонате аммония с образованием смешанного комплекса (реакция (3)) и с последующим разрушением этого комплекса избытком азотной кислоты, приводящим снова к кристаллизации уранилоксалата. Аналогичным образом может быть проведено и осаждение третьего уранилоксалата. В качестве последнего осадка (по реакции (4)) может быть получен и трикарбонат уранила:



Карбонатные соединения урана в описываемый период времени детально изучались в Институте общей и неорганической химии под руководством академика И.И. Черняева. Позднее уранилтрикарбонат аммония нашел применение в производстве диоксида урана, предназначенного для изготовления ядерного горючего атомных электростанций.

Оксалатная технология включала также некоторые вспомогательные операции и проверялась в нескольких вариантах. В качестве конечного продукта в линии урана проверяли и оксалат и трикарбонат уранила, показанный в уравнении (4). Общая очистка урана при такой замене существенно не изменялась, но карбонатный вариант позволял регенерировать затраченную щавелевую кислоту.

В связи с использованием в схеме солей аммония появилась необходимость найти простой способ разрушения ионов аммония в растворе. Было разработано несколько разновидностей такого процесса с использованием реакции разложения нитрита аммония $\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Основным плутониевым продуктом оксалатной схемы был оксалат урана(IV), содержащий более 99 % от общего количества плутония. При осаждении оксалата урана достигалась и существенная очистка от γ -излучающих осколков деления. Предполагалось, что дальнейшая переработка полученного осадка будет проходить с применением новых сорбционных или экстракционных процессов, и оксалатная схема в линии плутония заканчивалась растворением полученного оксалатного концентрата.

Оксалатная технология в целом и ее отдельные операции в различных сочетаниях прошли проверку в многочисленных опытах на реальных растворах как в Радиовом институте, так и на ПО «Маяк» и Горно-химическом комбинате (ГХК). В табл. 1 представлен перечень основных прикладных работ (как правило, связанных с оксалатной схемой), проведенных под руководством А. А. Гринберга, и перечислены сотрудники, проводившие эти работы.

Таблица 1

Работы в области прикладной радиохимии, проведенные сотрудниками
лаборатории А. А. Гринберга

<p><i>Первые технологические работы</i> «Бригада»: А. А. Гринберг, Б. В. Птицын, Ф. М. Филинов, В. Н. Лаврентьев. Первые аспиранты: Г. И. Митрофанова (Петржак), Л. Е. Никольская</p>
<p><i>Проверка ацетатно-оксалатной схемы на ПО «Маяк»</i> Л. Е. Никольская, И. К. Петрова</p>
<p><i>Проверка оксалатной схемы в целом на ПО «Маяк»</i> В. П. Арсентьева, Д. Н. Быховский, Ю. С. Варшавский, И. Гельфман, Е. Н. Инькова, Ю. Н. Кукушкин, Г. С. Новиков, Е. А. Шашуков</p>
<p><i>Исследования по применению озона</i> Е. А. Шашуков, В. Е. Вяткин, Н. Н. Попова, Э. М. Рощинская</p>
<p><i>Проверка оксалатной схемы на ГХК после начальной сорбционной операции</i> Д. Н. Быховский, А. А. Козлов, Л. Н. Степанова</p>
<p><i>Разработка технологии и выделение Рu и U из марганцево-ниобиевых пульп (ПО «Маяк», ГХК)</i> Д. Н. Быховский, Г. С. Новиков, М. А. Кузьмина, Г. И. Петржак</p>
<p>В работах по технологии, проводимых в лаборатории в Радиевом институте, участвовали также: А. В. Маслова, Л. И. Евтеев, А. Ф. Вьюгина, Г. С. Ложкина, Д. Б. Смоленская, Т. З. Бочкова</p>

В табл. 1 упомянуты исследования, связанные с применением озона, который был предложен Гринбергом в качестве сильного окислителя, в отличие, например, от бихромата, не загрязняющего раствор посторонними элементами. Применение озона в радиохимии может быть многообразным [9], со временем выяснилось, что особые возможности создает использование озона и в сочетании с оксалатными процессами.

В первых технологиях выделения и очистки плутония достаточно успешно применялись окислительно-восстановительные циклы, при которых чередовались осаждения одних и тех же соединений в присутствии плутония(VI) и после его восстановления до четырех- или трехвалентного состояния. Такой прием использовался во фторидных, фосфатных и ацетатных растворах, но возможность проведения оксалатного осаждения в окислительных условиях казалась маловероятной. А. А. Гринберг предположил, что такой процесс удастся осуществить, если найти окислитель, который будет с большей скоростью окислять низшие валентные формы плутония, чем плутоний(VI) восстанавливается оксалатными ионами. Он предложил автору этой статьи попробовать провести осаждение, например, оксалата тория в присутствии плутония, окисленного до шестивалентного состояния избытком бихромата ка-

лия. Опыты показали, что плутоний в этих условиях практически не захватывается оксалатным осадком, то есть окислительное оксалатное осаждение в принципе возможно. Однако бихромат калия в качестве окислителя все же рекомендовать было нельзя, так как, стабилизируя Pu(VI), он в оксалатной среде довольно быстро восстанавливается. Позднее, в ходе развития работ по применению озона, выяснилось, что именно этот окислитель не только успешно стабилизирует Pu(VI) в оксалатной среде, но и слабо взаимодействует с оксалатными ионами. Эти данные послужили основой для разработки процессов изготовления смешанных оксидов урана и плутония (в виде твердого раствора), которые рассматриваются во втором разделе статьи.

Проверке оксалатной схемы на реальных растворах и применению оксалата урана для выделения плутония из отходов на ПО «Маяк» и на ГХК предшествовало изучение особенностей процесса соосаждения плутония с оксалатом урана. Первоначально предполагалось, что это будет обычное изоморфное соосаждение с замещением в кристаллической решетке ионов U^{4+} на Pu^{4+} . Но при более детальном изучении этой и некоторых родственных систем выяснилось, что плутоний(IV) быстро восстанавливается ураном(IV) до трехвалентного состояния. Это было установлено при сравнении закономерностей соосаждения в системах $U(C_2O_4)_2 - Pu$, $U(C_2O_4)_2 - Ce(III)$ и $U(C_2O_4)_2 - {}^{228}Th(IV)$. О восстановлении плутония(IV) четырехвалентным ураном появились сведения и в литературе [10].

В тот период, когда начиналась разработка процессов выделения плутония, возможность замещения в кристаллических решетках ионов разного заряда вызывала сомнения [11], и поэтому важно было убедиться, что соосаждение с образованием “аномальных смешанных кристаллов” может давать достаточно надежные результаты. Как оказалось, все системы типа $U(C_2O_4)_2 - An(III)$, $Ln(III)$ (с возможной заменой также урана(IV) на другие актиноиды в четырехвалентном состоянии) имеют много общего [12–14]. Их отличает неожиданно высокое соосаждение трехвалентного катиона даже при высокой кислотности раствора (1–2 моль/л HNO_3 или HCl), хотя, как известно, оксалаты трехвалентных лантаноидов и актиноидов более растворимы в кислой среде по сравнению с оксалатами $An(IV)$. Далее особенности этих систем рассматриваются на примере наиболее изученной системы с участием $Ce(III)$. Как показывает рис. 1, сокристаллизация церия(III) с оксалатом урана [13] при достаточно высокой концентрации оксалатных ионов характеризуется более высоким коэффициентом распределения, чем классически изоморфное соосаждение тория(IV) [12] или нептуния(IV) [15]. Однако соосаждение церия резко снижается при уменьшении концентрации $C_2O_4^{2-}$, что свидетельствует об особой роли комплексообразования в подобных системах [16]. По-видимому, в кристаллы трехвалентный катион входит в виде комплекса типа $CeH(C_2O_4)_2$. Здесь и в дальнейшем сокристаллизация из пересыщенного раствора характеризуется коэффициентом λ , рассчитываемым по формуле Дернера и Хоскинса [17], а распределение компонентов в условиях приближения к равновесию – коэффициентом D , рассчитываемым как в работе [11].

Другая особенность неизоморфных систем рассматриваемого типа – это ограниченная смешиваемость компонентов, о которой свидетельствует уменьшение коэффициента λ с увеличением содержания трехвалентного катиона в твердой фазе (рис. 2).

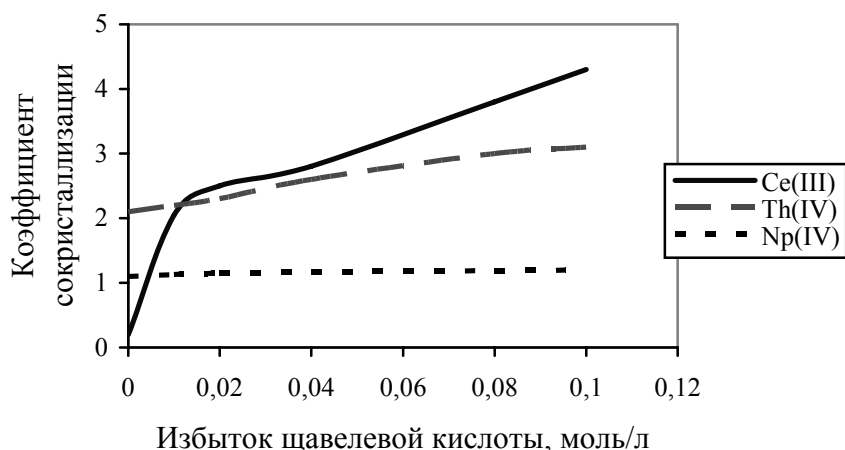


Рис. 1. Влияние концентрации $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в 1 моль/л HNO_3 (указан избыток сверх стехиометрического количества) на коэффициенты сокристаллизации (λ) церия(III), тория(IV) и нептуния(IV) с оксалатом урана

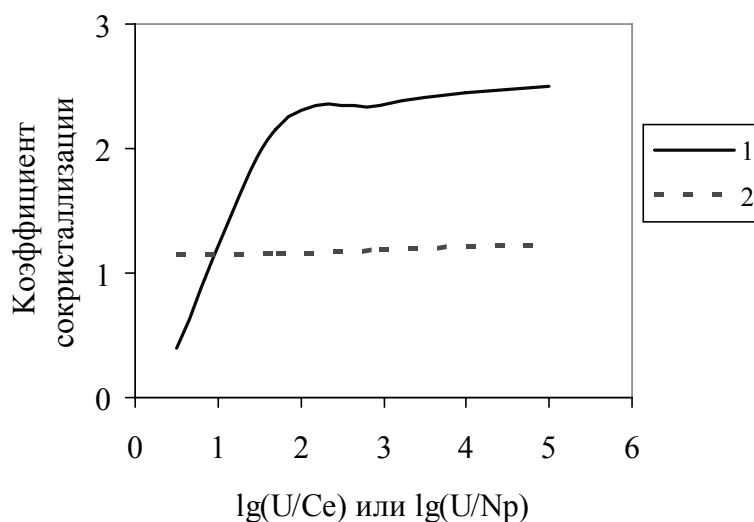


Рис. 2. Зависимость коэффициента сокристаллизации (λ) от атомного отношения U/Ce (1) или U/Np (2) в кристаллах оксалата урана

И, наконец, не менее важной особенностью является неравновесный характер образующихся смешанных кристаллов. Трехвалентный элемент включается в кристаллы в процессе их роста из пересыщенного раствора (вероятно, в связи с особыми условиями на ступенях роста), но в дальнейшем в результате перекристаллизации и диффузии переходит обратно в раствор. На рис. 3 показано, что этот обратный переход осуществляется медленно, но уже за месяц концентрация трехвалентного элемента в растворе возрастает более чем в 20 раз (с 0,1 до ~ 2,5 %), а за 8 месяцев равновесное состояние в системе еще не достигалось.

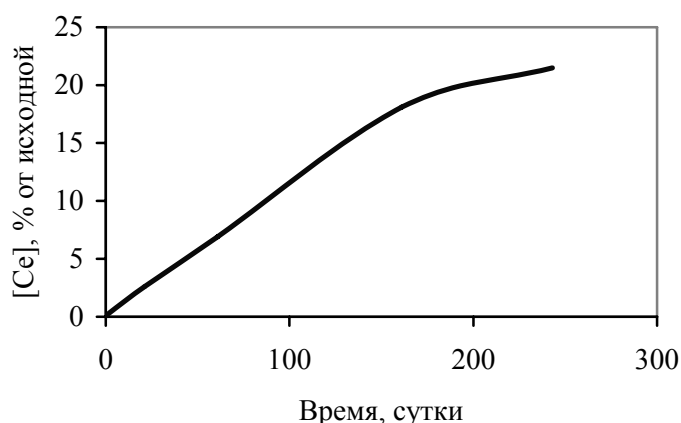


Рис. 3. Выделение Ce(III) в раствор из образовавшихся смешанных кристаллов (состав раствора: 1,0 моль/л HCl, 0,02 моль/л H₂C₂O₄)

В связи с медленным приближением к равновесию в подобных системах удается оценить только наибольшее возможное значение равновесного коэффициента распределения (D), и оно оказывается малым по сравнению с коэффициентом сокристаллизации λ , определяющим захват микрокомпонента в условиях роста кристаллов. В системе U(C₂O₄)₂ – Ce(III) наблюдаются такие соотношения:

Концентрация HCl, моль/л	Концентрация H ₂ C ₂ O ₄ , моль/л	λ	D
1,0	0,010	2,1	< 0,1
1,0	0,020	2,5	< 0,4
2,0	0,010	0,9	< 0,1

Неравновесный характер образующихся смешанных кристаллов в системах рассматриваемого типа при надлежащем выборе условий не играет особой роли, так что успешными оказались и проверка на реальных растворах процесса выделения плутония из высокоактивного раствора облученного урана, и выделение плутония из растворов при переработке марганцево-ниобиевых пульп [18].

Проверка же оксалатной схемы в целом и в сочетании с начальными операциями ацетатного осаждения или сорбционного выделения плутония показала, что она дает более высокую очистку урана и значительно меньше солей в отходах по сравнению с ацетатной технологией. Однако в условиях, когда необходима очень высокая степень очистки конечных продуктов, любая технология, использующая только процессы кристаллизации, оказывается слишком громоздкой. Между тем еще до того, как была закончена разработка оксалатной схемы, появились сведения о возможности применения для очистки урана и плутония во многих отношениях удобного экстрагента – трибутилфосфата. Первые сведения о нем появились в 1949 г., а применение на заводе в Саванна-Ривер (США) началось в 1954 г. [4]. При использовании экстракции гораздо проще осуществляется многоступенчатый непрерывный процесс, чем при использовании осадительных операций, поэтому с появлением ТБФ, естественно, началась подготовка к замене ацетатной технологии на экстракционную. Подготовка заняла довольно длительное время (внедрение экстракции на ПО «Маяк»

проходило в 1976–1979 годы [19]), но осваивать в это время новую осадительную технологию было явно нецелесообразно.

Однако и в условиях, когда глубокая очистка ценных компонентов достигается с помощью экстракции, процессы кристаллизации необходимы для концентрирования нужных элементов и перехода к твердым формам как полезных продуктов, так и отходов. Поэтому и предложенные Гринбергом процессы во многом сохраняют свое значение независимо от применения оксалатной схемы в целом.

2. Перспективы применения процессов, предложенных А. А. Гринбергом

Оксалаты урана и тория могут быть использованы в качестве носителей для выделения Pu, Np, Am, Cm и Ln из растворов различного состава с одновременным их значительным концентрированием и очисткой от многих примесей. (Торий в будущем, вероятно, найдет применение в ядерной энергетике, а оксалат тория, в связи с его исключительно малой растворимостью, может обеспечить особенно высокое концентрирование.) В табл. 2 приведены примеры возможного концентрирования, достигаемого при сосаждении ряда микрокомпонентов с упомянутыми оксалатами в оптимизированных условиях [20].

Таблица 2

Концентрирование микрокомпонентов, достижимое при осаждении оксалатов тория и урана

Микрокомпонент	Носитель	K_d , мл/г	K_c
Pu(V)	Th(C ₂ O ₄) ₂ ·6H ₂ O	$2 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^3$
Pu(IV)		$4 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^2$
Pu(III)		$1,5 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^5$
Ca(II)		$2 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^2$
Th(IV)	U(C ₂ O ₄) ₂ ·6H ₂ O	$7 \cdot 10^3$	70
Ce(III)		$2 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^4$

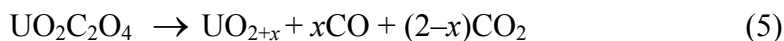
Количественной характеристикой концентрирования служит коэффициент K_c , который показывает, во сколько раз возросла концентрация выделяемого элемента в результате проведения определенной операции [21]. В табл. 2 при расчете K_c использовались объемные концентрации и $K_c = xV_1/V_2$, где V_1 и V_2 – объемы исходного раствора и полученного осадка; x – доля радионуклида, найденная в осадке. В табл. 2 представлены примеры концентрирования, достигаемого при количественном выделении нужного элемента ($x \geq 0,99$). Возможное концентрирование неплохо характеризует и коэффициент K_d , рассчитанный по формуле В. Г. Хлопина [22], часто используемой при изучении сосаждения и сорбции микрокомпонентов.

Ронгалит, предложенный А. А. Гринбергом для получения соединений четырехвалентного урана, по-видимому, до сих пор остается самым удобным для практического применения восстановителем уранилнитрата. Но если нежелательно появление в растворе соединений серы, то можно использовать известные в настоящее время методы электролитического или каталитического восстановления урана(VI). Как показали специальные исследования, которые предшествовали применению

ронгалита на ПО «Маяк» для выделения плутония из отходов, коррозия хромоникелевой стали при восстановлении урана(VI) ронгалитом не была существенной.

Наиболее высокое концентрирование, как показывает табл. 2, может быть достигнуто при соосаждении с оксалатами урана и тория актиноидов и лантаноидов в трехвалентном состоянии, но поскольку для таких систем характерна ограниченная смешиваемость компонентов, они не могут служить основой для изготовления оксидов урана с высоким содержанием плутония или малых актиноидов. Иначе обстоит дело в случае нептуния, который в сочетании с ураном(IV) присутствует в растворе также в четырехвалентном состоянии. Изоморфная система $U(C_2O_4)_2 - Np(IV)$ пригодна как для выделения и концентрирования нептуния, так и для приготовления смешанных оксидов $UO_2 - NpO_2$ с любым соотношением металлов [15, 23]. Потребность в таких оксидах появится, если в условиях замкнутого топливного цикла нептуний решено будет включать в состав регенерируемого топлива.

В то время, когда разрабатывалась оксалатная схема, роль оксалата уранила состояла в том, чтобы обеспечивать высокую очистку облученного урана. Но было очевидно, что это соединение может служить и для получения оксидов урана. При прокаливании на воздухе могут быть получены UO_3 или U_3O_8 , а в газовой среде, не содержащей окислителей, образуется оксид, близкий по составу к UO_2 , благодаря восстановлению урана(VI) оксалатными ионами по реакции:



Таким образом, при использовании уранилоксалата в качестве промежуточного соединения при изготовлении порошков диоксида урана можно совместить операции прокаливания и восстановления, которые в других случаях проводятся последовательно друг за другом.

В настоящее время топливом для атомных электростанций, как правило, служит обогащенный UO_2 , получаемый из гексафторида урана, и на пути от UF_6 к UO_2 нет необходимости выделять какие-либо промежуточные соединения. В современных технологиях необходимые превращения достигаются пирогидроллизом и восстановлением UF_6 в газовой среде. Положение изменится при переходе ядерной энергетики к замкнутому топливному циклу или хотя бы к частичному повторному совместному использованию плутония и урана, выделяемых из отработавшего ядерного топлива. В этом случае естественнее всего проводить совместную очистку этих элементов и без их разделения (или лишь с частичным отделением “лишнего” урана) направлять на изготовление смешанного топлива. Такой подход вполне соответствует существующему стремлению к нераспространению ядерного оружия.

Соотношение между ураном и плутонием в регенерируемом топливе будет зависеть от типа реактора, в котором оно будет использоваться. Вариант без разделения регенерируемых элементов возможен, если перерабатывается топливо тепловых реакторов и в таких же реакторах (с добавлением обогащенного урана) выделяемые делящиеся элементы используются [24]. Частичное же отделение урана возможно [25], и оно потребуется в ряде других случаев. Массовая доля плутония в изготавливаемых смешанных оксидах в различных вариантах может изменяться примерно от 1 до 30 %. Проведенные в Радиовом институте исследования показали, что смешанные оксиды с любым необходимым соотношением Pu/U могут быть получены с применением окислительного оксалатного осаждения, предложенного А. А. Гринбергом.

Как уже отмечалось, наилучшим, или даже единственно возможным, окислителем плутония при таком осаждении является озон. Он надежно поддерживает плу-

тоний в оксалатной среде в шестивалентном состоянии, обеспечивая образование однофазного твердого раствора плутония в соединениях урана. При этом потери щавелевой кислоты за время проведения осаждения не превышают 5 %. Оксалатное осаждение уранила и плутонила может быть проведено с получением обычного оксалата $(U,Pu)O_2C_2O_4 \cdot 3H_2O$ или карбамидооксалата $(U,Pu)O_2C_2O_4 \cdot CO(NH_2)_2$. Второй оксалат имеет более низкую растворимость и кристаллизуется в виде агрегатов кристаллов, образующих плотный осадок, из которого при термической обработке образуются порошки оксидов, обладающие хорошей текучестью [15]. Осаждение первого оксалата обеспечивает более высокую очистку урана и плутония от примесей.

Термическое разложение любого уранилоксалата соответствует уравнению (5), но технологические свойства образующихся порошков оксидов зависят еще от многих факторов. Как было установлено [26], устойчивые на воздухе (после охлаждения) оксиды с благоприятным для изготовления таблеток сочетанием свойств предпочтительно получать прокаливанием оксалатов в слабоокислительной среде (табл. 3), в частности, в присутствии водяного пара или углекислого газа.

Таблица 3

Некоторые свойства оксидов, образующихся при прокаливании карбамидооксалата уранила

Условия прокаливания			Свойства порошков оксидов		
$T, ^\circ C$	Продолжительность прокаливания, мин	Газовая среда	O/U	$S, м^2/г^*$	Насыпная плотность**, $г/см^3$
550	60	Ar + H ₂ O	2,10	4,0	1,7 / 2,2
600	30	CO ₂	2,18	7,0	1,8 / 2,4
600	30	Ar + H ₂ O	2,13	4,2	1,7 / 2,4
650	30	Ar + H ₂ O	2,06	1,8	1,7 / 2,4
700	15	Ar + H ₂ O	2,05	1,2	2,4 / 3,1
700	40	CO ₂	2,05	1,0	2,3 / 3,0

* S – Удельная поверхность.

** – Плотность исходная / с утряской.

Оксалатное осаждение уранила и плутонила может быть особенно полезно в условиях, когда в сочетании с экстракционным циклом будет достигаться очистка этих элементов, достаточная для последующего изготовления топливных таблеток. Если требования к чистоте регенерируемого топлива будут снижены или будет применяться более сложная технология предварительной очистки ценных компонентов, то возможно применение для изготовления смешанных оксидов и других процессов.

Разработка процессов получения необходимых форм делящихся элементов в технологии переработки ОЯТ требует значительных усилий, и следует отметить роль А. А. Гринберга в появлении этого направления исследований в Радиовом институте.

Список литературы

1. Гринберг А. А., Филинов Ф. М. О применении искусственных радиоэлементов для разрешения некоторых проблем химии комплексных соединений // ДАН СССР. 1939, т. 23, № 9, с. 918-920.
2. Шашуков Е. А., Сеницына Г. С., Бутомо С. В. Основание Радиевого института и начальные этапы его деятельности // Радиевый институт им. В. Г. Хлопина. К 75-летию со дня основания. Ред. Е. И. Ильенко. С.-Пб. 1997, с. 8-12.
3. Ильенко Е. И., Абрамова Н. А. Создание первой советской технологии выделения плутония из облученного урана // Там же, с. 14-26.
4. Bond A. H., Nash K. L., Gelis A. V. et al. Plutonium Mobilization and Matrix Dissolution during Experimental Sludge Washing // Sep. Sci. Technology. 2001, v. 36. No. 5-6, p. 1241-1256.
5. Гладышев М. В. Плутоний для атомной бомбы (директор плутониевого завода делится воспоминаниями) // Изд. ПО «Маяк», 1992, с. 29.
6. Гринберг А. А., Петржак Г. И., Евтеев Л. И. Исследования по химии оксалатов урана и тория // ЖНХ. 1958, т. 3. № 1, с. 204-210.
7. Гринберг А. А., Птицын Б. В., Текстер Е. Н. Физико-химические свойства водных растворов комплексных оксалатов уранила // Труды Радиевого института им. В. Г. Хлопина. 1956, т. 7, химия и геохимия, с. 74-81.
8. Гринберг А. А., Никольская Л. Е., Петржак Г. И. и др. Получение малорастворимых соединений четырехвалентного урана с применением ронгалита // Ж. анал. химии, 1957, т. 12, № 1, с. 92-96.
9. Гринберг А. А., Шашуков Е. А., Попова Н. Н. Окисление озоном солей гидразина в водных растворах // ЖНХ, 1968, т. 13, № 8, с. 2039-2043.
10. Rydberg J. The Reduction of Plutonium by Tetravalent Uranium // J. Inorg. Nucl. Chem., 1957, v. 5, No. 1, p. 79-83.
11. Хлопин В. Г., Меркулова М. С. Распределение изотопов тория между кристаллами фтористого лантана и их насыщенным раствором // В. Г. Хлопин. Избранные труды, т. 1, с. 266-268. Изд АН СССР, М.- Л. 1957.
12. Гринберг А. А., Быховский Д. Н. Соосаждение микроколичеств тория (урана X_I) с оксалатом урана // Радиохимия, 1961, т. 3, № 5. с. 528-534.
13. Быховский Д. Н., Гринберг А. А. Соосаждение трехвалентного церия с оксалатом урана // Радиохимия, 1960, т. 2, №. 2, с. 165-174.
14. Быховский Д. Н. Соосаждение трехвалентного церия с оксалатом тория // Радиохимия, 1961, т. 3, №. 5, с. 535-543.
15. Быховский Д. Н., Кузьмина М. А., Новиков Г. С. Применение соосаждения оксалатов для получения смешанных оксидов урана и трансурановых элементов // Третья Российская конференция по радиохимии «РАДИОХИМИЯ-2000». Тезисы докладов. С.-Пб., 2000, с. 160.
16. Гринберг А. А. О значении комплексных соединений для радиохимии // ЖНХ, 1958, т. 3, № 1, с. 195-203.
17. Doerner H. A., Hoskins W. M. Co-precipitation of Radium and Barium Sulfates // J. Am. Chem. Soc. 1925, v. 47, No. 2, p. 662-665.
18. Никольский Б. П. Воспоминания. К истории атомной промышленности СССР // Препринт РИ-245. М. ЦНИИАтоминформ, 1996, с. 15.
19. Лазарев Л. Н. Внедрение экстракционной технологии // Радиевый институт им. В. Г. Хлопина. К 75-летию со дня основания. Ред. Е. И. Ильенко С.-Пб., 1997, с. 31-34.

20. Быховский Д. Н. Концентрирование при кристаллизации или сокристаллизации соединений радиоактивных элементов из водных растворов // Материалы II Международного симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии», Краснодар, 2005, с. 138-139.
21. Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М. Концентрирование микроэлементов // М.: Химия, 1982, с. 14.
22. Хлопин В. Г. Опыт теории дробной кристаллизации радиоактивных веществ // Избранные труды, т. 1, с. 83-86. Изд АН СССР. М.- Л., 1957.
23. Быховский Д. Н., Кузьмина М. А., Новиков Г. С. Патент 1822545 (Россия). Способ получения однофазных смешанных оксидов урана и нептуния // Бюлл. изобр., 1999, № 32, с. 308.
24. Федоров Ю. С., Бибичев Б. А., Зильберман Б. Я. и др. Использование регенерированного урана и плутония в тепловых реакторах. // Атомная энергия, 2005, т. 99, № 2, с. 136-141.
25. Зильберман Б. Я. Оптимизация технологической цепи регенерации облученного ядерного топлива АЭС. // Материалы II Международного симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии», Краснодар, 2005, с. 173-174.
26. Быховский Д. Н., Карпов А. Н., Кузьмина М. А. и др. Способ получения смешанных оксидов урана и плутония. Патент 1822546 (Россия) // Бюлл. изобр., 1999, № 32, с. 312.

Investigations in the Field of Applied Radiochemistry Realized and Initiated by Academician A. A. Greenberg in the Radium Institute

D. N. Bykhovskiyy

On invitation of V. G. Khlopin, A. A. Greenberg began to work in Radium Institute in January 1943. Shortly after at the head of not great team he took part in extended investigations to create technology for the separation of plutonium from irradiated uranium. In particular, the team tested bismuth-phosphate scheme. Results were doubtful, and it allowed to reject this scheme in proper time. Successful was proposition of A. A. Greenberg to use oxalate process in plutonium separating. It is just oxalate precipitation that up to now is used for PuO₂ production. Useful and prospective were many other propositions. Effective reducing agent (rongalit) for the preparation of uranium (IV) compounds, and no-salts creating strong oxidant (ozone) for using in various radiochemical processes were proposed. Oxalate scheme was created for the irradiated uranium treatment elements of which were used with success on two plants for plutonium separation from wastes. It was proved possibility of oxalate precipitation in oxidative condition and production on this base UO₂ – PuO₂ mixed oxides in large range of Pu/U relations. It was shown that so called “anomalous mixed crystals” are formed in quite regular way and often can be used for isolation and concentrating of radioactive elements.

Экстракционный генератор ^{188}Re

М. П. Зыков*, В. Н. Романовский*, А. Т. Филянин**, А. Ю. Цивадзе**,
Д. А. Ткачук*, Е. А. Колобов*, В. В. Бунцев*, О. А. Филянин**

* ФГУП «НПО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина», С.-Петербург

** Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина, Москва

Представлены результаты разработки экстракционного генератора ^{188}Re медицинского назначения. Главным преимуществом такого генератора является возможность использования в качестве исходного материала оксида вольфрама естественного изотопного состава, облученного в атомном реакторе со средним потоком нейтронов ($1,0\text{--}1,4 \cdot 10^{14} \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$). Разделение материнского (^{188}W) и дочернего радионуклидов (^{188}Re) осуществлялось на центробежном полупротивоточном экстракторе, разработанном в ИФХЭ РАН. В результате экспериментов на модельных растворах были выбраны оптимальные условия процесса получения ^{188}Re . Предлагается извлекать ^{188}Re с помощью метилэтилкетона из щелочного раствора (2,5 моль/л KOH + 2,5 моль/л K_2CO_3), содержащего до 200 г/л W. Далее метилэтилкетон выпаривается досуха и остаток растворяется в изотоническом растворе NaCl. Был создан макет экстракционного генератора в горячей камере, на котором была проведена проверка разработанного процесса на активных растворах. Проверка показала, что выход составляет в среднем 89 %, радиохимическая чистота раствора ^{188}Re – около 97 %. Активность ^{188}W была менее $1 \cdot 10^{-3}$ относительно активности ^{188}Re , других радионуклидов – менее $1 \cdot 10^{-4}$. Содержание неорганических примесей в растворе ^{188}Re определяется только чистотой водных растворов, используемых для растворения ^{188}Re . Данный макет генератора можно рекомендовать для создания на его основе коммерческого образца экстракционного генератора ^{188}Re .

Одной из самых перспективных областей использования радиоактивных изотопов является ядерная медицина. Такие широко известные радионуклиды, как $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{123}I и др., используются главным образом для диагностики различных заболеваний [1]. В настоящее время в ряде стран интенсивно проводятся исследования с целью создания радиофармпрепаратов для терапии, прежде всего, онкологических патологий. К группе наиболее перспективных в этом направлении изотопов следует отнести ^{188}Re . Его можно получить как дочерний продукт при бета-распаде ^{188}W . Отличием ^{188}Re от других терапевтических бета-нуклидов (например, ^{89}Sr) является то, что его распад происходит с испусканием мягкого гамма-излучения (15 %) с энергией 155 кэВ. Это дает возможность мониторинга поступления ^{188}Re в ткани или орган и, соответственно, более точного расчета терапевтической дозы облучения.

В основе конструкции имеющегося сорбционного генератора ^{188}Re лежит широко известная конструкция генератора $^{99\text{m}}\text{Tc}$. В генераторах такого типа используется ^{99}Mo , получаемый как продукт деления урана, с удельной активностью до сотен тысяч Ки/г.

Возможности получения ^{188}W с такой удельной активностью нет, так как его основной способ получения – активация нейтронами ^{186}W . Образование ^{188}W связано с двойным захватом нейтронов, и даже облучение обогащенного вольфрама в самых высокопоточных реакторах (Димитровград, Ок-Ридж) позволяет нарабатывать ^{188}W с удельной активностью не более 10 Ки/г. Это определяет его высокую стоимость.

Одним из возможных путей решения проблемы создания более дешевых и эффективных генераторов ^{188}Re может быть использование экстракционной техно-

логии и создание на ее основе регионального централизованного генератора ^{188}Re . В этой области ФГУП «НПО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина»» имеет многолетний опыт производства радиофармпрепарата на основе $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Более 14 лет централизованный генератор $^{99\text{m}}\text{Tc}$, в основе которого лежит центробежный экстрактор, обеспечивает этим препаратом Санкт-Петербург. Следует отметить, что период полураспада ^{188}W (69 дней) существенно больше периода полураспада ^{99}Mo . Это дает возможность создания генератора ^{188}Re , в котором из одной и той же порции ^{188}W можно получать ^{188}Re в течение длительного времени (2–4 месяца в зависимости от активности загруженного в генератор ^{188}W). Большой период полураспада дочернего радионуклида (^{188}Re) позволит поставлять продукцию не только в клиники Санкт-Петербурга.

Экстракционный генератор, являющийся альтернативой сорбционному генератору ^{188}Re , имеет ряд преимуществ при использовании его в качестве регионального централизованного источника ^{188}Re медицинского назначения, среди которых можно указать следующие:

- возможность использования ^{188}W любой удельной активности, достаточной для получения нужной активности ^{188}Re ;
- рений экстрагируется только в форме Re(VII) , который необходим для синтеза на его основе меченых физиологически активных соединений. Другие формы рения остаются в водном растворе;
- можно получить раствор ^{188}Re с высокой объемной активностью, так как сухой остаток, оставшийся после выпаривания метилэтилкетона, можно растворить в небольшом объеме;
- высокая очистка ^{188}Re от неорганических примесей.

К недостаткам экстракционного генератора следует отнести в первую очередь то, что он может быть использован только в качестве централизованного генератора. Он может обслуживаться только высококвалифицированными специалистами в специализированных радиохимических организациях и не может быть поставлен непосредственно в медицинские клиники.

Как указывалось выше, для экстракционного генератора возможно использование материнского нуклида (в данном случае ^{188}W) со сравнительно низкой удельной активностью (менее 1 Ки/г), которая достижима при облучении оксида вольфрама в реакторе со средним потоком нейтронов – $1,0\text{--}1,4 \cdot 10^{14}$ н·см $^{-2}$ ·с $^{-1}$, в частности в реакторе ВВР-М Петербургского института ядерной физики (ПИЯФ). Это приведет к значительному снижению стоимости конечного продукта – ^{188}Re , которая будет сравнима со стоимостью $^{99\text{m}}\text{Tc}$.

Расчеты по накоплению ^{188}W в реакторе ВВР-М с учетом жесткости спектра нейтронов показали, что максимально достижимая удельная активность ^{188}W при облучении природного вольфрама в течение недели составляет 0,03 Ки/г, а при облучении в течение двух недель – 0,05 Ки/г. Таким образом, при двухнедельном облучении 20 г вольфрама активность мишени по ^{188}W составит 1 Ки, что вполне достаточно для зарядки регионального централизованного генератора ^{188}Re .

Для наработки ^{188}W возможно использование мишеней, содержащих металлический вольфрам или триоксид вольфрама. В металлической форме можно получить более компактные мишени, так как плотность металла достаточно высока. Однако растворение металлической мишени – более трудоемкий процесс, требующий применения смеси азотной и фтористоводородной кислот. Затем полученный раствор необходимо многократно упаривать для удаления остатков азотной и фтористо-

водородной кислот. В то же время мишени из триоксида вольфрама можно растворять непосредственно в щелочном растворе, из которого в дальнейшем можно сразу проводить экстракцию ^{188}Re . Поэтому для экстракционного генератора предпочтительнее использовать мишени из триоксида вольфрама.

Следует отметить, что по химическим свойствам система Mo – Tc очень близка к системе W – Re. Поэтому большой опыт, накопленный при длительной эксплуатации генератора $^{99\text{m}}\text{Tc}$, может быть использован при создании экстракционного генератора ^{188}Re . В связи с этим для разделения вольфрама и рения в качестве экстрагента был использован метилэтилкетон (МЭК).

Как следует из литературных данных по экстракции вольфрама [2] и молибдена [3], а также из опыта эксплуатации генератора $^{99\text{m}}\text{Tc}$ в НПО “Радиевый институт им. В. Г. Хлопина”, экстракцию рения и технеция целесообразно проводить из смеси гидроксида и карбоната щелочного металла (натрия или калия). Такая система (щелочной раствор – МЭК) имеет ряд существенных преимуществ, к которым можно отнести:

- высокую растворимость триоксида вольфрама в щелочных средах;
- низкие коэффициенты распределения вольфрама и практически всех других ионов тяжелых металлов;
- извлечение рения метилэтилкетонем из водного раствора только в форме Re(VII) , который используется в дальнейшем для получения радиофармпрепаратов. Остальные формы рения остаются в щелочном растворе;
- высокую летучесть МЭК и его сравнительно низкую температуру кипения. Это позволяет вместо реэкстракции рения просто испарить МЭК, а сухой остаток, содержащий рений, растворить в растворе такого состава, который необходим для дальнейшего использования радиофармпрепарата. Чаще всего таким раствором является 0,9 % водный раствор NaCl .

Гидроксид необходим для повышения растворимости вольфрама. Наличие ионов карбоната в водной фазе приводит сразу к нескольким эффектам:

- повышает коэффициент распределения извлекаемого иона (перрената) (в этом случае ионы карбоната действуют как высаливающий агент);
- уменьшает растворимость как экстрагента (метилэтилкетона) в водной фазе, так и воды в органической фазе;
- способствует более быстрому расслаиванию фаз при экстракции.

Повышению коэффициентов распределения рения способствует и наличие вольфрама в водной фазе, который в данном случае также можно рассматривать как высаливающий агент.

По литературным данным [3] коэффициенты распределения рения при его экстракции из растворов, содержащих натрий, почти в два раза выше, чем при его экстракции из аналогичных растворов, содержащих калий. Поэтому использование натриевых растворов первоначально казалось более перспективным. Однако при приготовлении водных растворов, содержащих гидроксид и карбонат натрия, выяснилось, что в данной системе растворимость вольфрамата натрия существенно уменьшается по сравнению с растворимостью в воде. Если растворимость в воде вольфрамата натрия при 20 °C составляет 422 г/л, то нам удалось приготовить раствор только следующего состава: 1,6 моль/л NaOH + 1,8 моль/л Na_2CO_3 + 97,5 г/л W . Такая концентрация вольфрама в растворе слишком низка для генератора рения.

В связи с вышесказанным система с гидроксидом и карбонатом натрия была признана неперспективной. В дальнейшем все работы проводились с растворами гидроксида и карбоната калия.

В табл. 1 приведены данные экспериментов по определению коэффициентов распределения рения при его экстракции из растворов различного состава. Соотношение объемов водной и органической фаз было 1:1.

Таблица 1

Коэффициенты распределения (K_p) рения при его экстракции метилэтилкетонном из растворов различного состава

№ п.п.	Концентрация компонентов водной фазы			K_p
	КОН, моль/л	K_2CO_3 , моль/л	W, г/л	
1	1,0	1,0	–	9,7
2	2,0	2,0	–	19,7
3	2,5	2,5	–	20,0
4	2,5	2,5	100	22,5
5	2,5	2,5	200	27,0
6	1,7	2,5	300	16,6

Из данных, приведенных в табл. 1, хорошо видно действие карбоната калия и вольфрама как высаливающих агентов. Уменьшение коэффициента распределения в опыте с максимальной концентрацией вольфрама может быть обусловлено более низким содержанием гидроксида калия в водной фазе. Такое снижение коэффициентов распределения в опытах с максимальным содержанием вольфрама в водной фазе можно объяснить дегидратацией ионных ассоциатов Re(VII) [3], а следовательно, и разрушением сольватов.

В исследуемых системах изучалась концентрация вольфрама, однако погрешность определения вольфрама в органической фазе была слишком высокой. По результатам проведенных экспериментов можно только сказать, что коэффициент распределения вольфрама не превосходит 0,01.

В генераторах, которые основываются на применении органических экстрагентов, особое внимание надо уделять возможному появлению продуктов радиолиза этих соединений. Дело в том, что после окончания экстракции целевого изотопа над водным высокоактивным раствором остается немного экстрагента, который подвергается сравнительно длительному облучению (более суток в случае ^{188}Re). Знание состава продуктов радиолиза в конечном продукте может быть полезным при синтезе терапевтических радиофармпрепаратов на его основе.

Ранее [4] было показано, что в экстракционном генераторе $^{99\text{m}}\text{Tc}$ основными продуктами радиолиза МЭК с температурой кипения выше, чем у МЭК, являются его димеры (5-окси-5-метилгептан-3-он и 4-окси-3,4-диметилгексан-2-он). Низкокипящие продукты радиолиза удаляются вместе с МЭК при его выпаривании и, соответственно, не могут влиять на качество препарата.

Чтобы оценить образование продуктов радиолиза экстрагента в генераторе ^{188}Re , первоначально были проведены расчеты поглощенных доз органической фазы для двух значений объемных активностей ^{188}W в водной фазе – 10 и 5 Ки/л. Это соответствует двум различным загрузкам генератора ^{188}Re – 1 и 0,5 Ки. Расчеты проводились согласно модели, приведенной в работе [5].

Было определено, что максимальная поглощенная доза за два месяца работы генератора с загрузкой 1 и 0,5 Ки по ^{188}W может достигнуть $1,2 \cdot 10^6$ и $0,6 \cdot 10^6$ рад соответственно.

Для имитации такой дозы в гамма-пушке ФГУП «НПО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина»» подвергались облучению два образца метилэтилкетона в контакте со щелочным раствором (2,5 М K_2CO_3 + 2,5 М KOH) в течение 11 часов. Один из этих образцов находился в свинцовой защите, которая обеспечивала двукратное уменьшение мощности дозы. Такое же время МЭК контактировал со щелочным раствором без облучения. Сразу после окончания облучения МЭК отделялся от водной фазы. Указанные три образца МЭК были проанализированы во ВНИИМ им. Д. И. Менделеева (табл. 2).

Таблица 2

Содержание димеров после контакта МЭК со щелочным раствором без облучения и при облучении в гамма-пушке

Соединение	Содержание димеров, %		
	Без облучения	Имитация об. активности водного р-ра 5 Ки/л	Имитация об. активности водного р-ра 10 Ки/л
5-Окси-5-метилгептан-3-он	0,108	0,0004	0,0032
4-Окси-3,4-диметилгексан-2-он	0,00005	0,0020	0,0014

В полном соответствии с ранее полученными результатами [4] было подтверждено, что в системе щелочной раствор – МЭК при облучении образуется два основных соединения с температурой кипения выше, чем у МЭК, которые являются димерами МЭК. Из приведенных данных можно сделать вывод, что 4-окси-3,4-диметилгексан-2-он образуется преимущественно при радиационном воздействии на МЭК. Второй димер (5-окси-5-метилгептан-3-он) образуется при контакте МЭК со щелочным раствором, и его концентрация уменьшается при воздействии облучения. Суммарная концентрация обоих димеров с увеличением поглощенной дозы существенно уменьшается, что можно связать уже с радиолизом непосредственно самих димеров.

Основным узлом генератора является центробежный полупротивоточный экстрактор, разработанный в Институте физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН. Экстрактор представляет собой корпус, в котором смонтирован двигатель. На оси двигателя прикрепляется цельносварная насадка. В этой насадке друг над другом размещены первая камера экстрактора, вторая камера и сборное кольцо, в котором собирается экстрагент вместе с извлекаемым ионом металла. Схематично экстрактор представлен на рис. 1.

Принципиальная схема установки по получению ^{188}Re приведена на рис. 2.

Триоксид вольфрама растворяется в щелочном растворе 2,5 моль/л KOH + 2,5 моль/л K_2CO_3 и загружается в первую ступень экстрактора. Во вторую камеру загружается 2,5 моль/л K_2CO_3 (промывной раствор). Объемы водных фаз определяются конструкцией данного аппарата. Исходный раствор используется многократно, так как из раствора ^{188}W ^{188}Re можно извлекать в течение длительного времени (более двух месяцев) по мере накопления ^{188}Re в этом растворе. Промывной раствор во всех случаях используется только один раз.

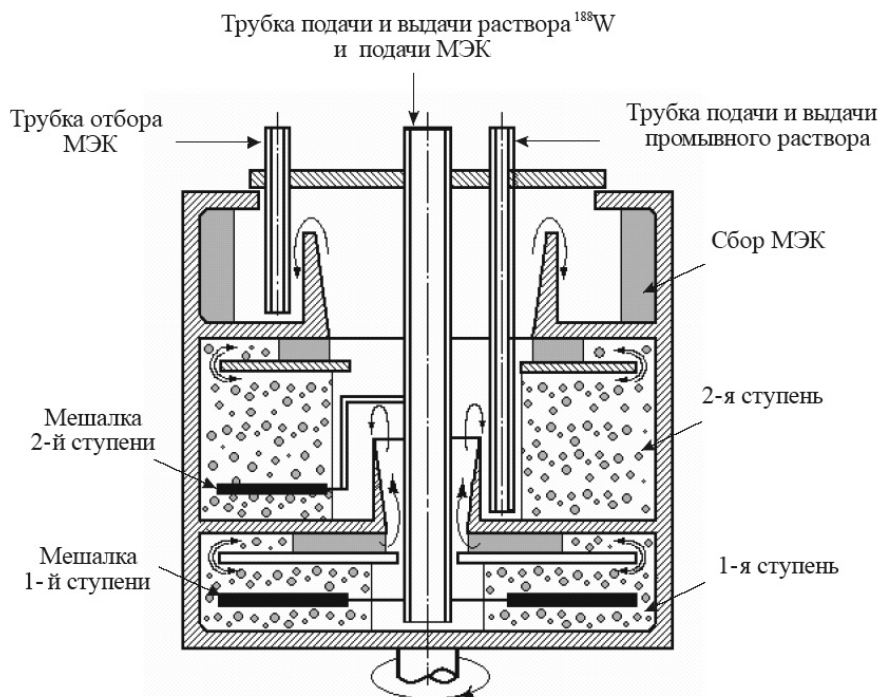


Рис. 1. Схема центробежного экстрактора



Рис. 2. Принципиальная схема установки по производству РФП на основе ^{188}Re

Запускается двигатель экстрактора, и экстрагент подается в первую камеру. МЭК экстрагирует рений из водной фазы, находящейся на первой ступени, и переходит на вторую ступень. Здесь осуществляется дополнительная очистка ценного компонента от различных неорганических примесей. Далее МЭК за счет центробежных сил переходит в камеру для его отбора из экстрактора. МЭК поступает в аппарат-испаритель, где он выпаривается досуха. Остаток растворяется в необходимом объеме 0,9 % раствора хлорида натрия.

Предварительно на неактивных растворах были изучены некоторые параметры экстрактора, влияющие на проведение процесса. Следует отметить, что во время работы экстрактора происходит существенное повышение температуры экстракционной насадки за счет, прежде всего, нагрева двигателя экстрактора и в значительно меньшей степени за счет процессов в насадке. Это может приводить к уменьшению объема МЭК на выходе и, соответственно, к снижению выхода экстрагируемого радионуклида. В связи с этим был проведен целый ряд экспериментов по изучению влияния некоторых параметров на выход МЭК при проведении экстракции. Во всех случаях исходный объем экстрагента был 50 мл.

В табл. 3 приведены данные по выходу МЭК из экстрактора в зависимости от скорости вращения насадки экстрактора.

Таблица 3

Выход МЭК в зависимости от скорости вращения экстрактора

Скорость вращения экстрактора, об/мин	Выход МЭК, мл
1600	43
2000	42
2400	30

Таким образом, исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что оптимальная скорость вращения двигателя экстрактора должна быть не более 2000 об/мин, что соответствует электрическому напряжению на двигателе около 20 В. Исследования проводились, начиная со скорости 1600 об/мин, так как более низкие обороты двигателя могут привести к ухудшению разделения фаз.

Еще одна характеристика, которую можно варьировать при проведении процесса экстракции, – это скорость подачи МЭК в экстрактор. При высокой скорости подачи МЭК при его фиксированном исходном объеме можно сократить время процесса. За счет этого уменьшится нагрев насадки и можно увеличить выход МЭК. Но при этом можно превысить производительность экстрактора и тем самым ухудшить главную характеристику экстрактора – разделение водной и органической фаз. В табл. 4 приведены данные по влиянию скорости подачи МЭК на выход МЭК и значение рН водного раствора остатка после испарения МЭК.

Из представленных данных видно, что оптимальная скорость подачи МЭК при проведении процесса экстракции – 10 мл/мин.

Преыдушие опыты проводились на неактивных растворах.

Таблица 4

Влияние скорости подачи МЭК на выход МЭК и pH водного раствора остатка после испарения МЭК

Скорость подачи МЭК, мл/мин.	pH	Выход МЭК, мл
5	7,4	42
10	6,9	45
16	11,3	51

В следующем цикле экспериментов опыты проводились на активных растворах с целью выяснения оптимального объема МЭК, необходимого для извлечения ценного компонента. Для сравнения были получены данные по Re и $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (табл. 5).

Таблица 5

Выход Re и Tc в отдельные фракции экстракта

Номер фракции	Объем МЭК, мл	Выход, % отн. исходного раствора	
		Re	Tc
1	20	63,3	48,6
2	10	15,0	23,3
3	10	7,9	15,6
4	10	4,4	6,8
5	10	2,9	2,9
6	10	1,8	1,9
7	10		0,9

Из представленных данных видно, что оптимальным объемом МЭК является 50 мл (фракции 1–4), в которых суммарно экстрагируется более 94 % ценного компонента). Большой объем МЭК приводит к увеличению времени процесса, дополнительному привнесению к ценному компоненту примесей, содержащихся в исходном МЭК и образующихся при облучении МЭК в экстракторе при контакте со щелочной средой. Существенных различий при экстракции Re и $^{99\text{m}}\text{Tc}$ из щелочных растворов не видно. Это подтверждает близость химического поведения этих двух элементов в изучаемой системе.

Был также изучен выход ^{188}Re при проведении нескольких экспериментов подряд. Исходный объем МЭК был 50 мл. Данные этих экспериментов представлены в табл. 6, где также приведены и значения pH полученных водных растворов.

Таблица 6

Выход ^{188}Re и значения pH водных растворов

№ п.п.	Выход ^{188}Re , %	pH
1	94	6,52
2	92	6,10
3	78	7,34
4	83	6,52
5	89	6,48
6	86	6,37

Выход ^{188}Re в проведенных исследованиях составил в среднем 89 %. Значение рН растворов свидетельствует о хорошем разделении фаз в экстракторе и, соответственно, хорошем разделении дочернего и материнского нуклидов. Активность ^{188}W была менее $1 \cdot 10^{-3}$ относительно активности ^{188}Re . Активность других радионуклидов была менее $1 \cdot 10^{-4}$.

Одной из важнейших характеристик растворов радионуклидов, предназначенных для использования в ядерной медицине, является их радиохимическая чистота (РХЧ), так как важно, чтобы радионуклид находился в нужной химической форме. От этого зависит распределение препаратов в организме. Особенно это актуально для терапевтических препаратов. В связи с этим была изучена РХЧ нескольких растворов.

РХЧ определяли методом тонкослойной хроматографии на пластинах с силикагелем фирмы Merck в ацетоне по методике [7]. Значение РХЧ во всех случаях превышало 95 %, что следует признать удовлетворительным.

Высокая чистота растворов ^{188}Re , получаемых на созданном в тяжелом боксе макете, была подтверждена изучением содержания неорганических примесей в этих растворах методом ICP MS. Показано, что содержание неорганических примесей в растворе ^{188}Re определяется только чистотой водных растворов, используемых для растворения ^{188}Re .

В результате нескольких экспериментов по апробации технологии и макета экстракционного генератора ^{188}Re было показано, что выбранные режимы работы генератора:

состав водной фазы исходного раствора (первая ступень экстрактора)	2,5 моль/л K_2CO_3 + 2,5 моль/л КОН
состав водной фазы промывного раствора (вторая ступень экстрактора)	2,5 моль/л K_2CO_3
скорость подачи МЭК	6–10 мл/мин
скорость вращения двигателя	2000 об/мин
объем МЭК	50–60 мл

являются оптимальными и обеспечивают получение ^{188}Re высокого качества, а разработанную установку можно рекомендовать для создания на ее основе коммерческого образца экстракционного генератора ^{188}Re .

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект № 1795).

Список литературы

1. Тарасов Н. Ф., Кодина Г. Е., Корсунский В. Н. Разработка и использование радиофармацевтических препаратов // Итоги науки и техники. Серия радиационная биология. Ред. Ю. Н. Касаткин, М., ВИНТИ, 1991, т. 10, с. 5-90.
2. Герлит Ю. Б. Экстракционное извлечение ионных ассоциатов рения(VII): Кандидатская диссертация. / М., ГЕОХИ АН СССР, 1965, 180 с.
3. Фаддеева М. С., Павлов О. Н., Бакунина В. В., Экстракционный метод выделения технеция из облученного молибдена // Журнал неорганической химии, 1958, т. 3, № 1, с. 165-166.
4. Зыков М. П., Романовский В. Н., Вестер Д. В. и др. Применение экстракционного генератора для получения радиофармпрепарата на основе $^{99\text{m}}\text{Tc}$ // Радиохимия, 2001, т. 43, № 3, с. 264-266.

5. Пикаев А. К. Дозиметрия в радиационной химии. М., Наука, 1975, с. 312.
6. Итоги науки и техники. Серия Радиационная биология, т. 10. Радионуклидная диагностика: радиофармпрепараты, дозиметрия, физико-математическое обеспечение / Под ред. Ю. Н. Касаткина, М.: ВИНТИ, 1991, с. 5-90.
7. ФСП 42-0016-2527-02 ФГУП НПО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина».

Extraction Generator of ^{188}Re

M. P. Zikov*, V. N. Romanovskiy*, A. T. Filyanin**, A. Yu. Tsivadze**,
D. A. Tkachuk*, E. A. Kolobov*, V. V. Buntsev*, O. A. Filyanin**

* Khlopin Radium Institute

** Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS

The results of development of ^{188}Re extraction generator for medical purposes are presented. The main advantage of such generator is the possibility to use as starting material the tungsten oxide of natural isotope composition irradiated in reactor with mean neutron flux ($1.0-1.4 \cdot 10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). The parent (^{188}W) and daughter radionuclides were separated on centrifugal semicounter-current extractor elaborated at Institute Physical Chemie and Electrochemie RAS. In the course of experiments with simulated solutions the optimal operating conditions were established for ^{188}Re production process. For this purpose, it is proposed to recover ^{188}Re by methylethylketone from alkaline solution (2.5 M KOH + 2.5 M K_2CO_3) containing up to 200 g/l W. Then methylethylketone is evaporated to dryness and residue is dissolved in isotonic solution of NaCl. A model of the extraction generator in hot box was created and the elaborated process was tested on radioactive solutions. The testing has shown that the yield is 89 % in the average and the radiochemical purity of ^{188}Re solution is ~ 97 %. The activity of ^{188}W was less than $1 \cdot 10^{-3}$ relative to that of ^{188}Re . Activity of other radionuclides was below $1 \cdot 10^{-4}$. The content of inorganic impurities in ^{188}Re solution is determined only by the purity of aqueous solutions used for ^{188}Re dissolution. The generator model may be recommended as a basis for creation of commercial prototype of ^{188}Re extraction generator.

Генератор радиоактивных изотопов ксенона на основе калифорния-252

Ю. В. Дубасов, Н. В. Сквородкин, Е. И. Бирюков, С. А. Пахомов, Н. С. Окунев,
В. Н. Селифонов, А. В. Малышенков

Дается описание генератора радионуклидов ксенона, которые могут в дальнейшем использоваться в качестве калибровочных источников. Указанные источники необходимы для калибровки автоматических установок по измерению активности благородных газов, которыми оснащаются радионуклидные станции международного мониторинга. Представлены экспериментальные данные, полученные при работе генератора, содержащего 0,1 мкг ^{252}Cf .

В последние годы в мире создается развернутая международная сеть по контролю за прекращением ядерных испытаний. Одним из элементов этой сети являются станции радионуклидного контроля. Часть таких станций уже оснащается автоматическими установками измерения объемной активности радиоактивных изотопов ксенона в атмосфере, прототипы которых описаны в работе [1]. Обнаружение радионуклидов ксенона в атмосфере выше фонового уровня может свидетельствовать об истечении радиоактивных газов из зоны не объявленного подземного ядерного взрыва.

Автоматические установки измерения активности благородных газов предназначены для измерения концентрации следующих радионуклидов ксенона: ^{133}Xe ($T_{1/2} = 5,247$ дн), ^{135}Xe ($T_{1/2} = 9,14$ ч), $^{131\text{m}}\text{Xe}$ ($T_{1/2} = 11,93$ дн) и $^{133\text{m}}\text{Xe}$ ($T_{1/2} = 2,19$ дн). Такие установки нуждаются в периодической калибровке по указанным радионуклидам. На первых этапах сравнительной проверки работоспособности установок их калибровка проводилась по источникам, изготовленным из газов, отбираемых на атомных электростанциях или выделяемых из образцов урана-235, специально облученного тепловыми или быстрыми нейтронами.

Нами предлагается лабораторный метод приготовления калибровочной смеси радионуклидов ксенона с использованием препарата калифорния-252 в качестве генератора, из которого выделяются в виде газа радиоактивные изотопы ксенона. Иными словами, раствор препарата ^{252}Cf может использоваться как генератор радиоактивных изотопов ксенона.

^{252}Cf распадается, в основном, за счет α -распада с периодом $T_{1/2} = 2,65$ года (97 %), а также спонтанного деления с периодом полураспада $T_{1/2} = 86$ лет (3 %). Таким образом, при спонтанном делении ^{252}Cf образуется весь спектр осколков деления. Поэтому целесообразно использовать препарат ^{252}Cf как источник радионуклидов ксенона и криптона.

Выполненные нами расчеты показывают, что через 700 ч в препарате калифорния-252 накапливается максимальная активность всех радиоактивных изотопов ксенона. Результаты расчета для препарата массой 1 мкг представлены на рис. 1. Выходы радионуклидов ксенона и характеристики изобарных цепочек при спонтанном делении ^{252}Cf взяты из работы [2]. Состав смеси радиоактивных изотопов ксенона весьма близок к составам, образующимся при делении ядер ^{239}Pu , ^{235}U и ^{238}U нейтронами. Образующиеся при спонтанном делении изотопы криптона имеют более короткие периоды полураспада, не более 5 ч, за исключением криптона-85, период полураспада которого равен 10,7 года. Однако выход криптона-85 довольно мал и энергия его гамма-квантов $E_{\gamma} = 512$ кэВ расположена за пределами области спектра, которая используется для определения радионуклидов ксенона. Через 720 ч после начала накопления в препарате ^{252}Cf активность радионуклидов ксенона дос-

тигнет насыщения, и соотношение активностей радионуклидов будет примерно таким: $^{131m}\text{Xe}/^{133}\text{Xe} = 0,006$, $^{133m}\text{Xe}/^{133}\text{Xe} = 0,03$ и $^{135}\text{Xe}/^{133}\text{Xe} = 1,4$ (табл. 1). Указанное соотношение радиоактивных изотопов ксенона в калибровочном источнике будет меняться в соответствии с постоянными распада λ .

Расчеты, выполненные для 1мкг ^{252}Cf , показывают, что активность ^{133}Xe через 720 ч достигнет величины ~ 19000 Бк.

Таблица 1

Накопление ^{131m}Xe , ^{133}Xe , ^{133m}Xe , ^{135}Xe в препарате ^{252}Cf массой 1мкг после удаления изотопов ксенона (с учетом независимых выходов изотопов)

T , час	^{131m}Xe	^{133}Xe	^{133m}Xe	^{135}Xe	$^{133m}\text{Xe}/^{133}\text{Xe}$	$^{135}\text{Xe}/^{133}\text{Xe}$
$1,00 \cdot 10^0$	$3,34 \cdot 10^{-1}$	$1,05 \cdot 10^2$	$7,35 \cdot 10^0$	$1,98 \cdot 10^3$	$7,00 \cdot 10^{-2}$	$1,88 \cdot 10^1$
$3,00 \cdot 10^0$	$1,00 \cdot 10^0$	$3,13 \cdot 10^2$	$2,18 \cdot 10^1$	$5,50 \cdot 10^3$	$6,95 \cdot 10^{-2}$	$1,76 \cdot 10^1$
$5,00 \cdot 10^0$	$1,66 \cdot 10^0$	$5,19 \cdot 10^2$	$3,58 \cdot 10^1$	$8,53 \cdot 10^3$	$6,89 \cdot 10^{-2}$	$1,64 \cdot 10^1$
$1,00 \cdot 10^1$	$3,31 \cdot 10^0$	$1,02 \cdot 10^3$	$6,93 \cdot 10^1$	$1,44 \cdot 10^4$	$6,77 \cdot 10^{-2}$	$1,40 \cdot 10^1$
$1,50 \cdot 10^1$	$4,93 \cdot 10^0$	$1,52 \cdot 10^3$	$1,01 \cdot 10^2$	$1,83 \cdot 10^4$	$6,64 \cdot 10^{-2}$	$1,21 \cdot 10^1$
$2,00 \cdot 10^1$	$6,54 \cdot 10^0$	$1,99 \cdot 10^3$	$1,30 \cdot 10^2$	$2,11 \cdot 10^4$	$6,52 \cdot 10^{-2}$	$1,06 \cdot 10^1$
$3,00 \cdot 10^1$	$9,69 \cdot 10^0$	$2,91 \cdot 10^3$	$1,83 \cdot 10^2$	$2,42 \cdot 10^4$	$6,30 \cdot 10^{-2}$	$8,31 \cdot 10^0$
$6,00 \cdot 10^1$	$1,87 \cdot 10^1$	$5,38 \cdot 10^3$	$3,07 \cdot 10^2$	$2,67 \cdot 10^4$	$5,70 \cdot 10^{-2}$	$4,96 \cdot 10^0$
$7,20 \cdot 10^1$	$2,21 \cdot 10^1$	$6,26 \cdot 10^3$	$3,44 \cdot 10^2$	$2,68 \cdot 10^4$	$5,50 \cdot 10^{-2}$	$4,29 \cdot 10^0$
$9,60 \cdot 10^1$	$2,87 \cdot 10^1$	$7,85 \cdot 10^3$	$4,03 \cdot 10^2$	$2,69 \cdot 10^4$	$5,13 \cdot 10^{-2}$	$3,43 \cdot 10^0$
$1,20 \cdot 10^2$	$3,49 \cdot 10^1$	$9,24 \cdot 10^3$	$4,46 \cdot 10^2$	$2,69 \cdot 10^4$	$4,82 \cdot 10^{-2}$	$2,91 \cdot 10^0$
$1,44 \cdot 10^2$	$4,07 \cdot 10^1$	$1,05 \cdot 10^4$	$4,77 \cdot 10^2$	$2,69 \cdot 10^4$	$4,56 \cdot 10^{-2}$	$2,57 \cdot 10^0$
$1,68 \cdot 10^2$	$4,62 \cdot 10^1$	$1,15 \cdot 10^4$	$5,00 \cdot 10^2$	$2,69 \cdot 10^4$	$4,33 \cdot 10^{-2}$	$2,34 \cdot 10^0$
$1,92 \cdot 10^2$	$5,14 \cdot 10^1$	$1,25 \cdot 10^4$	$5,16 \cdot 10^2$	$2,69 \cdot 10^4$	$4,14 \cdot 10^{-2}$	$2,16 \cdot 10^0$
$2,16 \cdot 10^2$	$5,63 \cdot 10^1$	$1,33 \cdot 10^4$	$5,28 \cdot 10^2$	$2,69 \cdot 10^4$	$3,98 \cdot 10^{-2}$	$2,03 \cdot 10^0$
$2,40 \cdot 10^2$	$6,09 \cdot 10^1$	$1,40 \cdot 10^4$	$5,37 \cdot 10^2$	$2,69 \cdot 10^4$	$3,83 \cdot 10^{-2}$	$1,92 \cdot 10^0$
$2,88 \cdot 10^2$	$6,94 \cdot 10^1$	$1,52 \cdot 10^4$	$5,48 \cdot 10^2$	$2,69 \cdot 10^4$	$3,61 \cdot 10^{-2}$	$1,77 \cdot 10^0$
$3,60 \cdot 10^2$	$8,04 \cdot 10^1$	$1,65 \cdot 10^4$	$5,56 \cdot 10^2$	$2,69 \cdot 10^4$	$3,38 \cdot 10^{-2}$	$1,64 \cdot 10^0$
$4,80 \cdot 10^2$	$9,49 \cdot 10^1$	$1,77 \cdot 10^4$	$5,60 \cdot 10^2$	$2,69 \cdot 10^4$	$3,16 \cdot 10^{-2}$	$1,52 \cdot 10^0$
$7,20 \cdot 10^2$	$1,14 \cdot 10^2$	$1,87 \cdot 10^4$	$5,61 \cdot 10^2$	$2,69 \cdot 10^4$	$2,99 \cdot 10^{-2}$	$1,44 \cdot 10^0$

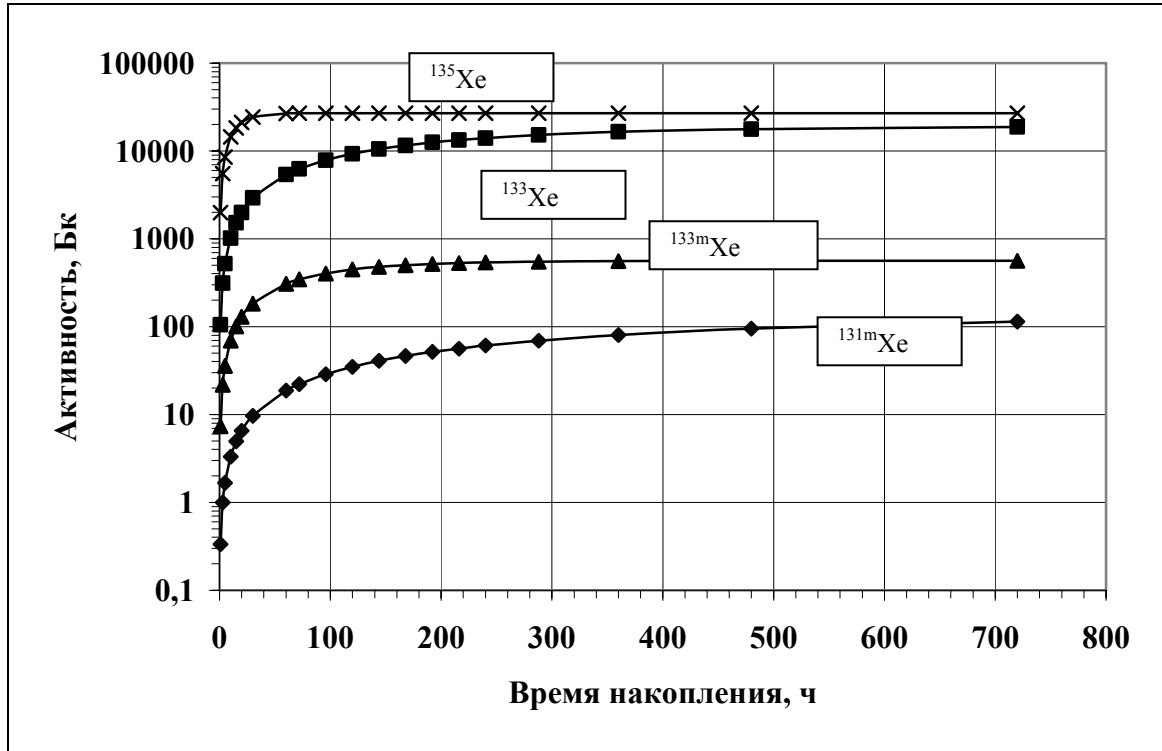


Рис. 1. Накопление радионуклидов ксенона в «генераторе» РБГ при спонтанном делении ^{252}Cf (1 мкг) в разные моменты времени (после удаления газов)

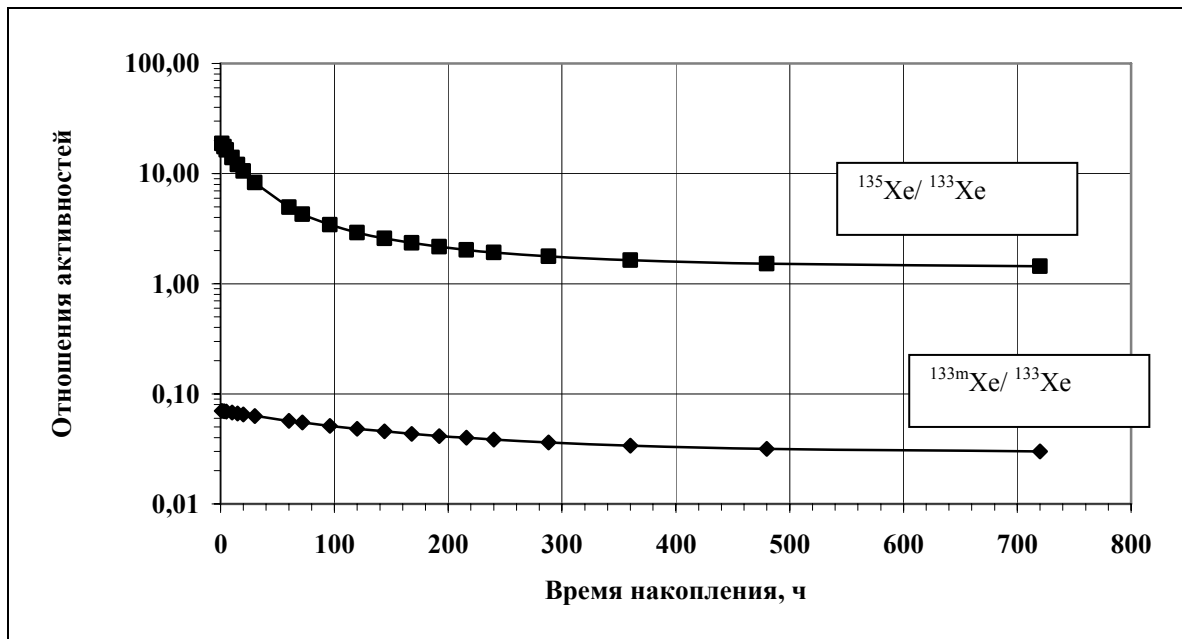


Рис. 2. Изменение отношений активности радионуклидов ксенона в «калифорниевом генераторе» в процессе их накопления (после удаления газов)

Оцененные значения активностей радионуклидов ксенона, необходимых для калибровки установок по определению радионуклидов ксенона в атмосфере, составляют от 1 до 10 Бк. Поэтому для целей калибровки вполне подойдет генератор радионуклидов ксенона, в котором масса ^{252}Cf будет существенно меньше.

Лабораторная установка по производству радиоактивных изотопов ксенона состоит из барботера, в котором содержится азотнокислый раствор калифорния-252, системы очистки выходящего гелия от капельной влаги, аэрозолей (изотопы иода) и других примесей.

Барботер состоит из двух секций (аналог склянки Полежаева), в узкой секции объемом ~ 5 мл содержится раствор ^{252}Cf . Соотношение объемов широкой (для коагуляции капельной влаги) и узкой частей барботера $\sim 3:1$. Для сдувки радионуклидов ксенона используется гелий. Для поглощения паров и капель водной фазы, а также CO_2 , увлекаемых потоком гелия, используется цеолит марки NaA, прокаленный при температуре ~ 400 °С под вакуумом.

Осушенный и не содержащий CO_2 поток гелия, извлекающий из барботера радиоактивные благородные газы (РБГ), пропускается через патрон с поглотителем (активированный уголь СКТ-3С). Патрон с сорбентом охлаждается в сосуде Дюара с помощью ацетоновой эвтектики до -96 °С. Скорость потока гелия предварительно задается с помощью ротаметра.

Изготовленный нами генератор содержит $\sim 0,1$ мкг ^{252}Cf . Примерно через 100 ч после зарядки генератора было проведено первое извлечение РБГ. В течение 1-го часа было извлечено ~ 300 Бк ^{133}Xe и ~ 2800 Бк ^{135}Xe , затем во второй ампуле с сорбентом в течение следующего часа было сорбировано еще ~ 20 Бк ^{133}Xe , и затем в следующую ампулу было введено ~ 40 Бк ^{133}Xe . Таким образом, было выделено более 350 Бк ^{133}Xe , то есть вполне достаточная активность для изготовления нескольких калибровочных источников. Как следует из данных рис. 1, через 720 ч после начала накопления РБГ в генераторе с 0,1 мкг ^{252}Cf может накопиться до 1800 Бк ^{133}Xe и, соответственно, других радионуклидов.

Измерения полученных препаратов ксенона проводились на аттестованном спектрометре с Ge-детектором в течение 7 дней. По данным гамма-спектрометрического анализа, в ампулах с активированным углем, помимо ^{133}Xe и ^{135}Xe , содержались $^{85\text{m}}\text{Kr}$ ($T_{1/2} = 4,48$ ч), ^{88}Kr ($T_{1/2} = 2,84$ ч) продукт распада ^{138}Xe ($T_{1/2} = 14,1$ мин) – ^{138}Cs ($T_{1/2} = 33,4$ мин). Отношение активностей $^{133\text{m}}\text{Xe}/^{133}\text{Xe}$ было меньше 0,15.

Наилучший момент времени для выделения радионуклидов ксенона, пригодных для калибровки измерительных систем, соответствует примерно 10–100 ч после начала накопления радионуклидов. Тогда отношение радионуклидов будет $^{133\text{m}}\text{Xe}/^{133}\text{Xe} = 0,07\text{--}0,05$, $^{135}\text{Xe}/^{133}\text{Xe} = 14\text{--}3$.

Ввиду того что для калибровки установок по измерению благородных газов на станциях международного мониторинга требуются калибровочные смеси, в которых активность $^{131\text{m}}\text{Xe}$ в несколько раз больше, чем ^{133}Xe , в генератор ксенона можно добавлять определенное количество ^{131}I ($T_{1/2} = 8,02$ дн.), который при распаде дает $^{131\text{m}}\text{Xe}$. Тогда выделяемая смесь будет обогащена $^{131\text{m}}\text{Xe}$.

С уменьшением количества ^{252}Cf вследствие α -распада наработку радионуклидов ксенона, при желании, можно повысить, введя в раствор делящиеся нуклиды, например ^{235}U или ^{239}Pu , которые, поглощая спонтанные нейтроны, будут делиться, выделяя дополнительные ядра ксенона и криптона. Можно также ввести D_2O для замедления нейтронов спонтанного деления и снаружи барботера с кали-

форнием-252 поставить бериллиевый отражатель для более полного использования выпускаемых нейтронов.

Таким образом, изготовленный нами лабораторный генератор радионуклидов ксенона позволяет значительно упростить процедуру изготовления калибровочных источников ксенона, не прибегая к облучениям делящихся образцов нейтронами, а также дает возможность изготавливать много источников в любое необходимое время.

На первом этапе были изготовлены образцовые источники радионуклидов ксенона для калибровки автоматических установок определения концентрации радионуклидов ксенона "SAUNA" (Стокгольм) [3], "SPALAX" (Оттава) и лабораторной аппаратуры (Институт атмосферной радиоактивности, Фрайбург, Германия). Указанные установки и аппаратура используются нашими коллоработорами проекта МНТЦ.

Изготовление образцового источника радионуклидов ксенона в виде герметичной ампулы с активированным углем представляется наиболее целесообразным, так как при обычной температуре ксенон прочно сорбирован на угле и такой калибровочный источник может долго сохранять свои параметры. Калибровочные источники были изготовлены в виде небольших стеклянных ампул с активированным углем, на котором радионуклиды ксенона сорбировались при пониженной температуре. Радионуклиды ксенона сорбировались на угле СКТ-3 вместе с носителем – стабильным ксеноном (99,99 %). Измерение активности радионуклидов ксенона выполнялось на гамма-спектрометре с кристаллом из особо чистого германия с колодцем. Для калибровки спектрометра был изготовлен аттестованный образец аналогичной формы и массы с нанесенными на уголь СКТ-3 радионуклидами ^{241}Am , ^{109}Cd , ^{57}Co , ^{139}Ce , ^{137}Cs .

Было также решено измерять не общую активность калибровочного источника, а точно определить объемную активность стабильного ксенона по всем радионуклидам. Тогда при калибровке установки отпадает необходимость в полном извлечении ксенона из контейнера (ампулы), так как в калибруемых установках производится точное измерение объема стабильного ксенона в измерительной ячейке с последующим измерением его радионуклидного состава. Объем сорбированного на угле СКТ-3С стабильного ксенона определялся взвешиванием на аналитических весах с погрешностью не более 0,1 %. Таким образом, точность измерения объемной активности радионуклидов ксенона в калибровочном источнике была обусловлена точностью спектрометрического измерения, которая в значительной степени зависит от активности нуклида при всех прочих равных условиях. Основные параметры изготовленных источников приведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Параметры калибровочного источника ксенона № 1

Изотопы Хе (масса ксенона 0,140 г, общая масса источника 22,95 г, объем – 23,9 см ³ при СТД)	Объемная активность Хе, Бк/см ³ (на момент времени 17:56, 28.09.06 – моск. время)
^{133g}Xe	4,01 ± 0,12
^{133m}Xe	0,18* ± 0,01
^{135g}Xe	16,3±0,5

* Время измерения – 18:34, 28.09.06.

Таблица 3

Параметры калибровочного источника ксенона № 2

Изотопы Хе (масса ксенона 0,208 г, объем – 35,6 см ³ при STD, общая масса источника 21,94 г)	Объемная активность Хе, Бк/см ³ (на момент времени 17:56, 28.09.06 – моск. время)
^{133g} Хе	4,16 ± 0,14
^{133m} Хе	0,187*± 0,01
^{135g} Хе	23,1±0,7

* Время измерения – 18:34, 28.09.06.

Извлечение (десорбция) ксенона с активированного угля обычно осуществляется термически путем нагрева ампулы в маленьком специальном нагревателе, либо путем нагрева в жидкости (вода до 100 °С), либо в этиленгликоле до 170 °С. Известен также способ десорбции газов с угля с помощью этилового спирта. Это одна из самых простых и быстрых операций. При сорбции спирта на угле выделяется скрытая теплота адсорбции, образец разогревается и газ (в нашем случае ксенон) выделяется в атмосферу, вытесняемый молекулами спирта, имеющими более высокую энергию адсорбции.

Интеркалибровочные эксперименты на установке “SAUNA II” проводились со 2 по 4 октября 2006 г. на площадке FOI в Стокгольме. Извлечение радионуклидов Хе из калибровочных источников проводилось методом десорбции этиловым спиртом (96 %) в шприц объемом 150 мл. Аликвоты калибровочных газов объемом около 2 мл вводились в установку “SAUNA II”.

Сравнение результатов измерения, приведенных в таблицах 4 и 5, показало хорошее согласие.

Таблица 4

Результаты измерения калибровочного газа № 1, приведенные на момент времени 15:11 по Гринвичу, 02 октября 2006 г.

Радионуклиды	“SAUNA II” Бк/мл стабильного Хе	Калибровочный источник, Бк/мл
¹³³ Хе	2,56 ± 0,02	2,37 ± 0,06
^{133m} Хе	0,027 ± 0,01	0,050 ± 0,003
¹³⁵ Хе	0,027 ± 0,003	0,011 ± 0,006

Таблица 5

Результаты измерения калибровочного газа № 2, приведенные на момент времени 13: 02 по Гринвичу, 04 октября 2006 г.

Радионуклиды	“SAUNA II”, Бк/мл стабильного Хе	Калибровочный источник, Бк/мл
¹³³ Хе	2,10 ± 0,02	1,91 ± 0,05
^{133m} Хе	–	–
¹³⁵ Хе	–	–

После измерения газ от источника № 1 был переведен в архивный контейнер установки "SAUNA II" и отправлен почтой в Институт атмосферной радиоактивности во Фрайбурге, Германия.

После измерения газ от источника № 2 был переведен в архивный контейнер установки "SAUNA II" и направлен почтой в Оттаву, в Бюро радиационной защиты Канады. Помимо этого, остаток от источника № 2 (примерно 20 мл) был переведен в другой архивный баллон и также отправлен в Канаду для интеркалибровки.

Полученный в Германии калибровочный газ объемом 0,5 мл был введен в пропорциональный счетчик внутреннего наполнения и измерялся в течение 6700 мин. Измеренное значение объемной активности газа из источника № 1, рассчитанное на момент изготовления, составило $4,46 \text{ Бк/мл Xe} \pm 4\%$ (1 σ). Как видно, измерения калибровочных источников на установках наших коллабораторов показывают результат, превышающий исходное значение по ^{133}Xe в пределах 10%. Причины такого расхождения были выяснены и оказались обусловленными отсутствием ксенона в источнике, который применялся для калибровки гамма-спектрометра. После проведения калибровки результаты стали расходиться не более чем на 2%.

Работа была выполнена в рамках проекта МНТЦ № 2133.

Список литературы

1. Auer M., Axelsson A., Blanchard X. et al. Intercomparison Experiments of Systems for the Measurement of Xenon Radionuclides in the Atmosphere // J. Applied Radiation and Isotopes. 2004, v. 60, p. 863-877.
2. England T. R., Rider B. F. / Yields Evaluated and Compiled for Los Alamos Report LA-UR-94-3106 (ENDF-349), USA, October 1994, 379 p.
3. Ringbom A., Larson T., Axelsson A., Elmgren K., Johansson C. SAUNA – a System for Automatic Sampling and Analysis of Radioactive Xenon // Nucl. Instrum. and Methods in Physics Research. 2003, v. A508, p. 542-553.

^{252}Cf as Xe Radionuclides Generator

Yu. V. Dubasov, N. V. Skovorodkin, E. I. Biryukov, S. A. Pakhomov, N. S. Okunev,
V. N. Seliphonov, A. V. Malyshev

The description of the generator of Xe radionuclides, which can be used in further in quality reference sources is given. The specified sources are necessary for calibration of automatic systems on measurement of noble gases which are equipped the International stations of radionuclide monitoring. The experimental data received at a operation of the generator, containing $0.1 \mu\text{g } ^{252}\text{Cf}$ are submitted.

Применение метода прецизионной спектрофотометрии с внутренней стандартизацией при аттестации стандартных образцов плутония и плутонийсодержащих материалов

С. А. Никитина, А. В. Степанов, М. Г. Григорьева, Т. Д. Гоголева, Ю. А. Пантелеев

Прецизионный метод спектрофотометрии с внутренней стандартизацией (СФВС), разработанный в Радиевом институте им. В. Г. Хлопина (РИ), применен при изготовлении стандартных образцов плутонийсодержащих материалов для аттестации на массовую долю плутония таких материалов, как растворы $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ – ОСО 95.836–2002, ^{242}Pu – ГСО 8568–2004, металлического плутония – ГСО 8567–2004, а также изотопных меток ^{244}Pu , ^{240}Pu и ^{242}Pu , приготовленных для Сети аналитических лабораторий МАГАТЭ для целей гарантий. Тем же методом проведен подтверждающий анализ материала состава диоксида плутония – первого российского ГСО 8781–2006 1 класса. Относительная полная погрешность составляет (0,06–0,1) % при доверительной вероятности $P = 0,95$. Разработанный в РИ метод СФВС сопоставим по прецизионности с такими методами, как гравиметрия, потенциометрия, кулонометрия.

Задача повышения точности методов определения урана и плутония в различных ядерных материалах до сих пор остается актуальной в связи с необходимостью проведения точного учета количества делящихся материалов как на обогатительных установках, так и на предприятиях по переработке отработавшего топлива. Кроме того, использование прецизионных методов определения указанных элементов необходимо при аттестации соответствующих стандартных образцов.

Оценку уровня погрешности некоторых современных методов определения урана и плутония, нашедших широкое применение в практике инспекций, проводимых в рамках национальных и международных систем Гарантий нераспространения ядерного оружия, можно сделать на основании так называемых “целевых показателей” уровня точности – величин относительного среднеквадратического отклонения (ОСКО), которые для большинства используемых разрушающих аналитических методов лежат в пределах 0,1–0,3 % [1]. Обычно для прецизионного определения урана и плутония в ядерных материалах используются методы потенциометрического титрования, гравиметрии, масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и кулонометрии.

Проблема Гарантий нераспространения ядерного горючего, контрольные функции в решении которой были в 1970 году возложены на МАГАТЭ, заключается прежде всего в сведении материального баланса делящихся материалов, и особенно плутония, на предприятиях ядерного топливного цикла. Поэтому так велика роль совершенствования прецизионных методов определения плутония с относительной погрешностью менее 0,1 % в инспекционных пробах. Эту задачу решают национальные лаборатории Сети аналитических лабораторий МАГАТЭ, созданной в середине 70-х годов прошлого столетия, членом которой является Радиевый институт им. В. Г. Хлопина. Развитый в конце прошлого века комплекс прецизионных аналитических методов позволил Российской национальной лаборатории Аналитической сети МАГАТЭ, возглавлявшейся в течение многих лет д.х.н. проф. А. В. Степановым, единственной от нашей страны, удерживать эти позиции до сих пор.

В течение многих лет в аналитическом отделе РИ проводятся работы по созданию стандартных образцов плутония, аттестованных как на изотопный состав, так и на общую массу плутония. Такие стандартные образцы востребованы как на российских предприятиях, работающих с плутонием, так и в международной практике для обеспечения единства измерений. В течение многих лет аналитическая лаборатория РИ принимает участие в создании стандартных образцов плутония, аттестованных на массовую долю с относительной погрешностью $\leq 0,1\%$.

Принято считать, что для решения задач, связанных с прецизионным определением урана и плутония, спектрофотометрические методы малопригодны из-за их существенно меньшей точности. Однако сравнительно недавно было показано [2–3], что одним из способов повышения точности спектрофотометрических измерений может служить применение принципа внутренней стандартизации, который позволяет проводить единичные измерения с относительной погрешностью 0,1–0,2 %.

Для практической реализации принципа внутренней стандартизации в Радиовом институте в 90-х годах XX века в аналитической лаборатории под руководством А. В. Степанова был сконструирован двухканальный спектрофотометрический анализатор на основе монохроматора МДР-23 [2]. В дальнейшем вместе с сотрудниками лаборатории В. П. Карасевым, Д. А. Степановым, С. А. Никитиной, А. Б. Богородицким, Л. С. Буляницей, Т. А. Гоголевой, М. Г. Григорьевой, М. В. Пенькиным были проведены работы по усовершенствованию прибора и метода спектрофотометрии с внутренней стандартизацией (СФВС) [3–4].

Метод спектрофотометрии с внутренней стандартизацией занял достойное место в ряду таких прецизионных методов, как масс-спектрометрия с изотопным разбавлением (ИРМС), кулонометрия с контролируемым потенциалом, потенциометрия, весовой метод. Метод СФВС отличается сравнительной простотой и меньшими материальными затратами на оборудование. Прибор и метод служат уже более 10 лет в значительной степени лишь благодаря искусству и мастерству сотрудников РИ.

Сущность этого метода заключается в том, что измерение светопоглощения анализируемого раствора проводится одновременно на двух участках спектра, один из которых включает аналитическую полосу поглощения определяемого элемента, а второй (полоса сравнения) представляет собой “прозрачное” спектральное окно, служащее внутренним стандартом. Аналитическим сигналом при этом является не абсолютное значение интенсивности света, прошедшего через раствор на длине волны поглощения, а отношение значений интенсивности R в прозрачном окне и на полосе поглощения, что позволяет существенно уменьшить ОСКО результатов определения содержания элемента в растворе.

Измерения производятся циклически под управлением программы; продолжительность цикла составляет 2,2 с. Результатом измерений в одном цикле является отношение исправленных на мертвое время прибора интенсивностей света R . Количество циклов измерений n программно может выбираться в пределах от 1 до 250, что позволяет уменьшать случайную ошибку в \sqrt{n} раз. Результаты измерений при этом суммируются, усредняются и обрабатываются компьютером. Расчет концентрации элемента в растворе по методу двух стандартов производится по формуле:

$$C_x = C_1 + \frac{(C_1 - C_2) \cdot (\log R_x - \log R_1)}{\log R_1 - \log R_2}, \quad (1)$$

где R_x , R_1 , R_2 – отношение интенсивностей света на полосах поглощения и сравнения для анализируемого и двух стандартных (калибровочных) растворов;
 C_x – концентрация плутония в анализируемом растворе;
 C_1 , C_2 – концентрация плутония в двух стандартных (калибровочных) растворах, при условии $C_1 < C_x < C_2$.

Фотометрирование трех растворов (двух калибровочных и анализируемого) производится в одной и той же кювете длиной 1 см, за общее время ~ 20 мин.

При определении Pu(VI) в азотнокислом растворе [1] используются весьма интенсивная полоса поглощения при 830,2 нм с молярным показателем поглощения ≥ 500 л·моль⁻¹·см⁻¹ и – в качестве полосы сравнения – прозрачный участок в области 700–800 нм. Для количественного окисления Pu до Pu(VI) использовали раствор 0,05 моль/л Ce(IV) в 1 моль/л HNO₃. Растворы для фотометрирования имели концентрацию плутония 220–250 мкг/г. В качестве стандартного образца для приготовления калибровочных растворов использовали металлический плутоний NBL CRM-126 и ГСО 8567-04 (образец РИ).

Метод СФВС в Радиевом институте неоднократно использовался при аттестации стандартных образцов (СО) на общую массу плутония [5–10]. В 2005–2006 гг. Радиевый институт принимал участие в создании первого в России Государственного СО PuO₂ под руководством метрологов ВНИИНМ им. А. А. Бочвара [11–12].

В табл. 1 приведены плутонийсодержащие материалы, используемые для калибровки масс-спектрометров и метода ИРМС, при создании и аттестации которых на общую массовую долю плутония применялся метод спектрофотометрии с внутренней стандартизацией. В таблице даны метрологические характеристики, погрешности указываются при доверительной вероятности $P = 0,95$. В ряде случаев величина относительной случайной погрешности достигала 0,04 %, то есть была вполне сопоставима с погрешностью наиболее прецизионных физических методов измерения массы плутония. Спектрофотометрическое определение массовой доли плутония проводили во всех случаях в соответствии с МВИ-223-10-01 (Сертификат – УНИИМ 24.07.2001).

Стандартный образец NBL CRM-144, метка ²⁴⁴Pu, был получен из МАГАТЭ в форме сухого остатка в количестве 20 упаковок. 15 упаковок были переведены в раствор, который был аттестован на массовую долю общего плутония методами ИРМС и СФВС. Сравнительные результаты проведенных измерений приведены в табл. 2. Погрешности измерений, полученные методом СФВС, значительно ниже полученных методом ИРМС.

Одной из разработок РИ является изготовление двухизотопной метки ²³⁹Pu/²⁴⁰Pu для калибровки масс-спектрометров [7–8]. Указанная метка была приготовлена путем весового смешивания исходных растворов моноизотопных препаратов ²³⁹Pu (99,776 %масс.) и ²⁴⁰Pu (98,997 %масс.), в которых концентрация общего плутония (и изотопов) была определена с помощью СФВС. Контрольные определения изотопного отношения ²³⁹Pu/²⁴⁰Pu в двухизотопной метке были проведены методом ИРМС (табл. 3).

Таблица 1

Стандартные образцы плутония и плутонийсодержащих материалов, аттестованные в РИ на массовую долю общего плутония методом спектрофотометрии с внутренней стандартизацией

№ п/п	Обозначение, ссылка	Литература	Материал, химическая форма	Аттестованные характеристики и их погрешности ($P = 0,95$)	Назначение
1	Раствор NBL CRM-144	[5]	Азотнокислый раствор ^{244}Pu	Массовая доля $\text{Pu}_{\text{общ}}$ ($888,73 \pm 0,89$) мкг/г	Метка для МАГАТЭ
2	Раствор ^{240}Pu	[6]	Азотнокислый раствор моноизотопа ^{240}Pu	Массовая доля $\text{Pu}_{\text{общ}}$ ($8,256 \pm 0,0077$) мг/г Сертификат УНИИМ	Метка для МАГАТЭ
3	Двухизотопный раствор $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ ОСО 95.836-02	[7]	Азотнокислый раствор $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$	Молярное изотопное отношение $16,517 \pm 0,014$ Массовая доля, % ^{239}Pu $94,139 \pm 0,094$ ^{240}Pu $5,723 \pm 0,005$	Для калибровки масс-спектрометров
4	ГСО 8567-04 (ОСО 95.086-89)	[9]	^{239}Pu металлический	($99,80 \pm 0,05$) % ампулы по $\sim 0,5$ г	Стартовый материал для СО на содержание Pu
5	ГСО 8568-04	[9]	Азотнокислый раствор ^{242}Pu	($0,9155 \pm 0,0006$) мг/г $\text{Pu}_{\text{общ}}$ ($0,9085 \pm 0,0006$) мг/г ^{242}Pu	Метка для ИРМС
6	РИ СОП 1-662-04	[10]	Азотнокислый раствор ^{242}Pu	($0,9712 \pm 0,0008$) мг/г $\text{Pu}_{\text{общ}}$ ($0,9639 \pm 0,0008$) мг/г ^{242}Pu	Метка для МАГАТЭ
	РИ СОП 2-662-04 разбавлен		Азотнокислый раствор ^{242}Pu	94,91 мкг $\text{Pu}_{\text{общ}}$ /г СО	Метка для МАГАТЭ
7	ГСО 8781-06 1 класса	[11, 12]	Порошок высокопрокаленного PuO_2 (1250 °С) низкого выгорания	Массовая доля Pu ($88,063 \pm 0,045$) % при массе $0,5$ г	Стартовый материал для вторичных СО на содержание Pu

Таблица 2

Сравнение результатов определения Pu методами СФВС и ИРМС

Параметр	СФВС	ИРМС
Средняя массовая доля Pu , мкг/г	883,73	884,19
СКО, мкг/г	0,93	2,12
ОСКО, %	0,11	0,24

Таблица 3

Сравнение результатов определения общего плутония в растворе двухизотопной смеси с данными контрольного анализа

Параметр	СФВС	ИРМС
Массовая доля Pu, мкг/г	0,9155 ± 0,0006	0,9157 ± 0,0019
Число определений	48	4
ОСКО, %	0,06	0,21

Как видно из табл. 3, результаты контрольных измерений аттестуемых характеристик в пределах погрешности совпадают со значениями, полученными при определении массовой доли каждого моноизотопа методом СФВС.

Работа по изготовлению метки ^{242}Pu , весьма важной с точки зрения обеспечения метода ИРМС в аналитических лабораториях предприятий ядерного топливного цикла, проводилась по контрактам как с Департаментом энергетики США, так и с МАГАТЭ. В первом случае в соответствии с техническим заданием конечным результатом работы должен был быть раствор ^{242}Pu , аттестованный на массовую долю плутония с номиналом 1 мг/г с массовой долей ^{242}Pu более 99 % (~ 200 ампул по 4–5 мл) [9].

Целью работы было не только создание материала СО состава раствора ^{242}Pu , но и СО плутония металлического ОСО 95.086–89 в категории ГСО. За рубежом выпущено много СО состава металлического плутония, однако нужны были отечественные материалы. Поэтому первый этап работы состоял в аттестации ОСО 95.086–89 по стандарту NBL 126 (систематическая погрешность $\theta = 0,03\%$) для снижения систематической неисключенной погрешности с 0,08 % до минимально возможной величины. Эта работа завершилась утверждением образцов металлического плутония в категории ГСО 8567–04 с погрешностью 0,05 % и раствора метки ^{242}Pu как ГСО 8568–04.

Работа [10] проведена по заказу МАГАТЭ, которое заказало азотнокислые растворы ^{242}Pu двух концентраций – 1 мг/г и (90–100) мкг/г для решения аналитических задач в системе национальных лабораторий.

Результаты измерений массовой доли плутония одного из растворов и погрешности приведены в табл. 4.

Таблица 4

Метрологические характеристики раствора СО метки ^{242}Pu

Среднее значение массовой доли общего плутония C_{Pu} , мг/г	0,9712
Абсолютная полная погрешность массовой доли общего плутония в растворе ^{242}Pu , мг/г	0,0008
Составляющие полной погрешности	Значение, %
Относительная погрешность взвешивания аликвот:	
(δ_1) – до разбавления	0,007
(δ_2) – после разбавления	0,001
суммарная погрешность взвешивания δ_w	0,007
Относительная доверительная случайная погрешность результата измерения массовой доли Pu ($P = 0,95$), $f=18$, $\delta_e = t \cdot S(A) / C_{\text{Pu}} = 2,101 \cdot 0,00038 / 0,9712 \cdot 100$	0,082
Относительная неисключенная систематическая погрешность δ_θ	0,03
Относительная полная погрешность δ_Δ	0,082

В рамках сотрудничества с Департаментом энергетики США были проведены разработка, изготовление и метрологическая аттестация государственного стандартного образца (ГСО) 1-го класса состава диоксида плутония для разрушающих методов анализа плутониевых материалов в системе учета и контроля материалов Росатома. Общее руководство работами осуществлялось ФГУП ВНИИНМ, Москва; изготовление балк-материала – ФГУП ГНЦ РФ – ФЭИ, г. Обнинск; аттестационные и подтверждающие измерения ФГУП ГНЦ РФ – НИИАР, г. Димитровград; подтверждающие измерения балк-материала на содержание плутония – ФГУП НПО РИ, Санкт-Петербург.

В табл. 5 представлены результаты аттестационных и подтверждающих измерений массовой доли плутония в балк-материале, приведенные к дате 1 октября 2005 г. В табл. 6 даны результаты подтверждающих измерений, выполненных в Радиовом институте.

Таблица 5

Результаты аттестационных и подтверждающих измерений массовой доли плутония в балк-материале (1 октября 2005 г.)

Тип измерений	Лаборатория	Массовая доля, %
Подтверждающие	НИИАР № 2 (10.05)	88,066
	РИ (04.05)	88,008
	РИ (03.03)	88,037
	ФЭИ (07.02)	88,072
	Среднее значение A	88,046
Аттестационные	НИИАР № 1	88,063 ± 0,045 (0,040)

Метод измерений аттестующей организации НИИАР (г. Димитровград) был специально модифицирован и метрологически аттестован – прецизионное автоматическое кулонометрическое титрование.

Среднее значение подтверждающих измерений (88,046 % м.д.) лежит в границах погрешности аттестованного значения СО, что является подтверждением корректности выполнения аттестационных измерений.

Первое растворение высокопрокаленного PuO₂ низкого выгорания материала рабочего тела СО, приготовленного ФЭИ 08.04.02, было проведено в РИ 17.02.03. В 2003 г. был выпущен отчет, в котором изложены процедуры растворения высокопрокаленного PuO₂ с помощью фторидно-нитратного метода.

Отклонение результата подтверждающего анализа в РИ от аттестованного значения в НИИАР составляет 0,040 %, что тоже не превышает величины указанной погрешности аттестованного значения.

Таким образом, если случайная составляющая при $P = 0,95$ может быть доведена при достаточном числе определений до 0,04 % и относительная систематическая погрешность СО не превышает 0,05 %, то полная погрешность определения плутония может лежать в пределах 0,064–0,10 %.

Таблица 6

Результаты измерений массовой доли Pu в балк-материале PuO₂, полученные в Радиевом институте им. В. Г. Хлопина

Дата измерений	Число растворов РТСО	Число аликвот раствора на анализ	Общее число измерений (заполнение кювет)	Массовая доля Pu в PuO ₂ ± Δ, % (Δ – полная погрешность при P = 0,95)
Март 2003	1	5	22	88,037 ± 0,088
Март–апрель 2005	3	9	27	88,008 ± 0,071
Среднее значение				88,023 ± 0,08

Дальнейшее снижение погрешности, по-видимому, возможно при использовании приборов нового поколения, что является существенным шагом вперед в прецизионном анализе с помощью спектрофотометрии.

Список литературы

1. ESARDA Bull. 1993, No. 23 (March), p. 15-27.
2. Степанов А. В., Никитина С. А., Карасев В. Т. и др. Прецизионный спектрофотометрический метод определений U, Pu, Nd и Rh с использованием принципа внутренней стандартизации // Радиохимия. 2002, т. 44, № 2, с. 165-169.
3. Степанов А. В., Никитина С. А., Карасев В. Т. и др. Прецизионное определение плутония методом спектрофотометрии с внутренней стандартизацией и абсолютного альфа-счета с жидким сцинтиллятором // Труды Радиевого института им. В.Г. Хлопина, 2003, т. X, с. 50-58.
4. Степанов А. В., Никитина С. А., Карасев В. Т. и др. Усовершенствование прецизионного метода спектрофотометрии с внутренней стандартизацией и применение его к анализу растворов плутония // Радиохимия, 2006, т. 46, № 2, с. 179-184.
5. Приготовление растворов NBL CRM-144. Отчет № 2000/2-288, РИ, С.-Петербург.
6. Определение массовой доли и изотопного состава плутония в моноизотопном растворе ²⁴⁰Pu. // Отчет № 2908-И, РИ, С.-Петербург, 2001.
7. Изготовление двухизотопного раствора ²³⁹Pu/²⁴⁰Pu для калибровки масс-спектрометров // Отчет № 2907-И, РИ, С.-Петербург, 2001.
8. Буляница Л. С., Степанов А. В., Беляев Б. Н. и др. Многоизотопные стандартные образцы (СО) урана и плутония // Третья Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2000», 28.11-01.12.2000, С.-Петербург, 73 с.
9. Пантелеев Ю. А., Никитина С. А., Буляница Л. С. и др. О разработке государственного стандартного образца состава раствора плутония-242 и стандартного образца плутония металлического // Отчет № 3050-И, РИ, С.-Петербург, 2004, 22 с.
10. Пантелеев Ю. А., Никитина С. А., Буляница Л. С. и др. Изготовление и аттестационный анализ двух азотнокислых растворов ²⁴²Pu СО – меток для метода изотопного разбавления с масс-спектрометрическим окончанием (ИРМС) // Отчет № Ф-04/65, Филиал РИ «Кирси», С.-Петербург, 2005, 24 с.

11. Пантелеев Ю. А., Никитина С. А., Буляница Л. С. и др. О результатах измерений массовой доли плутония в материале рабочего тела стандартного образца РТСО высокопрокаленного диоксида плутония низкого выгорания спектрофотометрическим методом с внутренней стандартизацией // Отчет № 3115-И, РИ, С.-Петербург, 2005, 11 с.
12. О результатах метрологической аттестации стандартного образца состава диоксида плутония на содержание плутония. Отчет ВНИИИМ им. А. А. Бочвара. Москва, 2006.

Application of a Method of Precision Spectrophotometry with Internal Standardization for Certification of Plutonium and Plutonium Containing Reference Materials

S. A. Nikitina, A. V. Stepanov, M. G. Grigorjeva, T. D. Gogoleva, Yu. A. Pantelev

Method of precision spectrophotometry with internal standardization (SPIS), developed at the V.G. Khlopin Radium Institute (KRI), was applied at manufacturing plutonium containing reference materials for their certification on a mass fraction of plutonium in such materials as solutions of $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ – OSO 95.836–2002, ^{242}Pu – GSO 8568–2004, metal plutonium – GSO 8567–2004, and also solutions of isotope spikes ^{244}Pu , ^{240}Pu and ^{242}Pu , prepared for IAEA Network of Analytical laboratories for the Safeguards purposes. By the same method verification analysis of the first Russian Plutonium Dioxide 1-st Class Certified Reference Material – GSO 8781–2006 was performed. The relative total uncertainty achieved by the method was in the range (0.06–0.1) % at confidential level $P = 0.95$. The SPIS method, developed at RI is comparable in precision with such methods as gravimetry, potentiometry, and coulometry.

Приготовление и аттестация образцов для контроля качества анализа мазковых проб окружающей среды в сети аналитических лабораторий МАГАТЭ

В. Д. Домкин*, [Д. С. Буляница*], Т. П. Макарова*, О. В. Николаева*, С. А. Никитина*, Ю. А. Пантелеев*, И. В. Чубинский-Надеждин**

* ФГУП «НПО «Радиовый институт им. В. Г. Хлопина»», С.-Петербург

** Институт Аналитического Приборостроения РАН, С.-Петербург

Основным содержанием данной работы является разработка и реализация процедуры изготовления и аттестации серии контрольных образцов (16 номиналов по 25 экземпляров), имитирующих инспекционные пробы МАГАТЭ и содержащих очень низкие количества урана (от 1 до 10 нг) и плутония (от 10 фг до 1 пг). Эти образцы предназначены для проверки качества анализов инспекционных проб с особо низким содержанием ядерных материалов, которые выполняются в Сети аналитических лабораторий МАГАТЭ. Все 400 экземпляров изготовленных контрольных образцов переданы в МАГАТЭ. Эти образцы были приготовлены путем нанесения на чистые заготовки из хлопковой ткани дозированных количеств разбавленных растворов смесей стандартных образцов урана и плутония с аттестованным изотопным составом. В результате проведенных экспериментальных исследований найдены оптимальные условия изготовления этих образцов. Для обеспечения высокого качества и точности характеристик контрольных образцов в работе выполнено большое количество анализов использованных препаратов методом изотопного разбавления с масс-спектрометрическим окончанием. Методики радиохимического анализа, использованные на всех этапах работы, базировались на имеющемся в Радиовом институте им. В. Г. Хлопина большом опыте элементного и изотопного анализа отработавшего ядерного топлива и анализа урана и плутония в пробах окружающей среды. Качество приготовленных контрольных образцов проверялось в ходе подтверждающих анализов и по итогам статистической обработки полученных результатов.

Введение

Настоящая работа выполнена в рамках Российской программы сотрудничества с МАГАТЭ – «Анализ проб окружающей среды для целей Гарантий МАГАТЭ (bulk analysis)». Радиовый институт им. В. Г. Хлопина, входящий в Сеть аналитических лабораторий МАГАТЭ, принимает активное участие как в работах по совершенствованию радиохимических и прецизионных масс-спектрометрических методов определения ультрамалых количеств ядерных материалов, так и в практическом выполнении анализов инспекционных проб, а также в обеспечении МАГАТЭ надлежащими материалами сравнения (контрольными образцами).

В 1997 г. программа технического обеспечения Системы Гарантий нераспространения ядерных материалов и технологий, осуществляемая в МАГАТЭ, была дополнена новым направлением [1]. Одной из основных составляющих этого направления было усиление контроля за деятельностью на ядерных предприятиях с целью выявления следов отклонения от заявленной программы работ. Для этого в ходе обследования их помещений инспекторы МАГАТЭ собирают мазковые пробы с поверхностей объектов на тканевые или бумажные фильтры, которые затем рассылаются в аналитические лаборатории, прошедшие тестовые испытания и аккредитованные в Сети лабораторий МАГАТЭ. Элементный и изотопный состав этих проб

позволяет однозначно квалифицировать характер деятельности ядерного предприятия. На основании сопоставления результатов анализа содержания и изотопного состава урана и плутония в этих пробах и заявленного регламента работ на данном предприятии в МАГАТЭ делается заключение о наличии каких-либо нарушений в его деятельности.

С первого этапа развития этого направления деятельности МАГАТЭ Аналитический отдел Радиевого института был включен в Сеть лабораторий МАГАТЭ и активно участвовал в практической работе по изотопному анализу урана и плутония в инспекционных пробах. Первым руководителем этих работ в Радиевом институте был д.х.н., проф. А. В. Степанов. Разработанные методики анализа этих проб базировались на имеющемся в Радиевом институте опыте элементного и изотопного анализа малых количеств отработавшего ядерного топлива [2] и анализа плутония в пробах окружающей среды [3, 4]. К работе были привлечены сотрудники двух лабораторий Радиевого института (аналитической радиохимии и масс-спектрометрического анализа), а также Лаборатории систем детектирования Института аналитического приборостроения РАН.

Анализ инспекционных проб представляет собой трудоемкую задачу в связи с очень малыми количествами в них урана (от 100 пг) и плутония (от 10 фг). Зачастую содержание определяемых изотопов этих элементов находится на грани пределов обнаружения измерительных систем, и вопрос о достоверности получаемых аналитических данных становится одним из основополагающих моментов для вынесения заключений о возможном обнаружении незаявленной деятельности. При этом возникает проблема обеспечения качества измерений, которая решается путем применения надлежащих контрольных образцов. К моменту начала работ по данной НИР запас контрольных образцов для анализа проб мазков окружающей среды, имевшихся в МАГАТЭ, был очень ограничен по ассортименту и количеству.

В последние годы по результатам периодически проводимых измерений бланковых и контрольных образцов Радиевый институт постоянно занимает лидирующие позиции по чувствительности методики анализа. Поэтому именно Радиевому институту было поручено проведение работ по изготовлению новой партии контрольных образцов с предельно низким содержанием урана и плутония.

Целью настоящей работы являлось создание серии контрольных образцов, предназначенных для контроля качества аналитической деятельности Сети лабораторий МАГАТЭ в области анализа образцов окружающей среды (bulk analysis).

Контрольные образцы были приготовлены посредством нанесения известных количеств урана и плутония с определенным изотопным составом на хлопчатобумажную ткань (аналогичную используемой при взятии инспекторских мазков). Изготовленные контрольные образцы различаются в соответствии со спецификациями МАГАТЭ как по изотопному составу урана и плутония, так и по общему содержанию этих элементов, находящихся в них. Общее содержание урана и плутония в контрольных образцах исчисляется, соответственно, нано- и фемтограммовыми количествами. Качество приготовленных контрольных образцов было проверено с помощью верификационных анализов, выполненных методом изотопного разбавления с масс-спектрометрическим окончанием (ИРМС) по такой же схеме, как и обычные анализы инспекционных проб [5].

1. Постановка задачи

В 2004 году на совещании Консультативной группы МАГАТЭ по вопросам анализа образцов окружающей среды был разработан и согласован с представителями Сети лабораторий МАГАТЭ перечень требуемых контрольных образцов. Этот перечень явился основой технического задания при выполнении настоящей работы. Он содержал 16 номиналов контрольных образцов:

- шесть номиналов с обедненным ураном (DU, $^{235}\text{U} \sim 0,6 \%$),
- шесть номиналов с низкообогащенным ураном (LEU, $^{235}\text{U} \sim 0,8 \%$),
- по два номинала с обедненным и низкообогащенным ураном с добавкой $\sim 0,01 \%$ изотопа ^{236}U .

Общее содержание урана в контрольных образцах варьировалось в диапазоне от 1 до 10 нг, а содержание плутония – в пределах от 10 фг до 1 пг с обогащением по изотопу ^{240}Pu около 10 %. Для более полной имитации инспекторских проб на ткань каждого образца наносилось около 5 мг “грязи”. В качестве таковой МАГАТЭ предоставило темный порошок озоленной водоросли, приготовленный из стандарта IAEA-391 с низким содержанием урана ($< 3 \text{ нгU/г}$). В Радиевый институт из МАГАТЭ было передано также 500 образцов чистой малозольной хлопчатобумажной ткани. Из них 400 предназначались для изготовления контрольных образцов с последующей передачей их в МАГАТЭ, а остальные – для проведения подтверждающих и бланковых анализов.

Работа включала следующие основные этапы:

- предварительные эксперименты и подготовительные работы,
- разработка процедуры изготовления образцов и контрольные анализы,
- приготовление рабочих растворов урана и плутония,
- изготовление стандартных образцов,
- выполнение подтверждающих анализов.

2. Методика изготовления образцов и предварительные эксперименты

Все предварительные эксперименты выполнялись с очень малыми количествами урана и плутония, которые соответствовали требуемому уровню их содержания в контрольных образцах. Их целью было исследование оптимальных условий обеспечения высокого качества этих образцов. Наиболее важным условием было использование реактивов особо высокой чистоты и проведение тщательного контроля за содержанием посторонних примесей урана и плутония в конечных изделиях. Эти работы выполнялись в чистых помещениях масс-спектрометрической лаборатории.

2.1. Изучение стойкости хлопчатобумажного образца к действию азотнокислых растворов урана и плутония

В процессе изготовления контрольных образцов предполагалось наносить аликвоты азотнокислых растворов урана и плутония на х/б ткань с последующей сушкой под инфракрасной лампой. Для обеспечения условий отсутствия видимых следов нанесения этих растворов и жизнестойкости ткани при длительном сроке хранения образцов было проведено исследование воздействия азотной кислоты различной концентрации на х/б ткань. Показано, что наилучшие результаты достигались в случае использования азотнокислых растворов с концентрацией не выше 2 моль/л, которые предварительно были нейтрализованы гидроксидом аммония.

Важным условием предохранения ткани от окисления был выбор оптимального режима сушки, не допускающего разложения образующегося нитрата аммония.

2.2. Эксперименты по определению стабильности разбавленных растворов плутония (эффекта сорбции)

Для изготовления контрольных образцов необходимо было иметь разбавленные рабочие растворы плутония с очень низкой концентрацией (от 0,1 до 10 пг/г). Для хранения этих растворов использовались кислотостойкие полипропиленовые ампулы емкостью 30 мл фирмы Sarstedt (Германия).

На предварительном этапе работ было проведено определение величины возможных потерь плутония в результате эффекта сорбции на стенках ампул в процессе приготовления и хранения рабочих растворов в указанном диапазоне концентраций плутония. С этой целью был приготовлен модельный азотнокислый раствор ^{239}Pu (ОСО 95.110–90). Аликвоты этого раствора были помещены в полипропиленовые ампулы и разбавлены до концентрации плутония $C(\text{Pu}) = 0,14; 1,5$ и $9,6$ пг/г в 1 М, 2 М и 4 М HNO_3 . Эти растворы плутония хранились в течение 8 месяцев и периодически анализировались на содержание плутония методом ИРМС. В качестве изотопной метки использовался препарат ^{244}Pu (SRM-996, NBS).

В ходе наблюдения обнаружено, что снижение концентрации при хранении растворов находилось в пределах погрешности измерений и составляло не более 1 % для всех значений концентрации плутония и кислотности азотнокислого раствора (в указанном диапазоне). На основании этого факта сделан вывод о достаточной стабильности рабочих растворов плутония в полипропиленовых ампулах.

2.3. Разработка процедуры изготовления контрольных образцов

Работы по этому пункту ставили целью поиск и проверку простой и надежной процедуры нанесения урана и плутония на ткань путем тестирования различных вариантов с помощью модельных растворов урана ^{238}U (NBS-015) и плутония ^{239}Pu (ОСО 95.110–90). Определялись оптимальные условия нанесения растворов и сушки образцов. Проверялась калибровка дозаторов. Приготавливались и проверялись на отсутствие примесей особо чистые кислоты и другие реактивы.

Отрабатывались два основных варианта нанесения рабочих растворов на чистые заготовки образцов:

- аликвоты растворов урана, плутония и гидроксида аммония смешивались на тефлоновой пленке, и приготовленная смесь наносилась на образец ткани,
- аликвоты указанных растворов наносились по очереди непосредственно на образец ткани.

На эти образцы наносились аликвоты модельных растворов, содержащие около 5 нг урана и 100 фг плутония. Во всех вариантах после нанесения растворов образцы ткани высушивались под инфракрасной лампой в течение 5 мин. После этого на ткань наносилось приблизительно 5 мг “грязи” способом, имитирующим взятие мазка. Затем проводился анализ содержания обоих элементов по методике, разработанной для анализа инспекционных проб, включающей их озоление в муфеле, растворение золы, внесение меток, экстракцию и очистку урановой и плутониевой фракций и измерение их изотопных составов на масс-спектрометре МИ-1201 с позиционно-чувствительным детектором ионов (ПЧДИ) [6].

В результате модельных экспериментов и последующего анализа образцов методом ИРМС ни в одном из этих вариантов не было обнаружено заметных потерь

урана или плутония. Тем не менее преимущество было отдано первому варианту, так как в этом случае нейтрализация кислоты происходила более полно и равномерно, и обеспечивалось отсутствие следов нанесения растворов на образце. На рис. 1–4 показаны основные операции приготовления контрольных образцов.



Рис. 1. Приготовление смеси рабочих растворов



Рис. 2. Нанесение смеси на ткань образца

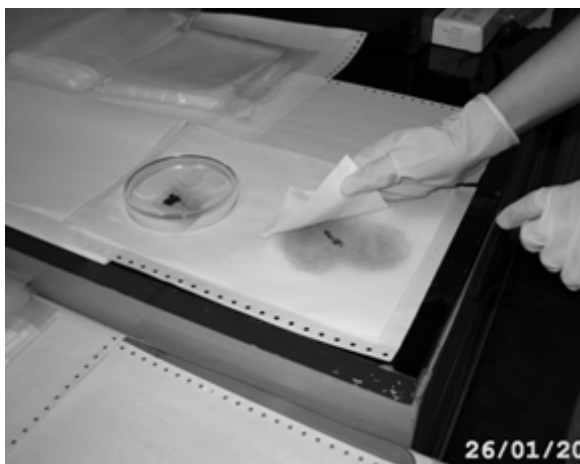


Рис. 3. Нанесение “грязи” на образец

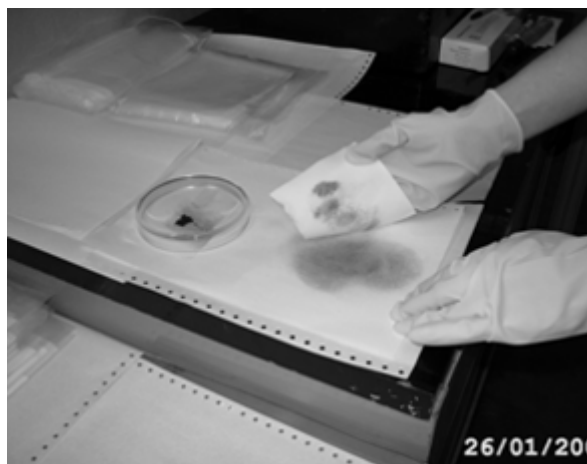


Рис. 4. Следы “грязи” на образце

Особое внимание уделялось чистоте используемых реактивов и материалов по содержанию в них примесей урана и плутония, которые могли бы повлиять на изотопный состав контрольных образцов. Кислоты HNO_3 и HCl класса *осч* подвергались дополнительной перегонке с целью снижения концентрации урана в них до уровня не более 0,4 пг/г и плутония – не более 0,3 фг/г.

Во всех используемых материалах методом ИРМС определялось содержание урана и плутония. Для двух навесок “грязи” измерено относительное содержание в ней урана, составившее $2,23 \pm 0,07$ пг U в 1 мг “грязи”, и плутония $0,032 \pm 0,018$ фг Pu в 1 мг “грязи”. При приготовлении контрольных образцов на образцы ткани наносилось 5 ± 2 мг “грязи”. Таким образом, вместе с “грязью” на них наносилось $11,2 \pm 4,5$ пг урана и $0,16 \pm 0,12$ фг плутония.

3. Приготовление рабочих растворов урана и плутония

Работы по этому пункту технического задания были разделены на два этапа и выполнялись по следующей схеме. На первом этапе в лаборатории аналитической радиохимии выполнялись операции с концентрированными растворами:

- выбор стандартных образцов урана и плутония для приготовления смесей с заданными изотопными составами;
- растворение стандартных образцов с использованием особо чистых реактивов;
- смешивание растворов СО урана и плутония и получение пяти первичных растворов (DU, LEU, DU + ^{236}U , LEU + ^{236}U и Pu);
- контрольные масс-спектрометрические измерения изотопного состава урана и плутония в первичных растворах;
- гравиметрический отбор аликвот каждого раствора для перевозки в чистую лабораторию. В операциях взвешивания использовались весы Mettler Toledo AT-261.

На втором этапе в чистой лаборатории выполнялись операции по окончательному разбавлению рабочих растворов до концентраций, удобных для нанесения на образцы. Там же выполнялись проверочные анализы содержания и изотопного состава урана, плутония и америция в первичных и конечных растворах. Результаты сравнения расчетных (по приготовлению) величин изотопного состава и измеренных значений служили критерием качества приготовления исходных смесей для первичных растворов.

3.1. Приготовление первичных растворов урана и плутония

Для приготовления первичных растворов урана и плутония были выбраны перечисленные ниже стандартные образцы с указанными метрологическими характеристиками.

ГСО 8363–03 (U_3O_8 , обедненный уран)

Аттестованная массовая доля урана в образце, %масс.: $84,784 \pm 0,016$.

Дополнительные характеристики: Изотопный состав урана, %ат.:
 $^{234}\text{U} - 0,0010$; $^{235}\text{U} - 0,2427$; $^{236}\text{U} - 0,0005$; $^{238}\text{U} - 99,756$.

ГСО 4343–88 (^{235}U , $\mu_{235} > 99,99$ %, азотнокислый раствор)

Аттестованная массовая доля ^{235}U в растворе, %масс.: $0,9528 \pm 0,0003$.

Дополнительные характеристики: Изотопный состав урана, %ат.:
 $^{234}\text{U} - 0,0042$; $^{235}\text{U} - 99,9942$; $^{236}\text{U} - 0,0015$; $^{238}\text{U} \leq 0,00015$.

ОСО 95.048–88 (^{236}U , $\mu_{236} = 99,97$ %, азотнокислый раствор)

Аттестованная массовая доля ^{236}U в растворе, %масс.: $0,9881 \pm 0,0004$

Дополнительные характеристики: Изотопный состав урана, %ат.:
 $^{234}\text{U} - 0,00001$; $^{235}\text{U} - 0,0043$; $^{236}\text{U} - 99,9732$; $^{238}\text{U} - 0,0225$.

ГСО 8567–04 (металлический плутоний, $\mu_{239} = 95,186$ %)

Аттестованная массовая доля плутония в образце, %масс.: $99,79 \pm 0,05$.

СО моноизотопа ^{240}Pu (азотнокислый раствор, $\mu_{240} = 99,042$ %)

Аттестованная массовая доля плутония в растворе ($8,2560 \pm 0,0077$) мг/г.

Здесь μ_A означает величину обогащения по изотопу с атомным числом А.

После растворения ГСО 8363–03 и ГСО 8567–04 и перевода их в азотнокислый раствор к их аликвотам были добавлены другие препараты в такой пропорции, чтобы в первичных растворах урана и плутония был получен заданный изотопный состав.

3.2. Приготовление конечных растворов урана и плутония

Гравиметрический контроль разбавления первичных растворов до рабочих концентраций урана и плутония, пригодных для нанесения на образцы ткани, осуществлялся с помощью весов ВЛР-200. Разбавление урановых растворов проводилось с 1 М HNO₃, а плутониевого с 2 М HNO₃. Было получено девять конечных растворов с указанными ниже концентрациями урана и плутония (в скобках указаны погрешности последнего знака):

DU, нг/г	98,30 (18); 10,082 (19)
LEU, нг/г	99,11 (19); 9,820 (19)
DU+ ²³⁶ U, нг/г	48,880 (86);
LEU+ ²³⁶ U, нг/г	49,163 (88);
Pu, пг/г	10,116 (26); 1,0494 (26); 0,10142 (28)

3.3. Контрольные анализы полученных растворов урана и плутония

С целью подтверждения качества приготовления смесей контрольных образцов при получении первичных растворов урана и плутония их изотопные составы были проанализированы на прецизионном масс-спектрометре ТН-5 (Varian, Germany). Для проверки качества приготовления конечных растворов урана и плутония были выполнены контрольные измерения их концентрации методом ИРМС на масс-спектрометре МИ-1201А с ПЧДИ.

Во всех растворах результаты измерений и расчетные (по приготовлению) значения совпали в пределах погрешности. Поэтому расчетные значения были признаны правильными, и они использовались при дальнейших вычислениях.

В связи с тем, что в некоторых контрольных образцах соотношение массовых долей плутония и урана должно быть очень низким (до 1 ppm), имелась вероятность искажения расчетного изотопного состава плутония за счет его примесей в используемых урановых препаратах, в паспортах которых содержание Pu не было нормировано. С целью учета вклада добавки плутония из урановых растворов при их нанесении на ткань были выполнены измерения содержания изотопов плутония в растворах урана методом ИРМС. Соотношение концентраций изотопов примесного плутония и общего урана составили: $^{239}\text{Pu}/\text{U}$ = от $1,1 \cdot 10^{-8}$ до $1,6 \cdot 10^{-8}$, $^{240}\text{Pu}/\text{U}$ = от $0,6 \cdot 10^{-9}$ до $1,4 \cdot 10^{-9}$, $^{241}\text{Pu}/\text{U}$ = от $0,05 \cdot 10^{-9}$ до $1,2 \cdot 10^{-9}$ и $^{242}\text{Pu}/\text{U}$ = от $1,9 \cdot 10^{-9}$ до $6,4 \cdot 10^{-7}$.

4. Изготовление стандартных образцов

Изготовление стандартных образцов мазковых проб (по 28 экземпляров каждого номинала) включало следующие стадии:

- гравиметрический контроль концентрации конечных растворов урана и плутония перед нанесением,
- нанесение аликвот конечных растворов урана и плутония с нейтрализующим раствором гидроксида аммония на образец ткани,
- сушка образца под ИК-лампой в течение 5 мин,
- нанесение взвешенного количества материала “грязи” на каждый образец,
- упаковка образца в индивидуальный двойной пластиковый пакет.

С учетом всех этапов приготовления стандартных образцов оцененная полная погрешность нанесенных количеств урана и плутония составила 0,24–0,39 %. Часть образцов была выделена для выполнения контрольных анализов.

Значения содержания урана M_U и плутония M_{Pu} и их изотопов M_{iU} и M_{iPu} в контрольных образцах по результатам нанесений рассчитывались как суммы соответствующих значений по приготовлению $M_{preparation}$ и содержания в материале “грязи” M_{dirt} . Кроме того, в случае плутония учитывались также содержания его изотопов в нанесенных аликвотах раствора урана $M_{in U aliquot}$.

$$M_U = \sum M_{iU} = \sum (M_{iU, preparation} + M_{iU, dirt}) \quad - \text{содержание урана } (i = 234, 235, 236, 238);$$

$$M_{Pu} = \sum M_{iPu} = \sum (M_{iPu, preparation} + M_{iPu, dirt} + M_{iPu, in U aliquot}) \quad - \text{содержание плутония } (i = 239, 240, 241, 242).$$

В процессе приготовления конечных растворов плутония, предназначенных для нанесения на образцы, были произведены измерения концентрации ^{241}Am в них методом ИРМС. Измеренные величины содержания ^{241}Am в конечных растворах плутония, приведенные на 1 июля 2006 года, составили $0,181 \pm 0,005$ % от содержания плутония.

5. Контрольные анализы образцов и статистическая обработка их результатов

В контрольных анализах определялись изотопные составы и содержание урана и плутония в каждом образце по обычной схеме анализа инспекционных проб МАГАТЭ. Они преследовали несколько целей:

- определение содержания изотопов урана и плутония в чистых (бланковых) заготовках ткани для их учета при аттестации образцов,
- подтверждение правильности результатов нанесения рабочих растворов на образцы,
- проверка качества применяемой методики анализа.

В соответствии с предложениями МАГАТЭ схема работ по контрольным анализам образцов была следующей:

- анализы образцов методом ИРМС выполнялись двумя независимыми лабораториями РИ и ИАП,
- каждая лаборатория выполнила анализ 22 контрольных образцов,
- одна из лабораторий (ИАП) анализировала эти образцы как неизвестные,
- дополнительно каждая лаборатория измерила содержание урана и плутония и их изотопные составы в 10 чистых (бланковых) образцах ткани*.

Для каждой лаборатории по результатам анализов 10 бланковых проб были рассчитаны средние массы урана и плутония ($M_{U,blank}$ и $M_{Pu,blank}$) и каждого изотопа ($M_{iU,blank}$ и $M_{iPu,blank}$) в чистых заготовках ткани и их стандартные отклонения (SD).

* Здесь и далее лаборатории, выполнявшие контрольные анализы, обозначены следующим образом:

РИ – Лаборатория масс-спектрометрического анализа Радиового института;

ИАП – Лаборатория систем детектирования Института аналитического приборостроения РАН (измерение изотопного состава) и Лаборатория аналитической радиохимии Радиового института (радиохимическая подготовка проб).

Эти значения, приведенные в табл. 1, учитывались в дальнейшем при сравнении расчетных (по нанесению) и измеренных данных для каждого номинала деловых образцов. Величина *SD* указана в скобках по последним значащим цифрам.

Таблица 1

Средние значения содержания урана и плутония и их изотопов в бланковых пробах

Лаборатория	Величина	²³⁴ U	²³⁵ U	²³⁶ U	²³⁸ U	U _{общ}
ИАП	<i>M_{iU}</i> , пг	0,032 (29)	2,74 (15)	0,043 (18)	357 (100)	360 (100)
РИ	<i>M_{iU}</i> , пг	0,014 (11)	1,79 (13)	0,008 (8)	250 (43)	252 (43)
		²³⁹ Pu	²⁴⁰ Pu	²⁴¹ Pu	²⁴² Pu	Pu _{общ}
ИАП	<i>M_{iPu}</i> , фг	10 (7)	2,3 (1,5)	0,4 (1,0)	2,4 (1,0)	15 (8)
РИ	<i>M_{iPu}</i> , фг	1,26 (51)	0,29 (26)	0,14 (10)	0,08 (80)	1,8 (9)

Сравнение результатов анализа деловых проб с расчетными значениями по приготовлению

Для каждой лаборатории проведено сравнение между скорректированными результатами анализа рабочих проб (с вычетом поправки на свой бланк) и соответствующими значениями нанесений урана и плутония на контрольные образцы с конечными растворами и “грязью”.

$$m_{i,corrected} = m_{i,measured} - m_{i,blank}$$

– содержание *i*-го изотопа;

$$\Delta^2 m_{i,corrected} = SD^2 m_{i,measured} + SD^2 m_{i,blank}$$

– погрешность содержания изотопа;

$$m_{U,Pu,corrected} = \sum m_{i,corrected}$$

– полное содержание урана или плутония;

$$\Delta^2 m_{U,Pu} = \sum \Delta^2 m_{i,corrected}$$

– погрешность полного содержания урана или плутония.

Сравнивались значения масс элементов (*m_U*, *m_{Pu}*) и их изотопные отношения (*m_{i,U}/m₂₃₈*, *m_{i,Pu}/m₂₃₉*) для каждого номинала образцов. В связи с тем, что погрешности данных нанесения значительно меньше погрешностей результатов измерений, для сравнений использовались только погрешности измерений. Сравнение проводилось с применением *t*-критерия Стьюдента:

$$t = (x_{av,corrected} - x_{av,prepared}) \cdot n^{0,5} / SD,$$

где *x_{av,corrected}* – средний результат измерений для каждой величины с вычетом бланка;

x_{av,prepared} – средний результат нанесения для каждой величины;

SD – среднее квадратическое отклонение результатов измерения от среднего для каждой величины;

n – число анализируемых образцов для каждого номинала общего содержания U и Pu.

Расчетные значения *t*-критерия сравнивались со значениями *t*-критерия Стьюдента для доверительной вероятности 0,95. Результаты сравнений приведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Результаты сравнений для урана (значения t -критерия)

Лаб.	Значения t -критерия для				Номинальная масса U в образце, нг	Число об- разцов n	Критерий Стьюдента $t(0,95)$
	m_{234}/m_{238}	m_{235}/m_{238}	m_{236}/m_{238}	m_U			
ИАП	0,6		5,8	3,1	10 нг	8	2,4
	1,9		1,7	-0,4	5 нг	6	2,6
	0,7		1,1	0,6	1 нг	8	2,4
		0,7			Обедненный (DU)	11	2,2
		0,2			Обогащенный (LEU)	11	2,2
РИ	-0,4		1,3	<0,1	10 нг	8	2,4
	0,4		-0,7	-2,5	5 нг	6	2,6
	0,2		-0,3	0,9	1 нг	8	2,4
		1,6			Обедненный (DU)	11	2,2
		-0,7			Обогащенный (LEU)	11	2,2

Значения для m_{235}/m_{238} приведены для всех номиналов массы U в образцах DU и LEU.

Таблица 3

Результаты сравнений для плутония (значения t -критерия)

Лаб.	Значения t -критерия для				Номинальная масса Pu в образце, пг	Число об- разцов n	Критерий Стьюдента $t(0,95)$
	m_{240}/m_{239}	m_{241}/m_{239}	m_{242}/m_{239}	m_{Pu}			
ИАП	-1,2		3,4	-2,7	1 пг	8	2,4
	-0,6		-0,1	-0,1	0,1 пг	6	2,6
	-0,3		0,6	0,2	0,01 пг	6	2,6
РИ	-1,3	-0,3	1,0	-4,8	1 пг	9	2,3
	-0,2	1,9	0,9	0,8	0,1 пг	7	2,5
	1,2	3,0	0,8	1,0	0,01 пг	6	2,6

Из результатов сравнений следует:

- Данные измерений ИАП свидетельствуют о наличии небольшого положительного смещения в результатах для ^{236}U , m_U и ^{242}Pu .
- Данные измерений РИ для урана не отличаются значимо от данных нанесений.
- Обе лаборатории проявляют небольшое отрицательное смещение для m_{Pu} в образцах с максимальным содержанием плутония.

В целом проведенное сравнение не показало статистически значимой разницы между основной массой результатов нанесений и данными измерений, что позволи-

ло сделать вывод о корректности процедуры изготовления контрольных образцов и правильности результатов нанесений.

6. Аттестация содержаний урана и плутония в приготовленных образцах

Аттестованные значения содержаний урана и плутония ($m_{U,Pu,certified}$) и их изотопов ($m_{i,certified}$) для приготовленных образцов были установлены на основе данных нанесений ($m_{i,prepared}$) и результатов бланковых измерений ($m_{i,blank}$), полученных в Радиовом институте:

$$m_{i,certified} = m_{i,prepared} + m_{i,blank} - \text{содержание } i\text{-го изотопа};$$

$$m_{U,Pu,certified} = \sum m_{i,certified} - \text{общее содержание урана или плутония.}$$

При оценке погрешностей аттестованных значений ($\Delta^2 m_{i,certified}$) были учтены погрешности данных измерений РИ, полученных для бланковых проб ($SD^2 m_{i,blank}$):

$$\Delta^2 m_{i,certified} = \Delta^2 m_{i,prepared} + SD^2 m_{i,blank} - \text{погрешность содержания } i\text{-изотопа};$$

$$\Delta^2 m_{U,Pu,certified} = \sum \Delta^2 m_{i,certified} - \text{погрешность общего содержания урана или плутония.}$$

Изготовленная партия контрольных образцов была аттестована как Стандартный образец предприятия РИ СОП 1-650-06. В ее паспорте для каждого номинала приготовленных образцов приведены аттестованные значения содержаний урана и плутония и их изотопных составов, а также содержание америция.

Заключение

В рамках Российской программы поддержки Гарантий МАГАТЭ («Анализ проб окружающей среды для целей гарантий МАГАТЭ (bulk analysis)»), в Радиовом институте им. В. Г. Хлопина выполнены следующие работы:

- по согласованию с представителями Департамента Гарантий МАГАТЭ изготовлены и аттестованы контрольные образцы, имитирующие мазковые пробы, собираемые в процессе инспекторской деятельности для целей гарантий;
- всего изготовлено и аттестовано 16 номиналов контрольных образцов по 25 экземпляров в каждом номинале;
- 400 экземпляров контрольных образцов переданы в МАГАТЭ;
- в процессе работ по этой НИР в Радиовом институте выполнено 184 измерения содержания урана и плутония методом изотопного разбавления с масс-спектрометрическим окончанием, в том числе 120 измерений для контроля составов рабочих растворов, 64 подтверждающих измерения.

Следует отметить, что большой вклад в работу внесли А. Б. Богородицкий, Е. Р. Петров (приготовление первичных растворов), В. С. Мухин, С. Г. Ожерельев (масс-спектрометрические измерения в РИ), Ю. В. Куликов (масс-спектрометрические измерения в ИАП РАН) и В. М. Александрук (отработка процедур нанесения растворов). Особую признательность авторы выражают М. В. Рыжинскому за статистическую обработку результатов верификационных измерений и экспертную оценку по методике, принятой в МАГАТЭ.

Список литературы

1. Ричард Хупер. Меняющийся характер ГАРАНТИЙ // Бюллетень МАГАТЭ, 2003, т. 45, № 1, с. 7-11.

2. Андреев-Савельев В. М., Беляев Б. Н., Громова Е. А. и др. Применение методики индивидуальных зерен ионообменной смолы при определении плутония в отработавшем ядерном топливе // Радиохимия, 1989, № 4, с. 145-152.
3. Беляев Б. Н., Гаврилов В. М., Домкин В. Д. и др. Изотопный состав плутония в почве и возможности идентификации источников загрязнения // Атомная энергия, 1997, т. 83, вып. 4, с. 298-303.
4. Беляев Б. Н., Домкин В. Д., Иванова Л. М. и др. Изотопный состав и плотность отложения плутония в почвах в окрестности Санкт-Петербурга // Радиохимия, 2001, т. 43, № 2, с. 184-187.
5. Степанов А. В., Макарова Т. П., Домкин В. Д. и др. Определение изотопного состава и содержания ультрамалых количеств U и Pu в пробах окружающей среды методом ИРМС // Радиохимия, 2004, т. 46, № 5, с. 464-470.
6. Беляев Б. Н., Туз В. Т., Фирсанов Г. А. Изотопный анализ трансплутониевых элементов на масс-спектрометре с одномерным позиционно-чувствительным детектором // Приборы и техника эксперимента, 1988, № 5, с. 121-123.

**Preparation and Verification of Quality Control Samples
for Bulk Analysis of Environmental Swipe Samples in Network
of IAEA Analytical Laboratories**

V. D. Domkin^{*}, L. S. Bulyanitzha^{*}, T. P. Makarova^{*}, O. V. Nikolaeva^{*},
S. A. Nikitina^{*}, Yu. A. Panteleev^{*}, I. V. Chubinskiy-Nadezhdin^{**}

^{*} Khlopin Radium Institute, S.-Petersburg

^{**} Institute for Analytical Instrumentation RAS, S.-Petersburg

Main content of this work was development and implementation of a procedure for manufacturing and certification of a set of quality control (QC) samples (16 types, 25 units each), simulating IAEA inspection samples and containing very low quantities of uranium (from 1 up to 10 ng) and plutonium (from 10 fg up to 1 pg). These samples are intended for quality control of analyses of inspection samples with very low contents of nuclear materials which are carried out by the IAEA Network of Analytical Laboratories. All 400 manufactured QC samples were transferred to the IAEA. These samples have been prepared by depositing on clean cotton cloth blanks of certain quantities of the diluted solutions of uranium and plutonium reference materials with the certified isotopic composition. Experimental research performed resulted in establishing optimum conditions for manufacturing these samples. To provide high quality and accuracy of the QC samples characteristics numerous control analyses by isotope dilution mass spectrometric method were carried out. Procedures of the radiochemical analysis used at all stages of work were based on V.G. Khlopin Radium Institute experience of the element and isotope analysis of the spent nuclear fuel and the analysis of uranium and plutonium in environmental samples. Quality of the prepared QC samples was validated through verification analyses and by statistical treatment of the results obtained.

Аналитические методы определения компонентов жидких радиоактивных отходов

Ю. А. Пантелеев, А. М. Александрук, С. А. Никитина, Т. П. Макарова,
Е. Р. Петров, А. Б. Богородицкий, М. Г. Григорьева

Переработка облученного ядерного топлива предусматривает его растворение и многочисленные технологические операции с растворами. В процессе переработки исходный состав топлива претерпевает значительные количественные и качественные изменения. Технологический контроль процессов переработки, а также процессов кондиционирования возникающих при этом многочисленных радиоактивных отходов (РО) обеспечивается постоянным аналитическим сопровождением. Последнее включает широкий спектр радиохимических, физических и физико-химических методов анализа. Применяемые методы анализа систематически модифицируются и множатся в соответствии с развитием и вновь возникающими потребностями технологических процессов. Растворы, подлежащие аналитическому контролю, представляют собой многокомпонентные системы. Хотя типичные концентрации растворов макрокомпонентов достаточно высокие (от n -мг/л и выше), задача многокомпонентного анализа таких растворов очень сложна. Кроме того, эта задача осложнена высокими уровнями радиоактивности. Современные разработки в области традиционного аналитического обеспечения характеризуются, как правило, высокой стоимостью оборудования, существенными затратами на непосредственное проведение анализа, требуют привлечения высококвалифицированного персонала. Обзор содержит сведения о наиболее часто применяемых традиционных аналитических методах, используемых в настоящее время в области обращения с радиоактивными отходами. Приводимые сведения содержат краткие описания методов, областей применения и их метрологические характеристики. Обзор полностью базируется на опубликованных материалах, но не ставит своей целью исчерпывающее изложение, так как последнее потребовало бы многотомного издания.

1. Составы радиоактивных отходов

Жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) наряду с ураном и трансурановыми элементами содержат продукты деления и ряд стабильных изотопов. В растворах ЖРО присутствуют различные нерадиоактивные продукты распада, такие как молибден и редкоземельные элементы (лантан, церий, неодим, празеодим, европий, самарий и гадолиний), а также конструкционные материалы (цирконий, железо, никель, хром, марганец). Выделение некоторых из них (например, благородных металлов) представляет потенциальный интерес для дальнейшего их использования, тогда как другие (самарий и гадолиний) должны быть удалены в процессе переработки топлива, поскольку они существенно препятствуют размножению нейтронов.

Технологические растворы содержат также большие количества фоновых металлов – натрия, калия, кальция, алюминия. Большая часть растворов – азотнокислые (с концентрацией азотной кислоты от 2 до 6 моль/л). Однако существуют и щелочные радиоактивные отходы. Все эти растворы высокоактивны, и обращение с ними весьма опасно. Хотя типичные концентрации макрокомпонентов растворов достаточно высоки (от нескольких миллиграммов в литре и выше), задача многокомпонентного анализа таких растворов очень сложна. Примеры составов ЖРО приведены в табл. 1–3.

Таблица 1

Состав продуктов деления в отходах [1]

Элемент	Состав, мкг/мл		
	Теоретический	Измеренный*	Погрешность, %
Ba	332	344	+ 3,6
Cd	17	18	+ 5,9
Mo	680	678	- 0,3
Pd	282	292	+ 3,6
Rh	77**	93	+ 20,8
Ru	299	316	+ 5,7
Sr	163	170	+ 4,3
Zr	724**	964	+ 33,2
Ce	492	488	- 0,8
Eu	34	34	0
La	254	246	- 3,2
Nd	816	786	- 3,7
Pr	239	233	- 2,5
Sm	177	168	- 5,1
Y	93	92	- 1,1

* Оценка точности измерений методом атомно-эмиссионной спектроскопии составляет 1–5 %.

** Состав исходного материала точно неизвестен.

Таблица 2

Состав кислотных отходов (Национальная лаборатория Айдахо) [2]

Компонент	Содержание, моль/л	Компонент	Содержание, моль/л
Ag	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Na	1,9
B	$1,95 \cdot 10^{-2}$	Pb	$1,4 \cdot 10^{-3}$
Ca	$6,1 \cdot 10^{-2}$	Sr	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Cd	$3,32 \cdot 10^{-3}$	Zr	$9,0 \cdot 10^{-3}$
Cr	$5,4 \cdot 10^{-3}$	Al	$7,0 \cdot 10^{-1}$
Cs	$2,76 \cdot 10^{-5}$	SO ₄ ²⁻	$3,0 \cdot 10^{-2}$
Fe	$2,5 \cdot 10^{-2}$	PO ₄ ³⁻	$2,04 \cdot 10^{-2}$
Hg	$1,60 \cdot 10^{-3}$	F ⁻	$6,8 \cdot 10^{-2}$
K	$2,0 \cdot 10^{-1}$	Cl ⁻	$3,05 \cdot 10^{-2}$
Mn	$1,2 \cdot 10^{-2}$	NO ₃ ⁻	6,1
Mo	$7,3 \cdot 10^{-4}$	H ⁺	1,8

Таблица 3

Химический состав жидких ВАО [3]

Компонент	Содержание компонента в растворе, г/л	
	Рафинат Пурекс-процесса	Рафинат установки УЭ-35
Азотная кислота	180	63
Хром	0,14	0,3
Марганец	0,15	0,8
Железо	0,48	2,5
Кобальт	0,21	–
Никель	0,1	0,4
Стронций	0,23	–
Иттрий	0,09	–
Цирконий	0,82	0,01
Молибден	0,97	0,3
Цезий	0,35	–
Церий	0,35	0,5
Неодим	1,05	0,9
Кальций	0,1	0,5
Барий	0,12	0,005
Алюминий	0,1	5,0
Натрий	0,5	10,0
Уран	0,05	0,5

2. Аналитические методы определения компонентов в радиоактивных отходах

Далее приведены описания разнообразных радиохимических, физических и физико-химических методов анализа, широко применяемых в мировой аналитической практике на предприятиях ядерного топливного цикла.

2.1. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ

Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (РСФА) является одним из важнейших методов определения элементного состава промышленных и природных материалов. РСФА основан на возбуждении характеристического рентгеновского излучения химических элементов, входящих в состав анализируемого образца, разложении излучения, возникающего в образце, в энергетический спектр, и измерении интенсивностей спектральных линий определяемых элементов. Измеренные интенсивности линий непосредственно связаны с концентрациями определяемых элементов. Основными преимуществами метода являются:

- универсальность, то есть возможность определения почти всех химических элементов, за исключением наиболее легких, на едином приборе по единой схеме в широком диапазоне концентраций, начиная от 10^{-4} – 10^{-3} % до 100 %;
- простота подготовки проб к анализу, в частности, для некоторых приборов, возможность обойтись вообще без подготовки проб;

- высокая точность анализа, ограничиваемая, в принципе, лишь представительностью проб и надежностью данных о составе стандартных образцов, используемых для градуировки;
- высокая производительность и экспрессность анализа (в зависимости от типа прибора, количества определяемых элементов и требований к точности анализа измеряются минутами или даже секундами).

Одними из наиболее совершенных приборов в настоящее время являются рентгенофлуоресцентные кристалл-дифракционные сканирующие спектрометры серии “Спектроскан Макс”, позволяющие определять элементы от натрия до урана (плутония) при содержании этих элементов от 0,3 ppm (мг/кг) [4]. При использовании программы метода фундаментальных параметров количественный анализ содержания элементов проводится без использования стандартных образцов сравнения и калибровки. Тем самым достигается высокая экспрессность анализа, так как необходимо производить измерения только для анализируемого образца. Для рентгенофлуоресцентного кристалл-дифракционного сканирующего спектрометра “Спектроскан Макс-GV” в табл. 4 приведены некоторые аналитические характеристики. Качественный анализ одной пробы занимает от 1 мин, количественный анализ одной пробы – от 3 мин., одно элементоопределение – от 10 до 100 с.

Таблица 4

Аналитические характеристики рентгенофлуоресцентного кристалл-дифракционного сканирующего спектрометра “Спектроскан Макс-GV”*

Элементы	Пределы обнаружения L для легкой матрицы (экспозиция – 100 с), %
Na	$1 \cdot 10^{-1}$
Mg	$1 \cdot 10^{-2}$
Al	$1 \cdot 10^{-3}$
Si, Cd, Pb	$5 \cdot 10^{-4}$
S, Ti, V, Cr	$1 \cdot 10^{-4}$
Co, Ni	$5 \cdot 10^{-5}$

* Типы образцов – жидкие, твердые, порошки, фильтры, пленки.

Главным недостатком метода является высокая стоимость оборудования.

2.2. Нейтронный активационный анализ

Инструментальный нейтронный активационный анализ (ИНАА) является одним самых распространенных методов неразрушающего анализа. Определение элементов проводится по гамма-лучам, испускаемым радиоактивными ядрами, образовавшимися при облучении исследуемого образца в нейтронном потоке. Образцы массой от 10 до 100 мг и мониторы нейтронного потока (обычно металлические железо и цирконий) запаиваются в ампулы из сверхчистого кварца и облучаются в течение от нескольких часов до нескольких дней в потоке тепловых нейтронов 10^{14} н/см² [5]. Спектры гамма-лучей от каждого образца измеряются три раза:

1. Первое измерение производится не ранее чем через 5 ч, но не позднее чем через трое суток после окончания облучения. Спектры гамма-лучей измеряются с помощью полупроводникового планарного детектора из сверхчистого германия GPL 32355/10P фирмы “ORTEC” в энергетическом диапазоне 40–1800 кэВ с разрешением 0,7 кэВ при энергии 122 кэВ. В этом измерении определяются в основном Na, K, As, Br, Mo, Sb, Ho, Hg, Au и U.

2. Второе измерение проводится обычно через 8 суток после облучения. Здесь используется коаксиальный детектор из сверхчистого германия фирмы "PGT". Эффективность детектора – 25 %, энергетическое разрешение – 1,7 кэВ при энергии 1333 кэВ. Во втором измерении определяются Na, Cr, Fe, As, Br, Rb, Sb, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Tb, Dy, Yb, Lu, Hf, Ta, Au, Th и U.

3. Третье измерение проводится спустя 20–25 дней после облучения с тем же детектором, что и во втором измерении. Здесь определяется содержание Sc, Fe, Co, Zn, Se, Zr, Sr, Sb, Cs, Ce, Eu, Tb, Tm, Yb, Hf, Ta, Hg и Ir.

Окончательно содержание элементов в образце проверяется по стандартам состава вещества (ССВ). Результаты анализа ССВ обычно находятся в хорошем согласии с табличными данными, то есть согласуются в пределах погрешности измерений. Чувствительность измерений находится на уровне 0,1 % для основных элементов и на уровне ppm (10^{-6}) и даже ppb (10^{-9}). Обычно погрешность определения составляет 5–15 %. Преимущество ИНАА – отсутствие какой-либо пробоподготовки образцов перед измерениями. Отсюда – чистота измерений. Нет ни потерь химических элементов, ни загрязнений исследуемых образцов. Кроме того, для некоторых элементов может быть определено изотопное обогащение. Недостаток ИНАА – полный цикл анализа занимает около месяца или более. Чувствительность измерений в большой степени зависит от ядерных констант изотопов исследуемых элементов (сечение захвата нейтронов, период полураспада и т. п.) и значительно различается для разных элементов периодической системы.

2.3. Электрохимические методы анализа

Среди физико-химических методов широко известны электрохимические методы анализа, представляющие собой совокупность методов качественного и количественного анализа, основанные на электрохимических явлениях, происходящих в исследуемой среде или на границе раздела фаз и связанные с изменением структуры, химического состава или концентрации анализируемого вещества. Электрохимические методы анализа делятся на пять основных групп: потенциометрию, вольтамперометрию, кулонометрию, кондуктометрию и диэлектрометрию.

Для прецизионных определений урана и плутония в ядерных материалах наиболее распространенными являются методы потенциометрического и кулонометрического титрования.

2.3.1. Метод потенциометрического титрования

Основными достоинствами потенциометрического метода являются его высокая точность, высокая чувствительность и возможность проводить титрование в разбавленных растворах. Немаловажным достоинством потенциометрии является также возможность автоматизировать процесс титрования. Промышленность выпускает несколько типов автоматических титраторов, использующих потенциометрические датчики. В большинстве случаев при потенциометрическом титровании урана и плутония используют вариант титрования без тока. Индикаторным электродом служит платиновый или золотой электрод, электродом сравнения – каломельный, хлорсеребряный или ртутносulfатный. Потенциометрическое титрование урана и плутония основано на их окислительно-восстановительных реакциях.

Чаще всего потенциометрическое титрование урана проводят следующим способом. Уран в азотной, серной или хлорной кислоте сначала восстанавливают до четырехвалентного состояния избытком железа(II) в среде концентрированной фос-

форной кислоты в присутствии сульфаминовой кислоты [6]. Последняя добавляется для исключения влияния HNO_2 . Избыток железа(II) окисляют азотной кислотой в присутствии молибдата аммония как катализатора. Затем после разбавления раствора проводят титрование урана(IV) бихроматом калия с добавлением сульфата ванадила в качестве электрохимического индикатора. Метод широко известен под названием метода определения урана по Девису–Грею–Эберле. Установлено, что определению урана мешают V, Mo, Mn, Tc, Ru, Os, Ir, Pd, Pt, Ag, Au, Hg, As, Sb, Cl, Br, I. Однако удаление значительного числа мешающих элементов достигается с помощью элементарной стадии выпаривания. Для прецизионных определений урана, как правило, используются навески, содержащие порядка 10 мг урана. Суммарная погрешность определения урана методом Девиса–Грея–Эберле не превышает 0,1 % [7].

Определение плутония в плутонийсодержащих материалах методом потенциометрического титрования чаще всего проводят по методу МакДональда и Сэведжа. Метод заключается в следующем – плутоний окисляют до шестивалентного состояния избытком церия(IV) в азотнокислой среде, затем избыток церия(IV) разрушают раствором арсенита в присутствии катализатора осмия(VIII), избыток арсенита окисляют раствором перманганата калия, а избыток перманганата восстанавливают раствором щавелевой кислоты. После этого плутоний(VI) восстанавливают до четырехвалентного состояния взятым в избытке раствором двухвалентного железа, избыток которого титруют раствором бихромата калия. Методика применяется и для реакторного плутония при отношении U/Pu до значения 30. На одно титрование расходуется 2–4 мг плутония. Суммарная погрешность определения плутония методом МакДональда и Сэведжа не превышает 0,15 % [7].

В литературе [6] описаны варианты потенциометрического титрования ~1 мг нептуния, основанные на окислении его до нептуния(VI) оксидом серебра(II) и дальнейшем титровании железом(II) в одном случае до нептуния(V), в другом до нептуния(IV). Погрешность анализа не превышала 0,2 %. Десятикратный избыток урана по отношению к нептунью не мешает проведению анализа. В случае титрования до нептуния(V) при содержании плутония до 1 % по отношению к нептунью плутоний не мешает анализу. При титровании до нептуния(IV) плутоний оттитровывается стехиометрически.

2.3.2. Метод кулонометрического титрования

Кулонометрия объединяет методы анализа, основанные на измерении количества вещества, выделяющегося на электроде в процессе электрохимического превращения анализируемого вещества. В настоящее время для прецизионного определения актиноидных и большинства других элементов используются кулонометрия с контролируемым потенциалом (ККП, потенциостатическая кулонометрия) и кулонометрия с постоянным током (КПТ, амперостатическая кулонометрия). Для всех кулонометрических методов обязательны следующие условия: практически 100 %-я эффективность электропревращения анализируемого вещества, наличие надежного способа определения момента завершения процесса электрохимической реакции, точное определение количества электричества, прошедшее через ячейку. В последние годы основное внимание исследователей направлено на расширение области применения кулонометрии. Среди кулонометрических методов анализа перспективным является кулонометрия при контролируемом потенциале, основанная на проведении количественного электролиза электрохимически-активных компонентов в растворах. Метод ККП совершенствуется по мере развития электронной базы и в на-

стоящее время отличается высокой точностью, превосходящей точность других методов анализа, селективностью и широким диапазоном количеств анализируемого вещества. Точность метода может приближаться к точности определения числа Фарадея, которая составляет в настоящее время 0,001 %. Таким образом, метод является вторым абсолютным методом после весового анализа, которыми располагает аналитическая химия. Этот метод не требует химической стандартизации и сам позволяет проводить химическую стандартизацию на основе электрических эталонов: ампер, секунда, кулон, фарадей.

В основе метода прямой кулонометрии с контролируемым потенциалом при определении урана лежит восстановление шестивалентного урана до четырехвалентного в кислых (как правило, сернокислых) растворах в кулонометрах с ртутным катодом. Кулонометрический электролиз урана(VI) идет в 2 стадии: обратимое восстановление шестивалентного урана до пятивалентного и диспропорционирование последнего на четырехвалентный и шестивалентный уран. Мешающими примесями являются – Cu, Hg, Mo. Метод широко используется как для прецизионных определений содержания урана в растворах урана, так и для анализа урана в продуктах ядерного цикла [8]. В последнем случае электролиз проводился после экстракционного отделения урана от мешающих примесей. Суммарная погрешность определения урана для проб 0,5–5 мг урана достигает 0,1 %. Однако, несмотря на появление высокопрецизионных кулонометров, уран чаще определяют потенциометрическим титрованием в связи с распространенностью метода Девиса–Грея–Эберле.

Кулонометрическое определение при контролируемом потенциале, основанное на обратимой электродной реакции Pu(IV)/Pu(III), широко используется при прецизионных определениях массовой доли плутония в плутониевых растворах, металлургическом плутонии и смешанных уран-плутониевых оксидах. Для определения используется 2–4 мг плутония. Суммарная погрешность определения плутония не превышает 0,15 % [7].

Кулонометрическое определение нептуния при контролируемом потенциале проводят, как правило, в сернокислых средах. Нептуний окисляют Ce(IV) до Np(VI), затем восстанавливают нитритом натрия до Np(V) и проводят кулонометрическое титрование до нептуния(VI). Для навесок массой 5 мг суммарная погрешность определения составляет 0,2 % [9].

Основным недостатком потенциометрических и кулонометрических методов является влияние элементов, имеющих близкие потенциалы электрохимических превращений, на результаты анализа.

2.4. Спектрофотометрический метод

Одним из широко применяемых методов определения содержания элементов является спектрофотометрия. Возможности спектрофотометрического метода были рассмотрены в обзоре 1980 г. [6] наряду с возможностями потенциометрического и кулонометрического методов определения содержания U и Pu с погрешностью меньше 0,2 %. Приведены примеры применения этих методов для анализа различных ядерных материалов.

Спектрофотометрические исследования проводятся по следующим направлениям – метод прямой спектрофотометрии, метод дифференциальной спектрофотометрии (ДФС), дифференциально-кинетический метод и метод спектрофотометрии с внутренней стандартизацией.

Прямой спектрофотометрический метод в продуктах переработки отработавшего ядерного топлива широко применяется для определения урана, плутония, а также редкоземельных элементов, палладия, молибдена. Редкоземельные элементы определяют измерением оптической плотности окрашенных комплексных соединений редкоземельных элементов с арсеназо III. Влияние мешающих примесей учитывают при повторных измерениях оптической плотности после разрушения гексаметафосфатом натрия комплексов с арсеназо III. Погрешность результатов анализа не превышает 5 % в диапазоне концентраций редкоземельных элементов 0,5–5 г/л при проведении двух параллельных измерений. Палладий и молибден определяют экстракционно-фотометрически. При этом фотометрическое определение палладия проводят после экстракции толуолом (ксилолом) комплекса палладия с 2-нитрозо-1-нафтолом. Влияние мешающих элементов маскируют добавлением трилона Б. Погрешность определения палладия не превышает 20 % в диапазоне концентраций 10^{-4} – 10^{-3} моль/л при двух параллельных измерениях. Фотометрирование молибдена проводят после экстракции последнего метилизобутилкетонем (гексоном) из солянокислого (6 моль/л) раствора, рекстракции водой, восстановления молибдена до пятивалентного состояния и комплексообразования с роданид-ионами. Погрешность определения молибдена не превышает 10 % при нижнем пределе концентрации молибдена $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л при двух параллельных измерениях. На ФГУП «ПО «Маяк»» в технологических растворах, полученных в результате переработки отработавшего ядерного топлива, используют фотометрическое определение железа после восстановления железа до двухвалентного состояния гидроксиламином и комплексообразования Fe(II) с *орто*-фенантролином. Погрешность результата при двух параллельных измерениях составляет 10 %. Алюминий определяют фотометрически по измерению оптической плотности комплексного соединения с арсеназо I, никель – измерением оптической плотности растворов комплекса никеля с диметилглиоксимом, ниобий – по измерению оптической плотности комплексного соединения с 4-(2-пиридил-азо)резорцином, цирконий по измерению оптической плотности комплексного соединения с ксиленовым оранжевым, марганец по оптической плотности растворов, полученных после окисления марганца до марганцевой кислоты. Погрешности результатов анализа при двух параллельных измерениях составляют 15 %.

Дифференциальный метод используют для повышения точности спектрофотометрических измерений при определении достаточно высоких концентраций. Сущность метода заключается в измерении дифференциального (разностного) спектра поглощения света, прошедшего через анализируемый раствор и раствор сравнения, содержащий определенное количество определяемого элемента. Это приводит к изменению рабочей области шкалы прибора и снижению относительной ошибки анализа. Основные результаты работ с применением ДСФ изложены в работах [10–12]. В работе [13] описано применение варианта ДСФ для определения алюминия, ванадия, вольфрама, кобальта, марганца, лантаноидов в сплавах и растворах. Погрешности определения составляли от десятых процента до нескольких процентов.

Прецизионные ДСФ методы можно разделить на две группы:

- **Методы, основанные на измерении собственного поглощения иона.** Примером может служить ДСФ определение U(VI) по собственному поглощению в сернокислых растворах при 430 нм или 418 нм в условиях постоянства состава раствора, ОСКО метода 0,04 %. Определению мешает Fe(III). Метод применим к анализу сплавов U – Ti, U – Mo, U – Ti – Zr, U – Mo – Nb при содержании U более 40 % и требует для проведения анализа порядка 2 г материала. Таким образом,

недостатком данного варианта ДСФ является необходимость использования достаточно больших количеств (граммы анализируемого вещества).

- **Методы, основанные на измерении поглощения окрашенных комплексов**, образующихся между анализируемым элементом и органическим реагентом. К этой группе относятся рассмотренные ниже примеры определения U, Th и Pu на спектрофотометре СФ-9 [10]. Значения ОСКО составили примерно 0,2 % для чистых растворов, расход материала 30–40 мкг. Были опубликованы результаты ДСФ определения U в растворах топлива ВВЭР с высоким выгоранием от 7,2 до 35 ГВт-сут/т U с помощью арсеназо III [10]. Определению мешают четырехвалентные элементы Th, Zr, Np, Pu. Мешающее влияние Zr и Pu убиралось комплексобразованием с диаминциклогексантауксусной кислотой (ДЦТА). Суммарная погрешность определения не превышала 0,8 %. Также получены результаты определения плутония с помощью карбоксиарсеназо в присутствии 100-кратных количеств U в топливе ВВЭР с выгоранием 21,0–33,7 ГВт-сут/т U (ОСКО \leq 1,5 %).

Дифференциально-кинетический метод применялся для определения Th, U, Np и Pu в их растворах и в смесях U–Th, Th–Pu, U–Pu в 0,1–3 моль/л HNO₃ с арсеназо III [14–16]. Метод основан на различии в скорости диссоциации комплексных соединений Th(IV), U(VI) и Pu(VI) с ДЦТА. Суммарная погрешность определения каждого элемента составляет 3–5 %.

Спектрофотометрический метод с внутренней стандартизацией (СФВС) является одним из прецизионных методов определения элементов. В Радиовом институте он выполняется на специально сконструированном двухканальном спектрофотометрическом анализаторе [17]. Сущность метода заключается в следующем:

1. Снижение относительной погрешности определения за счет использования принципа внутренней стандартизации, в соответствии с которым измерение светопоглощения анализируемого раствора при его освещении светом лампы накаливания необходимо проводить одновременно на двух участках спектра, один из которых включает в себя аналитическую полосу определяемого элемента, а второй представляет собой прозрачное окно, в котором пропускание анализируемого раствора принимается за 100 %. В этом случае аналитическим сигналом будет являться не абсолютное значение интенсивности прошедшего через анализируемый раствор света на длине волны поглощения, а отношение значений интенсивности на аналитической полосе и в прозрачном окне.

2. Дальнейшее снижение погрешности измерения за счет многократного сканирования спектра поглощения.

Принцип внутренней стандартизации был использован для прецизионного определения Pu, U, Rh и Nd [17] по собственному поглощению, а также для создания метода точного определения тория и плутония в растворах с арсеназо III [18]. Суммарная погрешность определения концентрации элементов при использовании СФВС лежит в пределах 0,1–0,3 %. При определении Pd(II) методом СФВС в чистом растворе 1,5 моль/л H₂SO₄ с реагентом сульфонитрофенолом М относительное среднее квадратическое отклонение измерений составило 0,2 %, в модельном растворе, имитирующем высокоактивные отходы (ВАО), – 0,4 % [19].

В работе [20] рассмотрено применение спектрофотометрических методов для определения Pu, Np и ТУЭ применительно к высокоактивным растворам. Предложен метод определения микрограммовых количеств Np в производственных растворах с арсеназо III в 5 моль/л HNO₃, с предварительным экстракционным выделением нептуния с ТТА. Прямой метод определения Np после его экстракции непосредственно

в органической фазе с ксиленовым оранжевым позволял определять до 0,4 мкг Np в присутствии до 100 мг U, 300 мкг Pu и 600 мкг Zr. Суммарная погрешность спектрофотометрического определения нептуния для целей аналитического контроля экстракционной переработки отработавшего топлива АЭС данным способом, включающая предварительное экстракционное выделение Np из анализируемых растворов, составляет 5–10 %. Плутоний определяли в различных производственных образцах по собственному поглощению при 830 нм в диапазоне концентраций 0,001–1 г/л с точностью 1 %. Стандартное отклонение при определении 0,5 мг/л и 20 г/л в растворах ядерного топлива составило 0,8–1,4 % соответственно. Для более точного определения Pu по светопоглощению Pu(III) (восстановление аскорбиновой кислотой) при 560 нм использовали дифференциальный вариант метода.

Спектрофотометрические методы широко распространены для определения платиновых металлов (ПМ) в растворах. Высокой производительностью обладает проточно-инжекционный (ПИ) анализ. Например, простая методика спектрофотометрического определения палладия в системе проточно-инжекционного анализа предложена в работе [21]. Предлагаемая методика основана на цветной реакции Pd^{2+} с N-фенилбензимидазольной мочевиной в 0,2–2,0 М HCl в 10 % этанольном растворе. В работах [22, 23] приведен обзор методов определения ПМ. Органические реагенты для ПМ, которые позволяют определять элементы при их взаимном присутствии, приведены в работах [24–26].

Спектрофотометрические методы определения различных элементов распространены ввиду своей доступности, высокой чувствительности, быстроты выполнения, широкого интервала определяемых концентраций, что, несомненно, является достоинством данных методов. Однако прецизионное определение концентрации элементов пригодно, в основном, для чистых растворов элементов или при наличии различных областей светопоглощения, характерных для определенного элемента.

2.5. Люминесцентный метод

Количественные определения элементов данным методом ведутся с начала 50-х годов XX века, однако наибольшее развитие люминесцентного анализа для определения актиноидов и РЗЭ приходится на начало 80-х годов и связано с применением импульсных источников возбуждающего излучения, в частности, азотных лазеров и техники временного разрешения аналитического сигнала, позволивших в совокупности значительно увеличить чувствительность и селективность анализа.

При определении урана для увеличения выхода люминесценции используется ряд комплексообразующих сред, основными из которых являются растворы фосфатов [27, 28] и полисиликат натрия (ПС) [29]. Предел обнаружения в фосфатных средах достигает $1 \cdot 10^{-9}$ г/мл. Более низкий предел обнаружения достигается в растворе ПС – до $1 \cdot 10^{-11}$ г/мл. Преимуществом применения ПС по сравнению с фосфатными средами также является отсутствие осадкообразования в присутствии таких элементов, как Pu, Th, РЗЭ, Fe и др. до их концентраций 0,5–2,0 г/л и значительно меньшее гашение люминесценции ионами галогенов.

Интересно использование кинетических характеристик для люминесцентного определения урана по степени изменения времени затухания в веществе основы, в частности Fe [30], а также в Pu [31, 32] с величиной ОСКО 5–10 %.

В замороженных растворах серной и фосфорной кислот уменьшается влияние на люминесценцию урана таких гасителей, как Pu, Np, Ce, Fe и др., что было исполь-

зовано при анализе особо чистых ThO_2 и NpO_2 с пределом обнаружения $1 \cdot 10^{-6}$ и $1 \cdot 10^{-5} \%$ соответственно [33, 34].

Возможность определения Np , Pu и Am по их люминесценции в кристаллофосфорах была впервые описана в работах [35, 36, 41, 68, 69]. Исследовано влияние природы кристаллофосфоров (фториды, молибдаты, вольфраматы), степени окисления вводимого элемента, условий возбуждения и других факторов на люминесценцию урана, нептуния, плутония и влияние сопутствующих элементов. Для определения нептуния был предложен кристаллофосфор на основе PbMoO_4 [35]. При измерении интенсивности люминесценции при 1713 нм с помощью спектрометра СДЛ-2 предел обнаружения составил $0,02 \text{ млн}^{-1}$ по отношению к массе CaF_2 . В дальнейшем предел обнаружения Np был значительно снижен, что отражено в обзоре [36]. Обнаружение люминесценции нептуния в матрице CaF_2 при 77 К в видимой области спектра с максимумом при 651 нм [37] позволило создать методику его определения с использованием техники временного разрешения. Предел обнаружения нептуния при нанесении анализируемого раствора на поверхность таблетки фторида кальция составил $5 \cdot 10^{-11} \text{ г}$ [38, 39].

Для уменьшения влияния гасителей на результаты люминесцентного определения нептуния была предложена методика с использованием урана в качестве внутреннего стандарта [40]. В связи с почти одинаковой степенью гашения люминесценции урана и нептуния различными элементами применение внутреннего стандарта позволяет снизить погрешность определения при высоком содержании матричных элементов.

Для определения плутония предложено применение кристаллофосфоров на основе фторидов, молибдатов и вольфраматов [41, 69–71]. Предел обнаружения плутония составил $5 \cdot 10^{-9} \text{ г}$.

Люминесцентные методы были использованы при определении U , Np и Pu в растворах ОЯТ без их отделения от сопутствующих элементов.

Определение Eu , Tb и Dy в 8 М H_2SO_4 в присутствии урана проводилось в работе [42]. Предел обнаружения европия составил 0,3 моль/мл.

Значительно более низкие пределы обнаружения Eu и Sm достигаются в растворах β -дикетонатов в присутствии ПАВ при использовании техники временного разрешения. Так, в работе [72] достигнутые абсолютные пределы обнаружения для Eu и Sm составили $3 \cdot 10^{-18} \text{ М}$ и $2 \cdot 10^{-16} \text{ М}$ соответственно. Применение теноилтрифторацетона позволило проводить определение Eu и Sm непосредственно в растворах облученного топлива без их отделения от сопутствующих элементов с погрешностью 1–2 % [65].

Люминесценция ТПЭ в растворах и ее применение детально рассмотрены в работе [73]. Наибольший интерес представляет возможность определения кюрия с пределом обнаружения 10^{-10} г .

2.6. Атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭСА)

Атомно-эмиссионный спектральный анализ является в настоящее время одним из наиболее распространенных методов анализа продуктов переработки ядерного топлива. Этот метод анализа многоэлементный, он позволяет определять большое количество элементов из одной аликвоты раствора или из одной навески образца.

Анализ радиоактивных проб, в принципе, не отличается от анализа нерадиоактивных сред, и одни и те же методики могут применяться в обоих случаях. Различие заключается лишь в необходимости применения при анализе радиоактивных

продуктов защитного оборудования, стоимость которого зачастую сопоставима со стоимостью аналитического оборудования.

Во всех методах АЭСА анализируемая проба распыляется в зоне разряда и атомизации и поступает во внешнюю среду. Повышение чувствительности анализа является определяющим фактором снижения активности на рабочем месте.

Методы АЭСА отличаются способом возбуждения спектра, способом введения пробы в излучающую плазму, типом спектральных приборов, разлагающих спектр по длинам волн, методами регистрации спектра и обработки полученной информации.

Определяющими для таких параметров, как предел обнаружения и погрешность анализа, являются способы возбуждения спектра и связанный с ними способ введения пробы в плазму разряда.

Наиболее распространенным до настоящего времени является спектрографический анализ с возбуждением спектра в дуговом разряде. Это обусловлено, в основном, доступностью используемой аппаратуры, ее сравнительно низкой стоимостью и малым расходом анализируемой пробы. Однако этот способ возбуждения спектра отягощен сравнительно высокой погрешностью анализа, обусловленной нестабильностью условий возбуждения спектра в дуге и неконтролируемым поступлением пробы в плазму разряда. Основное развитие спектрографические методы АЭСА продуктов переработки ядерного топлива получили в 60–80-х годах прошлого столетия.

Начиная с 1965 года [43], получает все большее развитие и применение в аналитической практике метод возбуждения спектра в индуктивно-связанной плазме (ИСП), обеспечивающий значительно меньшую погрешность определения и более высокую чувствительность по сравнению с дуговыми источниками света. Другие, альтернативные способы возбуждения спектра, такие как различные модификации плазмотрона или высокочастотного факельного разряда, не нашли широкого применения в аналитической практике.

Установка для АЭСА включает: источник возбуждения плазмы; оптический блок, служащий для разложения излучения по длинам волн, и блок регистрации спектра, определяющий способ обработки информации [44, 45]. Исторически первым способом регистрации спектра, применяющимся до настоящего времени, является регистрация на фотографической пластинке с помощью спектрографов. Фотографическая регистрация позволяет получать обширную информацию, ограниченную лишь размерами зерна фотоэмульсии. К недостаткам применения фотопластинок можно отнести длительность обработки фотоматериала (проявление, фиксирование, сушка). Применение фотоумножителей в качестве детекторов излучения резко ограничивает объем получаемой информации по сравнению с фотографической пластинкой, особенно при их использовании в квантометрах на основе полихроматоров, так как обычно только одна аналитическая линия используется для идентификации определяемого элемента, что не позволяет проводить анализ по нескольким аналитическим линиям, а также приводит к ухудшению разрешающей способности. Сканирующие же системы могут быть применены только с источниками света со стабильным во времени поступлением анализируемой пробы в плазму и непригодны в случае дугового разряда.

В последнее время все большее применение получают фотодиодные линейки, называемые иногда электронными фотопластинками, обеспечивающие регистрацию в широком спектральном диапазоне и дающие возможность использовать для обработки полученной информации персональные компьютеры с соответствующим программным обеспечением.

В работе [46] приведена методика АЭСА, позволяющая совместить фотографическую регистрацию и обработку полученной информации в цифровом виде с помощью сканера UMAX Power Look 3000. Применение сканера сокращает время на обработку спектра в 4 раза по сравнению со стандартной обработкой с помощью микрофотометра и обеспечивает более высокую разрешающую способность по сравнению с диодными линейками.

При спектрографическом анализе растворов переработки ядерного топлива в большинстве случаев используется дуговой разряд между графитовыми электродами (графитовая дуга). Тип электродов и способ внесения пробы зависят от выбранного метода анализа. При использовании электродов с кратерами проба вносится в углубление электрода. При использовании плоских электродов раствор пробы выпаривается на торце до сухого остатка. В первом способе, методе фракционной дистилляции, анализируемый раствор наносится на графитовый порошок, служащий буфером для устранения влияния состава пробы на результаты анализа. Для снижения пределов обнаружения ряда элементов применяют добавку носителя. Полученную смесь помещают в кратер электрода. Подробно роль различных носителей изложена в монографиях [44, 47]. Детальное изучение большого количества химических соединений с целью их использования в качестве носителей при анализе примесей в плутонии проведено в работах [48, 49]. Наилучшие результаты при одновременном определении около 40 элементов получены с применением PbF_2 , $CsCl$ и BiF_3 . Применение фторирующих соединений позволяет существенно снизить предел обнаружения таких труднолетучих элементов, как В, Ве, Zr, Мо, Тi и др., на два порядка по сравнению с использованием одного графитового порошка. Для определения РЗЭ в методе фракционной дистилляции авторы предложили применение в качестве носителя добавки $NaCl$ (1 %) [49].

В работах [50, 51] для анализа продуктов переработки уранового и МОКС-топлива рекомендовано применение в качестве носителя KHF_2 и $ScCl_3$. Разработанный метод фракционной дистилляции позволил проводить определение более 20 элементов.

Построение градуировочных графиков осуществляется с помощью набора образцов сравнения, изготавливаемых на основе графитового порошка с контролем качества приготовления с помощью ГСО.

Низкие пределы обнаружения достигаются в другом методе спектрального анализа: при возбуждении спектра сухого остатка раствора, нанесенного на поверхность плоского графитового электрода. Для уменьшения взаимного влияния элементов при изменении их концентрации и повышения чувствительности в анализируемые растворы или на сухие остатки вводят соли щелочных элементов, обычно 30–100 мкг хлорида натрия на электрод [47].

Прямой метод анализа сухих остатков растворов продуктов переработки ядерного топлива с возбуждением спектра в дуговом разряде был применен для определения Мо, Тс, Zr, Rh, Pd, Ru, Eu, Nd, Pr, Се, Sm и Y [51]. По сравнению с методом анализа с использованием кратера метод сухого остатка менее трудоемок в отношении подготовки проб к анализу и приготовления образцов сравнения на основе растворов определяемых элементов. Для определения РЗЭ, благородных металлов и других примесей рекомендован анализ сухих остатков растворов с последующим возбуждением в дуговом разряде. Масса сухого остатка не должна превышать 0,3–0,5 мг, так как в противном случае слой становится непрочным и механически теряется в разряде дуги.

Погрешность определения отдельных элементов как при фракционной дистилляции, так и при анализе сухого остатка составляет 15–30 %.

2.7. Метод атомно-эмиссионного спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭСА)

Значительное повышение точности АЭСА связано с развитием способа возбуждения спектра в плазме высокочастотного безэлектродного разряда. Это обусловлено высокой степенью стабилизации условий возбуждения спектра и условий поступления аэрозоля раствора в плазму. Обычная погрешность анализа составляет 1–5 %. Современное состояние ИСП-АЭСА изложено достаточно полно в обзорах [52, 53].

Применение ИСП позволяет проводить многоэлементный анализ как с последовательной регистрацией спектра, так и с применением квантометров. При возбуждении в ИСП существенно снижается влияние матричного эффекта. Кроме того, высокая температура плазмы дает возможность определения и ряда неметаллических элементов. В ИСП обычно мало самопоглощение и калибровочные кривые линейны по крайней мере в трех порядках величин концентрации, что обеспечивает возможность одновременного определения как основных, так и примесных элементов. Поступление анализируемого раствора в факельный разряд осуществляется с помощью распылителя пневматического или перистальтического типа. Применение пневматических угловых или концентрических распылителей в современных коммерческих приборах не используется в связи с высоким расходом анализируемого раствора (1–3 мл/мин). Более экономичными являются перистальтические распылители, в которых подача раствора осуществляется с помощью ротационного насоса с регулируемым расходом в пределах 1 мл/мин и менее. Ими снабжается большинство выпускаемых в настоящее время приборов. Для анализа особо опасных проб, таких как высокорadioактивные растворы, принципиально важным является снижение расхода раствора. Разрабатываемые в последнее время микрораспылители, в которых выходное отверстие подающего раствор капилляра уменьшено до сотых долей мм², позволяют снизить расход до 0,1 мл/мин. Объединение микрораспылителя с обогреваемой камерой испарения позволило снизить расход раствора до 40 мкл/мин при равных аналитических характеристиках (воспроизводимости и пределах обнаружения) по сравнению с перистальтическими распылителями [53].

Выпускаемые в настоящее время приборы для ИСП-АЭСА являются в основном сканирующими, так как применение квантометров ограничивается присущими им недостатками в разрешающей способности и малой спектральной информацией. В современных установках последовательного типа применяют спектрометры с высоко разрешающими голографическими дифракционными решетками (2400–3600 штр/мм). Последовательное сканирование обеспечивает регистрацию широкого участка спектра, а высокая скорость сканирования (50 нм/с) обеспечивает экспрессность анализа. Этот способ регистрации дает возможность выбора нескольких аналитических линий в зависимости от концентрации определяемого элемента. Детектирование излучения в сканирующих спектрометрах осуществляется с помощью ФЭУ. Как правило, приборы снабжаются двумя ФЭУ: «солнечно-слепым» для УФ-области и обычным, обеспечивающим регистрацию до 900 нм.

Возможность использования ИСП для анализа высокоактивных растворов при переработке ядерного топлива связана с решением проблем безопасности. Это обуславливает необходимость помещать источник света в защитную камеру. Примером решения этой проблемы может служить конструкция, разработанная фирмой

Jobin Yvon [54], в которой плазменная горелка вместе с распылителем помещена в перчаточный бокс, изготовленный из нержавеющей стали. Три оптических выхода обеспечивают возможность регистрации спектра различного типа спектрометрами.

Применение защитного оборудования позволило проводить анализ высокоактивных растворов Пурекс-процесса на содержание Al, Ba, Cd, Cr, Fe, Ni, Sr, Zr, Mo, Ce, Eu, La, Nd, Pr, Y, Pd, Rh и Ru с предварительным разбавлением до концентраций 0,06–3 мкг/мл [1]. Степень разбавления определяется как пределом обнаружения, так и содержанием определяемых элементов в начальном растворе.

В табл. 5 приведены пределы обнаружения ряда элементов, присутствующих в рафинатах, для метода фракционной дистилляции [48, 49] и для ИСП-АЭСА (прибор ОПТИМА-4300) [55]. Для сравнения приведены пределы обнаружения в растворах для атомно-абсорбционного метода с электротермической атомизацией (ААС-ЭТА) [56] и масс-спектрометрического метода с индуктивно-связанной плазмой (прибор ELAN DPC-6100) [57]. Хотя метод ААС-ЭТА не является многоэлементным, современные конструкции приборов с ЭТ позволяют проводить экспрессный последовательный анализ с автоматическим внесением раствора в графитовую печь и быстрой сменой источника резонансного излучения.

Таблица 5

Относительные пределы обнаружения ряда элементов для различных методов

1 – Метод фракционной дистилляции. Нижняя граница интервала определяемых массовых долей в графитовом порошке, мкг/г; 2 – ИСП-АЭСА, предел обнаружения, мкг/л; 3 – ААС-ЭТА, предел обнаружения, мкг/л; 4 – ИСП-МС, предел обнаружения, мкг/мл.

Элемент	1	2	3	4
Al	$1 \cdot 10^{-4}$	2	0,1	$7 \cdot 10^{-4}$
Ba	$1 \cdot 10^{-4}$	0,05	0,35	$3 \cdot 10^{-5}$
Ca	$1 \cdot 10^{-4}$	0,05	0,01	$4 \cdot 10^{-4}$
Cd	$3 \cdot 10^{-4}$	0,7	0,008	$3 \cdot 10^{-4}$
Co	$3 \cdot 10^{-4}$	1,0	0,1	$7 \cdot 10^{-5}$
Cr	$3 \cdot 10^{-4}$	1,0	0,03	$5 \cdot 10^{-4}$
Cs	$3 \cdot 10^{-4}$	–	–	$3 \cdot 10^{-5}$
Fe	$3 \cdot 10^{-4}$	1,0	0,10	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Mn	$3 \cdot 10^{-4}$	0,1	0,035	$1 \cdot 10^{-4}$
Mo	$1 \cdot 10^{-4}$	2,0	0,08	$2 \cdot 10^{-4}$
Na	–	2,0	0,02	$3 \cdot 10^{-4}$
Ni	$1 \cdot 10^{-4}$	1,0	0,3	$1 \cdot 10^{-4}$
Sr	$3 \cdot 10^{-4}$	0,02	0,025	$4 \cdot 10^{-5}$
Zr	$1 \cdot 10^{-4}$	0,30	–	$4 \cdot 10^{-4}$
Ce	$3 \cdot 10^{-4}$	–	–	$4 \cdot 10^{-5}$
Eu	$3 \cdot 10^{-5}$	0,2	–	$1 \cdot 10^{-4}$
La	$1 \cdot 10^{-4}$	0,6	–	$1 \cdot 10^{-5}$
Nd	$3 \cdot 10^{-4}$	2,0	–	$1 \cdot 10^{-4}$
Pr	$1 \cdot 10^{-4}$	2,0	–	$1 \cdot 10^{-5}$
Sm	$3 \cdot 10^{-4}$	1,0	–	$1 \cdot 10^{-4}$
Y	$3 \cdot 10^{-6}$	0,3	–	$1 \cdot 10^{-4}$
Pd	–	3	0,8	$1 \cdot 10^{-4}$
Rh	–	5	–	$1 \cdot 10^{-5}$
Ru	$3 \cdot 10^{-3}$	5	1	$2 \cdot 10^{-4}$

2.8. Методы изотопного разбавления в анализе отработавшего ядерного топлива

Среди методов исследования различных ядерных материалов, в частности отработавшего топлива АЭС (ОЯТ), с целью количественного определения таких компонентов, как U, Pu, Am, Cm, и элементов группы редких земель – Ce, Nd, Sm, Eu, Gd широкое применение находит метод изотопного разбавления. Сущность метода – как метода количественного анализа – состоит в измерении изотопных отношений в исследуемом элементе, выделенном из двух аликвотных долей анализируемой смеси, в одну из которых вносится фиксированное количество изотопа метки – разбавителя. Последняя представляет собой, как правило, стандартный образец с аттестованной долей основного изотопа. В качестве таковых используются образцы ^{242}Pu , ^{244}Pu , ^{233}U , ^{243}Am , ^{248}Cm , ^{142}Nd , ^{160}Gd , а также ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{241}Am , ^{244}Cm . Для всех этих стандартных образцов характерна высокая точность аттестации: ОСКО лежит в интервале 0,1–0,01 %.

Методы разрушающего анализа с изотопным разбавлением дают наиболее корректные экспериментальные результаты по содержанию и изотопному составу компонентов топливных материалов. Эти результаты используются для обоснования неdestructивных методов, для верификации расчетных программ, разрабатываемых для исследования параметров, в частности, нуклидного состава ОЯТ. Однако подобные методы, использующие изотопное разбавление, являются трудоемкими, дорогостоящими и постоянно претерпевают совершенствование как в отношении радиохимических, так и инструментальных методик с целью повышения чувствительности и точности.

Для проведения исследования методом изотопного разбавления необходимо:

1. выделение индивидуальных компонентов смеси, то есть проведение разрушающего анализа с использованием радиохимических методов и
2. измерение изотопного состава выделенных элементов из меченой и немеченой аликвот смеси.

Сравнение величин изотопных отношений в образцах с меткой и без метки лежит в основе расчета количества искомого элемента в исходной смеси [58].

Целесообразно остановиться, во-первых, на рассмотрении некоторых наиболее эффективных радиохимических методик, используемых в разрушающем анализе сложных ядерных смесей, прежде всего – ОЯТ, и во-вторых – на инструментальных методах, используемых для измерения изотопных отношений, в частности масс-спектрометрии, альфа- и гамма-спектрометрическом анализе, их применении к конкретным элементам и условиям концентраций.

2.8.1. Радиохимические методики в разрушающем анализе топливных ядерных материалов

В методе изотопного разбавления для выделения фракций анализируемых элементов применяются следующие радиохимические методики.

Для определения урана наиболее эффективна анионообменная методика, базирующаяся на сорбции хлоридных комплексов урана на смолах типа ВП-1-АП или Dowex, а также методика экстракционной хроматографии с использованием ДЭГФК или ТОФО.

Для селективного выделения плутония используются различные анионообменные методики, обеспечивающие сорбцию Pu(IV) в азотнокислой или солянокислой среде на смолах типа Dowex [59, 60].

При проведении анализов растворов ОЯТ выделение фракции трансплутониевых и редкоземельных элементов (ТПЭ+РЗЭ) осуществлялось после отделения урана и плутония, высокая степень очистки от которых является непременным условием для дальнейшего масс-спектрометрического анализа. Суммарная фракция ТПЭ+РЗЭ, сосажденная с минимальным количеством носителя – La (~100 мкг) подвергалась затем электромиграционному разделению. Использование приведенной схемы показало, что при этом достигается очистка ТПЭ от плутония с коэффициентом не менее 10^4 , от урана – более 10^6 .

Для разделения сложных смесей неорганических элементов, причем близких по своим свойствам, могут быть использованы различные варианты электромиграционного метода [60, 61]. Для анализа фракции ТПЭ+РЗЭ часто используется зонный электрофорез, предполагающий применение пористых материалов в качестве стабилизирующей среды [65].

Во фракции ТПЭ+РЗЭ, выделенной из 1–1,5 мг облученного урана, количества компонентов смеси составляют 10^{-7} – 10^{-11} г, что предполагает соответствующий уровень измерения изотопных отношений. Идентификация образующихся в процессе электромиграционного разделения продуктов деления редкоземельной группы, имеющих только стабильные изотопы (Gd, Sm, Nd), проводится по положению соседних активных зон (Eu, Pm, Ce), регистрируемых по их гамма- и бета-излучению. Коэффициент разделения для пары с наиболее близкими параметрами (Eu–Gd) составляет 10^2 – 10^3 , что позволяет получить вполне удовлетворительные результаты в случае проведения анализа методом изотопного разбавления [63].

2.8.2. Измерение изотопных отношений. Инструментальные методы

Метод изотопного разбавления применяется в сочетании с масс-спектрометрическими (ИРМС), альфа-спектрометрическими (ИРАС) и гамма-спектрометрическими (ИРГС) измерениями.

Масс-спектрометрия

Для измерения изотопного состава таких элементов, как U, Pu, Nd и Sm, извлеченных из количества ОЯТ, эквивалентного 1–1,5 мг облученного урана, используются термоионизационные масс-спектрометры типа ТН-5 фирмы Вариан-МАТ и серии Финнинган Мат. Для анализа в этом случае требуется $\sim 10^{-8}$ – 10^{-7} г анализируемого вещества.

В работе [64] была использована система регистрации масс-спектра, основанная на счете отдельных ионов и на многократном сканировании масс-спектра изменением электрического поля в ионном источнике. Метод позволил определить изотопный состав и содержание Am и Cm в ОЯТ при их содержании в образце менее 10^{-8} г с полной погрешностью $\leq 5\%$ на масс-спектрометре МИ-12-01.

При количествах ТПЭ и РЗЭ на уровне $< 10^{-10}$ г в образцах облученных ядерных материалов удовлетворительные результаты дает методика ИРМС с модернизированной системой регистрации ионов, в которой использован позиционно-чувствительный детектор ионов (ПЧДИ) на микроканальных пластинах с резистивно-емкостным анодом [65]. При содержании отдельных нуклидов в образце в пределах 10^{-10} – 10^{-12} г погрешность измерений составляет 2–5 %. Использование указанной системы детектирования позволяет оценить содержание изотопов с низким ($\leq 1\%$) вкладом в изотопный состав гадолиния с погрешностью 5–7 %.

Значимость полученных данных определяется задачами, связанными с регистрацией содержания в ОЯТ нейтронных ядов, а следовательно, с проблемами ядерной безопасности при хранении сборок ОЯТ.

Среди изотопов РЗЭ с высоким значением сечения захвата нейтронов выделяются изотопы гадолиния. Идентификация этого элемента при электромиграционном анализе была проведена в работе [65] с радиохимической чистотой, достаточной для корректного измерения изотопного состава при содержании гадолиния $\leq 10^{-10}$ г. В качестве метки использовался ^{160}Gd с содержанием основного изотопа 98,76 %.

Альтернативные методы

Метод ИРМС, как известно, является одним из основных методов определения концентрации плутония в ОЯТ. Наиболее распространенный вариант этого метода, применяемый в МАГАТЭ, предусматривает использование в качестве меток ^{242}Pu и ^{244}Pu . Получение изотопически чистых изотопов Pu с приведенными массами – достаточно сложный и дорогостоящий процесс. Такая характеристика относится и к масс-спектрометрическому оборудованию. Наряду с масс-спектрометрией широко используется альфа-спектрометрический метод, оборудование которого значительно дешевле. Было проведено сравнение метрологических характеристик методов ИРМС и ИРАС для определения плутония. В качестве меток использовались ^{238}Pu , ^{239}Pu (ИРАС). Методика расчета содержания Pu для обоих вариантов, а также анализ составляющих полной погрешности приведены в работе [66]. В табл. 6 проводится сравнение полученных результатов, из которых следует, что при правильном выборе меток варианты анализа дают практически совпадающие результаты. Полная погрешность (Δ) в обоих случаях составляет $\sim 0,5$ %.

Таблица 6

Результаты определения плутония (массовые доли, млн⁻¹).

Изотопное разбавление				
Образец	Альфа-спектрометрия		Масс-спектрометрия	
	$X_{\text{cp}} \pm \Delta$	$\Delta, \%$	$X_{\text{cp}} \pm \Delta$	$\Delta, \%$
Модельный раствор №1	23,60±0,12	0,51	23,66±0,11	0,46
Образец I	11,11±0,07	0,63	11,10±0,06	0,54
Образец II	9,24±0,05	0,54	9,30±0,04	0,43
Образец III	11,57±0,08	0,69	11,60±0,05	0,43

Комбинированные методики

Наряду с методом ИР в чистом виде в анализе редкоземельной группы продуктов деления может быть использовано сочетание двух методик: масс-спектрометрический анализ для определения изотопного состава и люминесцентный анализ – для количественной оценки. Люминесцентный анализ выполняется без отделения сопутствующих элементов, то есть непосредственно в растворе ОЯТ. Для масс-спектрометрического анализа необходим радиохимический анализ с электромиграционным разделением компонентов. Такая методика осуществлена для определения Sm и Eu. Люминесцентное излучение Sm и Eu возбуждается с помощью азотного лазера. Общая масса элементов определяется путем сравнения со стандартным раствором [65]. Погрешность определения ≤ 5 %, но при проведении серии повторных измерений может составить $\sim 1,5$ %.

Реализация метода изотопного разбавления с инструментальным измерением изотопных отношений для ТПЭ, РЗЭ, выделенных в ходе разрушающего анализа, представляет собой длительный и трудоемкий процесс. Переход к новым вариантам методов выделения и методов инструментального анализа является насущной задачей текущего момента. В этом отношении значительные успехи наблюдаются в развитии масс-спектрометрической аппаратуры. Так, термоионизационный изотопный масс-спектрометр TRITON реализует новые возможности, недоступные на спектрометрах более раннего выпуска. Точность определения изотопных отношений для Nd, например, лучше 5 ppm [67].

В табл. 7 представлен пример результатов, полученных при определении минимальных количеств некоторых элементов, достигнутых на квадрупольном масс-спектрометре ELAN-DRC 6100 [57].

Таблица 7

Определение нижнего предела обнаружения (мкг/дм³)

Элемент	Нижний предел	Элемент	Нижний предел
Ce	0,00004	Pr	0,00001
Eu	0,0001	Y	0,0001
Er	0,0001	Yb	0,0001
Dy	0,0001	Np	0,00001
Gd	0,0002	Pu	0,00001
Nd	0,0001	U	0,00001

Фирма Finnigan предлагает прибор для количественного и изотопного анализа почти всех элементов периодической системы. Многоэлементный анализ неорганических композиций в интервале концентраций от миллиграммовых до пикограммовых значений в миллилитре раствора рекомендуется для проведения рутинных анализов (спектрометр ELEMENT 2). В системе предполагается использование электромиграции в варианте капиллярного электрофореза, а также газовой и жидкостной хроматографии (ELEMENT 2-ИСП/МС высокого разрешения для элементного анализа). Однако общепризнано, что не существует масс-спектрометра, соответствующего всем требованиям изменяющихся типов образцов и их композиций, с которыми имеют дело при работе в области ядерной безопасности. Например, ускорительные масс-спектрометры обладают очень высокой изотопической чувствительностью, но имеют крайне малую производительность.

Высокая производительность свойственна масс-спектрометрам с индуктивно-связанной плазмой – современным приборам, практически незаменимым при работе с особо низкими содержаниями элементов в смеси. Иллюстрацией к возможностям использования такого рода масс-спектрометрических методик может служить измерение концентраций компонентов топлива в Пурекс-эксперименте, выполненное на ИСП-МС коллективом немецких и французских исследователей [68] (табл. 8).

Таблица 8

Концентрации нуклидов в Пурекс-эксперименте (мкг/г),
измеренные с помощью ИСП-МС

Изотоп	Раствор топлива	ВАО*	Изотоп	Раствор топлива	ВАО*
⁸⁷ Rb	60	62	¹⁴⁴ Nd	256	208
⁸⁸ Sr	89	99	¹⁴⁶ Nd	130	106
⁸⁹ Y	111	109	¹⁵² Sm	19	15
⁹¹ Zr	128	120	¹⁵³ Eu	22	18
⁹⁸ Mo	108	106	¹⁵⁶ Gd	23	18
⁹⁹ Tc	101	61	²³⁵ U	704	0
¹⁰² Ru	55	53	²³⁶ U	631	0
¹⁰³ Rh	32	31	²³⁷ Np	222	67
¹⁰⁶ Pd	42	39	²³⁸ U	130582	2
¹¹¹ Cd	2	2	²³⁹ Pu	673	1
¹³³ Cs	168	145	²⁴⁰ Pu	364	1
¹³⁸ Ba	229	192	²⁴² Pu	116	0
¹³⁹ La	210	178	²⁴³ Am	24	22
¹⁴⁰ Ce	215	182	²⁴⁴ Cm	6	5
¹⁴¹ Pr	243	202			

* Скорректировано на массовое отношение (рафинат/топливо) = 1,1. Ошибки измерений 10–15 %.

Цель эксперимента – извлечение из активных рафинатных отходов таких компонентов, как изотопы Am и Cm, продукты деления редкоземельной группы и др. Эксперимент проводили в условиях реализации разработанной авторами экстракционной процедуры и измерения сравниваемых нуклидных составов топлива и жидких отходов высокого уровня активности с помощью ИСП-МС. Оценивается эффективность экстракционной методики и возможность измерения “минорных” изотопов актиноидов и ряда других элементов. Получено, что, например, извлечение изотопов Am и Cm из ВАО составляет 99,9 %, то есть потери очень низки.

Заключение

Данные обзора показывают широкое разнообразие применяемых методов аналитического контроля составов растворов, возникающих в процессе радиохимических производств ядерного топливного цикла. Следует отметить, что эти методы продолжают стремительно развиваться. Появление модификаций масс-спектрометрических методов и методов эмиссионной спектроскопии с использованием индуктивно-связанной плазмы резко увеличило как чувствительность определения, так и возможности определения многих металлов в одной пробе одновременно. Эти методы сделали анализы многокомпонентных систем существенно более быстрыми и точными. Однако сложность таких спектрометров, их дороговизна, необходимость подготовки высококвалифицированного персонала для их обслуживания сдерживают широкое применение такого рода методов. Представляется также маловероятной возможность использования ИСП-МС или ИСП-АЭС в варианте “on-line”.

Практическая невозможность полной автоматизации и достаточно высокая себестоимость анализа препятствуют широкому распространению таких методов для рутинных анализов радиоактивных растворов. В то же время уникально высокая чувствительность во многих случаях рутинного анализа не востребована. Таким образом, существует потребность в быстром и экономичном методе мультикомпонентного анализа растворов, который можно было бы проводить в автоматическом режиме, в идеале без всякого вмешательства человека. В этой связи разработка принципиально новых мультисенсорных систем в приложении к задаче аналитического контроля процессов в ядерной технологии является актуальной задачей современной радиохимии. Возможным решением этой проблемы является использование химических сенсоров, которое быстро развивается в последнем десятилетии и теперь широко известно как “электронный язык”.

Необходимо отметить, что метод “электронного языка” не может и не должен противопоставляться существующим аналитическим методам, а наиболее полно может раскрыть свои возможности в комбинации с известными методами. Так, например, можно представить себе “on-line” анализ раствора методом электронного языка в комбинации с арбитражным анализом методом, например, ИСП-МС.

Список литературы

1. Jobin Yvon. Division d'Instruments S.A. P062 05 85.
2. Herbst R. S., Law J. D., Todd T. A. et al. Development of the Universal Extraction (UNEX) Process for the Simultaneous Recovery of Cs, Sr, and Actinides from Acidic Radioactive Wastes // *Separation Science and Technology*, 2003, v. 38, No. 12 - 13, p. 2685–2708.
3. Дзекун Е. Г., Скобцов А. С., Курочкин А. И. и др. Опытные-промышленные испытания технологии фракционирования жидких ВАО на установке УЭ-35 // Труды конференции молодых специалистов ЦЗЛ «ПО “Маяк”», Озерск, 1997, с. 28-37.
4. <http://www.spectroscan.ru/articles/contents/metals.html>.
5. <http://nrd.pnpi.spb.ru/nr2/naa.html>.
6. Рыжинский М. В., Буляница Л. С., Никитина С. А. Прецизионное определение содержания урана и плутония в ядерных материалах // *Радиохимия*, 1980, т. 22, вып. 6, с. 785-811.
7. Safeguards Techniques and Equipment, 2003 Edition, International Nuclear Verification, Series No. 1, p. 28.
8. Рыжинский М. В., Солнцева Л. Ф. Определение миллиграммовых количеств нептуния // *ЖАХ*, 1981, т. 36, вып. 1, с. 121-125.
9. Kalsi P. K., Sawant L. R., Sharma R. C. et al. Narrow Span Coulometric Analysis of Neptunium // *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1994, v. 187, No. 4, p. 265-275.
10. Никитина С. А., Липовский А. А., Демьянова Т. А. и др. Дифференциально-спектрофотометрический метод определения урана, тория и плутония с применением арсеназо III // *Радиохимия*, 1978, т. 20, вып. 6, с. 900-905.
11. Никитина С. А., Липовский А. А., Демьянова Т. А. и др. Определение плутония в азотнокислых растворах с помощью карбоксиарсеназо // *Радиохимия*, 1981, т. 23, вып. 4, с. 579-583.
12. Nikitina S. A., Lipovskiy A. A., Demyanova T. A. Determination of Uranium and Plutonium in VVER Spent Fuel Solutions Using Differential Spectrophotometry // *J. Radioanal. Chem.*, 1983, v. 80, No. 1-2, p. 183-188.

13. Барковский В. Ф., Ганопольский В. И. Дифференциальный спектрофотометрический анализ // М.: Химия, 1969.
14. Степанов А. В., Немцова М. А., Никитина С. А. и др. Использование комплексонов в дифференциально-кинетическом методе определения Th, Np, U и Pu в их смеси // Радиохимия, 1978, т. 20, вып. 6, с. 906-910.
15. Степанов А. В., Никитина С. А., Демьянова Т. А.. Дифференциально-кинетический метод анализа смесей актиноидных элементов без их разделения // Радиохимия, 1979, т. 21, вып. 1, с. 34-38.
16. Nikitina S. A., Demyanova T. A., Stepanov A. V. et al. Kinetic Analysis of Actinides Using Differential Spectrophotometry // J. Radioanal. Chem., 1979, v. 51, No. 2, p. 393-399.
17. Степанов А. В., Никитина С. А., Карасев В. Т. и др. Прецизионный спектрофотометрический метод определения U, Pu, Nd и Rh с использованием принципа внутренней стандартизации // Радиохимия, 2002, т. 44, вып. 2, с. 165-169.
18. Григорьева М. Г., Никитина С. А., Певцова Е. В. и др. Прецизионное определение Th и Pu в растворах с арсенато III методом спектрофотометрии с внутренней стандартизацией // Радиохимия, 2003, т. 45, вып. 4, с. 351-356.
19. Григорьева М. Г., Никитина С. А., Гоголева Т. Д. и др. Разработка прецизионного спектрофотометрического метода с внутренней стандартизацией для определения осколочных платиновых и других металлов. I. Палладий // Радиохимия, 2006, т. 48, вып. 4, с. 357-362.
20. Лебедев И. А., Мясоедов Б. Ф. Последние достижения в аналитической химии трансурановых элементов // Радиохимия, 1982, т. 24, вып. 6, с. 700-728.
21. Kamlesh S., Singh P. S., Hoffmann P. Flow Injection Analysis Spectrophotometric Determination of Palladium // Anal. Lett., 2004, v. 37, No. 3, p. 507-516.
22. Гинзбург С. И., Езерская Н. А., Прокофьева И. В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972.
23. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. М.: Мир, 1969. Ч. 1, Ч. 2.
24. Золотов Ю. А., Варшал Г. М., Иванов В. М. Аналитическая химия металлов платиновой группы. М.: Едиториал УРСС. 2003. 591 с.
25. Савин С. Б., Гурьева Р. Ф. Успехи синтеза новых органических реагентов для определения благородных и тяжелых металлов // ЖАХ, 2003, т. 58, № 9, с. 921-927.
26. Басаргин Н. Н., Розовский Ю. Г. Новые органические реагенты в анализе благородных металлов / М.: Металлургия, 1982. с. 71.
27. Campen W., Bachmann K. Laser-induced Fluorescence for the Direct Determination of Small Concentrations of Uranium in Water // Mikrochim. Acta, 1979, v. 72, No. 3-4, p. 159-170.
28. Zook A. C., Collins L. H., Pietri C. E. Determination of Nanogram Quantities of Uranium by Pulsed-laser Fluorometry // Mikrochim. Acta, 1981, v. 76, No. 5-6, p. 457-468.
29. Соколов А. К., Соколов Н. М., Титов В. К. Определение микроколичеств урана по люминесценции, возбужденной излучением // ЖАХ, 1982, т. 37, вып. 8, с. 1466-1468.
30. Александрук В. М., Никитина С. А., Преображенская Е. Б. и др. Использование кинетических характеристик люминесценции для определения массовой доли урана в веществе основы // Радиохимия, 1989, т. 31, вып. 5, с. 87-93.
31. Александрук В. М., Бабаев А. С., Беленький М. И. и др. Определение массовой доли урана и плутония методом люминесцентного кинетического анализа // Радиохимия, 1990, т.32, вып. 1, с. 63-68.

32. Nikitina S. A., Aleksandruk V. M., Stepanov A. V. et al. Luminescent Kinetic Determination of Uranium Mass Fraction in Plutonium // *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1991, v. 149, No. 2, p. 227-234.
33. Никитина С. А., Степанов А. В. Использование сенсibilизированной люминесценции европия в растворах фосфорной кислоты для определения концентрации урана // *Радиохимия*, 1984, т. 26, вып. 6, с. 793-798.
34. Степанов А. В., Преображенская Е. Б., Никитина С. А. Влияние температуры на люминесценцию уранила в замороженных растворах фосфорной и серной кислот в присутствии гасителей // *Радиохимия*, 1984, т.26, вып. 6, с. 798.
35. Новиков Ю. П., Аникина Л. И., Иванова С. А. и др. О применении люминесценции для определения нептуния // *Радиохимия*, 1975, т. 17, вып. 5, с. 830-833.
36. Мясоедов Б. Ф., Марков В. К. Современное состояние аналитической химии нептуния и плутония // *Радиохимия*, 1984, т. 26, вып. 4, с. 505-522.
37. Александрук В. М., Бабаев А. С., Демьянова Т. А. и др. Определение нептуния по люминесценции кристаллофосфора $\text{CaF}_2:\text{Np}$ // *Радиохимия*, 1988, т. 30, вып. 2, с. 251-254.
38. Александрук В. М., Бабаев А. С., Демьянова Т. А. и др. Снижение предела обнаружения нептуния люминесцентным методом с применением таблеток из фторида кальция // *Радиохимия*, 1990, т. 32, вып. 3, с. 132.
39. Alexandruk V. M., Babaev A. S., Demyanova T. A. et al. Fluorescent Determination of Neptunium in Plutonium // *Proc. of 13th ESARDA Symp. on Safeguards and Nucl. Mat. Management. Avignon, France, 14-16 May 1991*, p. 215.
40. Степанов Д. А., Никитина С. А., Карасев В. Т. и др. Использование метода внутреннего стандарта для повышения точности люминесцентного определения нептуния в кристаллофосфоре на основе CaF_2 // *ЖАХ*, 1997, т. 42, № 2, с. 144-149.
41. Новиков Ю. П., Глива В. Б., Иванова С. А. и др. Способ определения плутония // СССР, А.С. №1025669, 1983, Опубл. в Б.И., № 24, 1983.
42. Степанов А. В., Никитина С. А., Головкина Н. И. Люминесценция трехвалентных европия, тербия и диспрозия в присутствии уранила в растворах H_2SO_4 и полисиликата // *Радиохимия*, 1993, т. 35, вып. 6, с. 36-42.
43. Wendt R. H., Fassel V. A. Induction-Coupled Plasma Spectrometric Excitation Source // *Anal. Chem.*, 1965, v. 37, p. 920-922.
44. Зайдель А. Н., Калишевский Н. И., Липис Л. В. и др. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов. Л.: Физматгиз, 1960. 686 с.
45. Зайдель А. Н., Островский Г. В., Островский Ю. И. Техника и практика спектроскопии. М.: Наука, 1976. 392 с.
46. Сыченко Д. П., Внукова Н. Г., Лопатин В. А. и др. Установка для атомно-эмиссионного спектрального анализа и методика обработки спектров // *ПТЭ*, 2004, № 4, с. 76-79.
47. Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Х. И. Зильберштейна. Л.: Химия, 1971. 415 с.
48. Верещагина Т. Я., Коровин Ю. И., Красильников В. Н. и др. Химико-спектральный анализ плутония и его соединений // *Радиохимия*, 1976, вып. 18, № 1, с. 146-151.
49. Верещагина Т. Я., Коровин Ю. И. Применение химико-спектрального метода к определению редкоземельных элементов и технеция в плутонии и уране // *Радиохимия*, 1984, т. 26, вып. 4, с. 455-460.

50. Коновалов В. И., Васильева О. Н., Абанькина О. Ю. и др. Спектральный эмиссионный анализ облученного топлива и продуктов его переработки // Тезисы докладов 4-й Российской конференции по радиохимии. Озерск, 2003, с. 89.
51. Коновалов В. И., Васильева О. Н., Абанькина О. Ю. и др. Спектральный эмиссионный анализ облученного топлива и продуктов его переработки // Тезисы докладов 5-й Российской конференции по радиохимии. Дубна, 2006, с. 148.
52. Mermet J. M. J. Trends in Instrumentation and Data Processing in ICP-AES Plenary Lecture // J. Anal. At. Spectrom., 2002, v. 17, No. 9, p. 1065-1071.
53. Evans E. H., Day J. A., Price W. J. et al. Atomic Spectrometry Update. Advances in Atomic Emission, Absorption and Fluorescence Spectrometry and Related Techniques // J. Anal. At. Spectrom., 2003, v. 18, No. 7, p. 808-833.
54. Jobin Yvon. Division d'Instruments, S.A. P071-02-86/Nuc-005.
55. <http://www.vsegei.ru/emission.html>.
56. <http://www.vsegei.ru/absorption.html>.
57. <http://www.vsegei.ru/masspec.html>.
58. Makarova T. P., Preobrazhenskaja L. D., Lovtsus A. V. et al. Application of Isotope Dilution Method for Mass- and Alpha-Spectrometric Determination of Burn-up and Uranium, Plutonium and Transplutonium Element Content in VVER-440 Spent Fuel // J. Radioanal. Chem., 1983, v. 80, No. 1-2, p. 173-182.
59. Милюкова М. С., Гусев Н. И., Сентюрин И. Г. и др. Аналитическая химия плутония. М.: Наука, 1965.
60. Макарова Т. П., Степанов А. В. Электромиграционный метод в радиохимии // Радиохимия, 1977, т. 19, вып. 2, с. 125-145.
61. http://www.chemport.ru/chemical_encyclopedia_article_4480.html.
62. Макарова Т. П., Степанов А. В., Гритченко З. Г. Использование электрофореза на бумаге при решении некоторых задач радиохимического анализа // Isotopenpraxis, 1976, Jahrgang 12, Heft 11, S. 424-429.
63. Бурлаков Е. В., Бегичев С. Н., Татауров А. Л. и др. Нуклидный состав отработавшего топлива РБМК-1000. Эксперименты и расчеты // ИАЭ-6266/3, М., 2003. 52 с.
64. Беляев Б. Н., Ловцюс А. В., Макарова Т. П. и др. Масс-спектрометрический анализ наногаммовых количеств трансплутониевых элементов в отработавшем топливе реактора ВВЭР // Радиохимия, 1982, т. 24, вып. 2, с. 185-190.
65. Беляев Б. Н., Домкин В. Д., Макарова Т. П. и др. Определение ультрамалых количеств америция, кюрия и редкоземельных элементов в отработанном ядерном топливе методом масс-спектрометрии с изотопным разбавлением // Радиохимия, 1997, т. 39, вып. 1, с. 61-65.
66. Макарова Т. П., Беляев Б. Н., Степанов А. В. и др. // IAEA-SM-293/67, 1987, с. 727-735.
67. http://www.textronica.com/msline/triton_article.htm.
68. Malmbek R., Courson O., Pagliosa G. et al. Partitioning of Minor Actinides from HLLW Using the DIAMEX Process. Part 2 – “Hot” Continuous Counter-Current Experiment // Radiochim. Acta, 2001, v. 88, No. 12, p. 865-871.
69. Novikov Yu. P., Karyakin A. V., Myasoedov B. F. et al. Photoluminescence of Crystalline phosphors for the Determination of ^{237}Np and ^{239}Pu // Spectrochim. Acta, 1986, v. 41 B, No. 8, p. 777-781.
70. Novikov Yu. P., Gliva V. B., Ivanova S. A. et al. Luminescent Determination of Microamounts of Plutonium // J. Radioanal. Nucl. Chem., 1986, v. 103, No. 6, p. 337-343.

71. Gliva V. B., Novikov Yu. P., Myasoedov B. F. The Photoluminescence of Crystalline phosphorus on the Base of $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ Activated by Americium, Plutonium and Neptunium // *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1989, v. 135, No. 4, p. 307-312.
72. Morin H., Bader R., Dechaud H. Detection of Europium and Samarium by Chelation and Laser Excitation Time Resolved Fluorimetry // *Anal. Chim. Acta*, 1989, v. 219, No. 1, p. 67-77.
73. Юсов Ф. П. Люминесценция трансплутониевых элементов в растворах и ее применение // *Радиохимия*, 1993, т. 35, вып. 1, с. 3.

Analytical Methods for Determination of Components in Liquid Radioactive Waste

Yu. A. Panteleev, A. M. Aleksandruk, S. A. Nikitina, T. P. Makarova, E. R. Petrov,
A. B. Bogoroditsky, M. G. Grigorjeva

Reprocessing of the spent nuclear fuel provides its dissolution and numerous technological operations with the solutions. During reprocessing the initial composition of fuel undergoes significant quantitative and qualitative changes. The technological control of reprocessing, and also of conditioning numerous radioactive wastes (RW) arising at it is accompanied with constant analytical support. The last includes a wide spectrum of radiochemical, physical and physical and chemical methods of the analysis. Applying analytical methods of the analysis are regularly modified and multiplied according to development and newly arising needs of technological processes. The solutions subject to the analytical control represent multicomponent systems. Though typical concentrations of solutions macrocomponents are high enough (from 1 mg and higher), the multicomponent analysis of such solutions is very difficult. Besides, this task is complicated with high levels of a radioactivity. Modern developments in the field of traditional analytical support are characterized as a rule by high cost of the equipment, essential expenses for carrying out of the analysis, and require well qualified personnel. The present review contains information about most frequently applied traditional analytical methods now in use in the field of radioactive waste management. The review contains brief descriptions of the analytical methods, their application areas and metrological characteristics. The review is completely based on the published materials, but it is not comprehensive as the latter would require the multivolume edition.

Влияние биогенного восстановления железа в почвах на миграционное поведение радионуклидов и тяжелых металлов

Е. К. Легин, Ю. И. Трифионов, М. Л. Хохлов, Д. Н. Суглобов, Е. Е. Легина

Изучено вымывание радионуклидов и тяжелых металлов при медленном дренировании почвенного раствора через образцы переувлажненных почв. В этих условиях в почве доминируют микроорганизмы с анаэробным типом дыхания, при котором акцептором электронов преимущественно служат аморфные гидроксидные и органоминеральные соединения трехвалентного железа. Эти соединения сконцентрированы в почвенных гель-пленках, которые являются эффективными аккумуляторами радионуклидов и тяжелых металлов. Восстановление железа в гель-пленках при анаэробном дыхании до двухвалентного состояния ослабляет их координационно-полимерную структуру и при определенных условиях вызывает совместную солиubilизацию гель-пленок и аккумулярованных ими радионуклидов и тяжелых металлов. При просачивании почвенного раствора образовавшиеся подвижные комплексы двухвалентного железа вместе с радионуклидами и тяжелыми металлами, а также органоминеральными компонентами солиubilизированной части гель-пленок выносятся из почвы. Благодаря этому кооперативному механизму, глееобразование (потеря почвой железа) оказывается сопряженным с процессом образования миграционно-активных форм почвенных металлов (Fe, Al, Mn, Ca) и микроэлементов. В проведенных экспериментах эта сопряженность наблюдается в виде скоррелированного выноса железа, радионуклидов и тяжелых металлов, а также в усилении выноса металлов из почвы при внесении дополнительного питательного субстрата для анаэробных микроорганизмов (глюкозы, аскорбата аммония, растительных остатков). В этих условиях происходит симбатный вынос железа не только с сильно гидролизующимися радионуклидами (например, Pu), но и с типично ионными радионуклидами стронция, что свидетельствует об их преимущественной сорбции на гель-пленках. В качестве характеристики миграционной активности использованы динамические параметры вымывания химических элементов из почвы в режиме устойчивого длительного просачивания жидкой фазы. Молекулярные механизмы сопряженной солиubilизации исследованы на синтетических координационно-полимерных гель-пленках. На этих модельных системах продемонстрирован переход плутония, фиксированного на синтетической Ca,Fe-фульватной гель-пленке, в миграционно-активную форму за счет восстановления железа и солиubilизации гель-пленки анаэробными микроорганизмами в среде почвенной вытяжки. Вынос железа, микроэлементов и почвенных металлов из почв разного типа изучался на модельных системах с помощью оригинальной установки, в которой было организовано медленное дренирование почвенного раствора через образцы почв за счет капиллярного движения элюата по фильтру, нижняя часть которого опущена в элюат, а из верхней части происходит испарение воды и на кромке копятся подвижные ионные и коллоидные формы металлов. Актуальность исследования обусловлена тем, что глобальный процесс глееобразования особенно характерен для пойменных почв, и в том числе почв рек, подвергшихся радиоактивному загрязнению в результате деятельности радиохимических предприятий. Анализ полученных результатов позволяет предположить, что интенсивность выноса почвенного железа в условиях глееобразования может быть использована в качестве критерия интенсивности процессов самоочищения загрязненных территорий.

Загрязнение почв радионуклидами и тяжелыми металлами является экологически опасным наследием XX века. В связи с этим большую актуальность приобрело изучение механизмов миграции радионуклидов и токсичных металлов в почвах с целью прогнозирования развития экологической ситуации в загрязненных регионах и оценки темпов естественного самоочищения территорий под влиянием природных физико-химических и биотрансформационных процессов [1]. В настоящее время для оценки миграционной способности радионуклидов и токсичных металлов в почвах используются различные варианты метода выщелачивания (см., например, [2]). Недостатком этого метода является использование обработки почвы жесткими химическими реагентами (щелочью, солями, кислотами, окислителями), сильно разрушающими структуру почвы.

Для обоснованной оценки выноса радионуклидов и тяжелых металлов из почвы в природных условиях этот процесс необходимо изучать на модельных системах (миниэкосистемах), воспроизводящих тип почвы и химический состав водной фазы, водный режим, а также характер биотрансформационных процессов, обусловленных жизнедеятельностью микроорганизмов. При разработке миниэкосистем следует учитывать, что нисходящий поток почвенного раствора по профилю под действием гравитационных сил начинается только после того, как влагосодержание почвы превышает величину полной полевой влагоемкости (нисходящая миграция). При меньшем влагосодержании необходимо моделировать негравитационное движение жидкой фазы в сторону уменьшения потенциала почвенной влаги, которая приводит к восходящей миграции [3].

Твердая фаза почвы, контактирующая с почвенным раствором, формируется из водостойких агрегатов, пронизанных крупными порами и капиллярами, поверхность которых выстлана органоминеральными гель-пленками и заселена микробами, подвергающимися биотрансформации как гумусовый, так и минеральный компоненты почвы [2–4]. Особую роль в почве играют гель-пленки, которые, благодаря высокому содержанию ионообменных и координационно-активных центров, являются основным сорбирующим компонентом почвенного поглощающего комплекса, выполняющая роль коллектора радионуклидов и тяжелых металлов [5, 6].

Для понимания механизмов фиксации и ремобилизации радионуклидов в почвах нами был выполнен цикл работ, направленных на изучение их поведения в более простых модельных системах, обладающих наиболее важными свойствами природных гель-пленок [7–12]. На основе полученных результатов была разработана модель перехода радионуклидов в миграционно-активное состояние по механизму сопряженной солюбилизации гель-пленок и сорбированных радионуклидов при воздействии присущих почве специфических физико-химических и микробиологических факторов. В настоящей работе с этих позиций рассмотрено вымывание радионуклидов и тяжелых металлов из переувлажненной почвы при длительном просачивании жидкой фазы [5, 6, 11–13].

1. Поведение Am, Eu и Pu в модельных системах синтетической Fe(Al)Ca-фульват-водная фаза

Фульвокислоты (ФК), в отличие от гуминовых кислот (ГК), являются водорастворимыми соединениями и образуют миграционно-активные комплексы с радионуклидами и токсичными металлами в водных системах [14]. Комплексообразующая способность ФК обусловлена высоким содержанием в них карбоксильных групп (до 8–11 г-экв $H^+/кг$) [15]. При насыщении фульвокислот ионами металлов [Fe(III),

Al(III), Ca(II)] образуются труднорастворимые гелеобразные соединения – металлофульваты. Именно такой процесс происходит в почвах, где Fe(Al)Ca-фульватные гели совместно с аналогичными гелями металлогуматов закрепляются на поверхности мелкодисперсных минеральных частиц в виде гель-пленок, формирующих каркас почвенной структуры [16]. Механическая устойчивость и водостойкость, свойственная почвенным гель-пленкам, обеспечиваются присутствующими в них структурирующими металлами Fe(III), Al(III) и Ca(II), которые играют роль мостиковых ионов, связывающих макромолекулы гуминовой и фульвокислот в координационные полимеры [8]. При значениях pH, характерных для почв и природных вод (5–8), ионы Fe(III) и Al(III) входят в состав гель-пленок в гидролизованном состоянии.

При низкой насыщенности структурирующими металлами фульватные гели переходят в подвижное состояние и являются эффективными переносчиками сорбированных ими радионуклидов и токсичных металлов [14]. Именно поэтому радионуклиды и тяжелые металлы, фиксированные на металлофульватных гель-пленках, относятся к потенциально наиболее подвижным формам.

На основании модели координационно-полимерного строения гель-пленок можно было предположить, что если из этих структур удалить мостиковые ионы металлов, то должна выделиться свободная фульвокислота. Выполненные нами исследования подтвердили эту гипотезу [9]. Оказалось, что в водной пульпе, содержащей смесь почвы (предварительно отмытой дистиллированной водой от растворимых солей) и катионита КУ-2 в H⁺-форме, добавленного для ионообменного связывания мостиковых металлов, фульвокислота активно переходит из почвы в водную фазу, подкисляя ее до pH < 2. Водная фаза приобретает интенсивный красный цвет в случае фульватного типа почвы или золотистый – при обработке почвы гуматного типа. Благодаря подкислению среды выделяющейся фульвокислотой гуминовая кислота (нерастворимая в кислой среде) остается в почве. Взаимодействие катионита с фульватно-гуматным органоминеральным комплексом почвы можно схематически представить реакцией:



где М – металлы, входящие в состав гуматно-фульватного координационного полимера;

RH и RM – катионит в H⁺- и Mⁿ⁺-форме.

Выделившаяся из почвы в воду фульвокислота легко извлекается с помощью фильтра (синяя лента), слегка погруженного в образовавшийся раствор ФК. В этих условиях раствор ФК поднимается капиллярными силами по фильтру и концентрируется по мере испарения воды в виде сухого препарата на его верхней кромке. Этот простой способ при периодической смене фильтров позволяет практически полностью извлечь ФК из почвы и затем перевести препарат в водный раствор. Подробное описание получения фульвокислоты ионообменным способом приведено нами в работе [9]. В этом способе устраняется общепринятая при выделении ФК щелочная обработка почвы, денатурирующая гумусовые кислоты [15]. Поэтому фульвокислоту, выделенную ионообменным способом, мы назвали “нативной” фульвокислотой. Достоинством способа является также возможность глубокой очистки ФК от тяжелых металлов.

При насыщении “нативной” фульвокислоты ионами структурирующих металлов Fe(III), Al(III), Ca(II) она снова осаждается в виде металлофульватного геля, то есть переходит в форму, присущую ее состоянию в гель-пленках почвы. Это от-

крывает возможность приготовления модельных металлофульватных компонентов почвенных гель-пленок, которые можно использовать для изучения их взаимодействия с микроэлементами и тяжелыми металлами в водных системах, моделирующих почвенный раствор. Наиболее подробно нами были исследованы модельные системы на основе металлофульватов Fe(III), Al(III), Ca(II) [7–12]. Анализ ИК-спектров препаратов ФК и металлофульватных гель-фаз показал, что при образовании гелей полимерная структура фульвокислоты с межмолекулярными водородными связями переходит в координационно-полимерную структуру металлофульвата [7, 9, 10]. Подщелачивание водной фазы в гетерофазной системе Fe,Al-фульват–вода с помощью NaOH сопровождается солиubilизацией гель-фазы. Зависимость солиubilизации Fe(III)- и Al(III)-фульватных гелей имеет отчетливо выраженный минимум при $\text{pH} = 2,75$ и $3,0$ соответственно. При этих значениях pH практически все количество М(III) и ФК осаждаются совместно с гелем (рис. 1). По обе стороны от минимума находятся ветви солиubilизации металлофульватов. При повышении pH до $8,5$ происходит полная солиubilизация гель-фазы и система становится гомогенной.

Причиной солиubilизации гель-фаз при повышении pH с помощью NaOH является дестабилизация координационно-полимерной структуры гелей в результате образования диссоциированных и сильно гидратированных натрийкарбоксилатных групп. В отличие от натриевой щелочи, растворяющей Fe- и Al-фульваты, при установлении pH с помощью гидроксида кальция гели фульватов не подвергаются солиubilизации. В этом явлении отчетливо проявляется различие между воздействием на устойчивость полимерной структуры гель-пленок деструктурирующих (Na^+) и структурирующих (Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+}) катионов. Наши эксперименты показали, что природа катиона и его содержание в гель-фазе оказывает определяющее влияние не только на фазовое состояние гель-пленок, но и на распределение радионуклидов в системе Fe(Al)-фульватный гель–вода. Например, при внесении в эти системы ^{152}Eu или ^{241}Am при $\text{pH} = 6$ эти радионуклиды преимущественно связываются с гель-фазой фульвата, и при дальнейшем увеличении pH до $8,5$, соответствующей замещению всех протонов карбоксильных групп ионами натрия, происходит полная совместная солиubilизация радионуклида и гель-фазы (рис. 1). В то же время, при установлении pH в этой системе с помощью $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в области $\text{pH} = 6–8,5$ практически весь фульват железа совместно с радионуклидом находится в фазе геля (рис. 2).

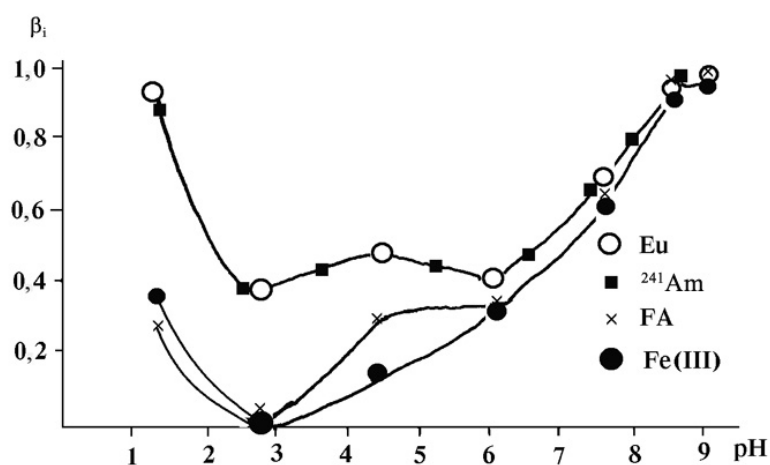


Рис. 1. Зависимость доли β растворенных форм ^{152}Eu , ^{241}Am , фульватной компоненты железосульвата и железа от pH

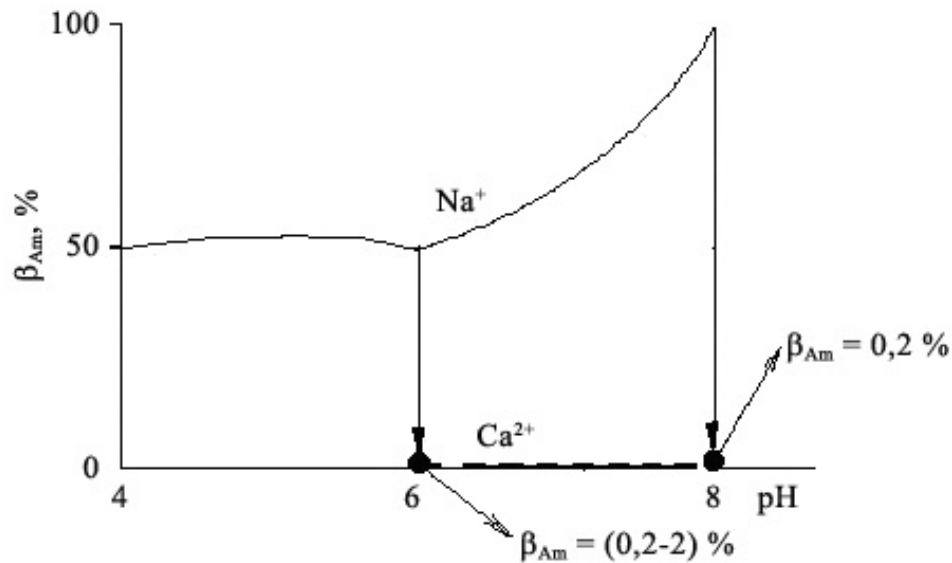


Рис. 2. Изменение распределения ^{241}Am между гель-фазой Ca,Fe-фульвата и водным раствором в модельной системе при установлении pH с помощью NaOH (сплошная линия) и $Ca(OH)_2$ (пунктир)

Полученные результаты показывают, что радионуклид остается связанным с металлофульватом независимо от того, в каком состоянии находятся его макромолекулы – в форме геля или в растворе. Другими словами, если под действием тех или иных факторов происходит солубилизация или осаждение металлофульвата, связывающего радионуклид, то одновременно (сопряженно) будет происходить солубилизация или соосаждение радионуклида.

Исследование рассмотренных фазовых процессов показало, что равновесие между гелем и водной фазой осложнено полидисперсностью металлофульватов. Полидисперсность проявляется в распределении молекул фульвокислоты не только по массам, но и по кислотности и комплексообразующей способности карбоксильных групп. При нейтрализации ФК щелочью или осаждении в форме металлофульватов в первую очередь будут реагировать наиболее легко диссоциирующие карбоксильные группы и образовываться наиболее прочные металлофульваты. В свою очередь, при солубилизации гель-фазы первоначально разрываются менее прочные мостиковые связи. Было показано, в частности, что при солубилизации фульвата алюминия происходит обогащение геля фракциями фульвата с более прочными Al-мостиковыми связями [10].

Другой характерной особенностью гель-фаз фульватов многозарядных металлов является наличие у них запаса структурной устойчивости, которая обеспечивает сохранение координационно-полимерной структуры геля при потере некоторой части металла. Например, в случае фульвата алюминия, содержащего эквивалентное количество ионов алюминия и карбоксилатных групп, потеря 25–30 % алюминия не приводит к солубилизации геля [10].

Таким образом, ослабление структурной устойчивости металлофульватной гель-фазы ниже критического порога, вызванное теми или иными причинами, должно приводить к сопряженной солубилизации гель-пленок и содержащихся в ней микроэлементов (радионуклидов).

В этой связи нами была исследована сопряженная солюбилизация железофульвата и фиксированного в нем радионуклида при восстановлении Fe(III) до двухвалентного состояния, в котором структурирующая способность железа ослаблена. В этих экспериментах [12] использовалась гель-фаза смешанного Ca,Fe-фульвата, содержащая ^{239}Pu . Металлофульват наносили в виде пленки на поверхность химически стойкой ткани, и приготовленный образец помещали в цилиндр, заполненный почвенной вытяжкой, изолированной от атмосферы плавающей мембраной. В начале эксперимента плутоний, введенный в Ca,Fe-фульватную синтетическую гель-пленку на стадии синтеза, прочно удерживался гель-фазой и не вымывался почвенной вытяжкой. Водная вытяжка содержала присущее почвам сообщество микроорганизмов-железоредукторов, а также природные растворимые и коллоидные минеральные и органические вещества. В этой системе при ограниченном доступе кислорода воздуха при добавке глюкозы (0,4 %) в качестве дополнительного питательного субстрата происходило активное восстановление железа микроорганизмами, которое приводило к сопряженной солюбилизации гель-пленки и плутония. Было показано, что через 45 дней экспозиции 60 % Pu перешло в раствор. Наиболее вероятно, что солюбилизированные формы плутония представляют собой коллоиды, образующиеся в результате сорбции Pu(IV) на коллоидных частичках солюбилизированной гель-пленки.

Для понимания процессов, рассмотренных в следующем разделе статьи, необходимо добавить, что в области значений pH близких к нейтральным (pH = 5–8) при дестабилизации координационно-полимерной структуры в результате удаления ионов структурирующих металлов происходит солюбилизация не только фульватных, но и гуматных компонентов гель-пленок, которые могут стабилизироваться в растворе в виде устойчивых зольей.

2. Сопряженная солюбилизация гель-пленок и радионуклидов (тяжелых металлов) в переувлажненных почвах под действием микроорганизмов

Рассмотренные выше модельные эксперименты показали, что восстановление железа в гель-пленках приводит к их солюбилизации в результате разрушения координационно-полимерной структуры. При переходе к реальным гель-пленкам в почвах этот фактор может оказывать сильное влияние на миграционное поведение металлов, фиксированных на гель-пленках, поскольку восстановление железа – это широко распространенный в почвах процесс, являющийся важнейшим звеном в цикле разложения растительных остатков почвенными микробами [17–19]. Максимального развития процессы восстановления железа достигают в переувлажненных почвах, для которых характерен длительный медленный внутрипочвенный сток (просачивание жидкой фазы) [20, 21]. Такой водный режим широко распространен в природе и, в частности, характерен для пойм рек, подвергшихся радиоактивному загрязнению в результате поступления сбросных вод радиохимических предприятий по производству оружейного плутония. В России к таким объектам относятся, например, поймы рек Теча и Енисей, которые находились под радиохимическим воздействием предприятий по производству оружейного плутония – ПО “Маяк” и Горнохимического комбината (ГХК).

В общих чертах механизм железоредукции в переувлажненных почвах заключается в следующем [3, 4, 17–21]. При заполнении пор и капилляров почвы водой резко затрудняется поступление в почву кислорода воздуха. В этих условиях микробиологические процессы в почве связаны с жизнедеятельностью сообщества анаэробных гетеротрофных микроорганизмов, создающих колонии на поверхности гель-

пленок. Таким образом, гель-пленки, сформированные в результате координационной сополимеризации фульватов и гуматов Fe и Ca, оказываются под непосредственным воздействием микроорганизмов и продуктов их метаболизма. В гель-пленках электрохимически наиболее выгодным электроноакцептором для анаэробов является трехвалентное железо [17], входящее в состав железосодержащих органоминеральных комплексов. В цикле анаэробного дыхания микроорганизмы передают электроны на Fe^{3+} , которое восстанавливается до двухвалентного состояния и может переходить в раствор в виде соединений с жирными кислотами – продуктами брожения, фульвокислотами, угольной кислотой и другими органическими соединениями.

Потеря почвой трехвалентного железа инициирует характерный для гидроморфных почв биогеохимический процесс некомпенсированного выноса из почвы железа (глееобразование) [21]. При глееобразовании происходит разрушение структуры гель-пленок и их солюбилизация с образованием истинно растворимых и коллоидных форм химических элементов и органоминеральных комплексов. Этот процесс сопряжен с переходом в солюбилизированное состояние как органоминеральных компонентов гель-пленок, так и аккумулярованных в них микроэлементов (в том числе радионуклидов). О динамике глееобразования можно судить по выносу из почвы железа. Глееобразование ускоряется при внесении в почву дополнительного питательного субстрата, способного к сбраживанию [21]. Особенно высокой эффективностью обладает глюкоза, являющаяся продуктом ферментации полисахаридов растительных остатков в почве. На рис. 3 представлены полученные нами данные по влиянию глюкозы (0,4 %) в водной фазе на вымывание железа из переувлажненной пойменной дерново-луговой почвы.

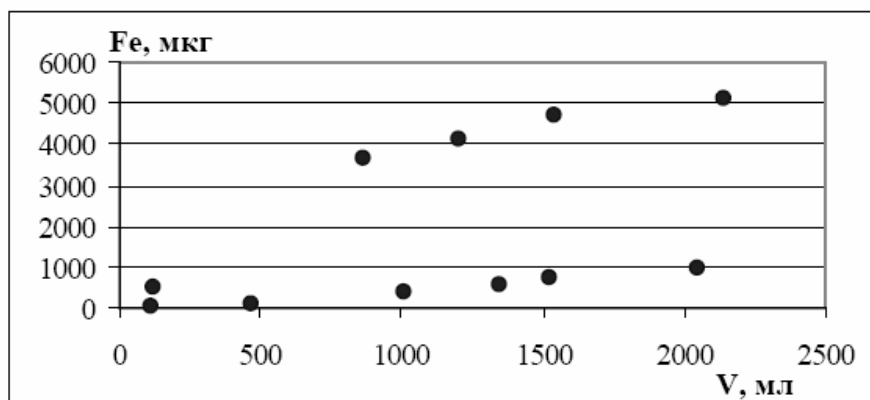


Рис. 3. Влияние добавки глюкозы (0,4 %) на вымывание железа из дерново-луговой почвы в условиях глееобразования.

Суммарный объем дренированной фазы: модельная вода 2050 мл; 0,4 % раствор глюкозы 2140 мл

В работах [22, 23] было показано, что при длительном инкубировании увлажненных почв, загрязненных микроколичествами Co и Ni, в них протекают активные биотрансформационные процессы, приводящие к аморфизации гидроксидов железа и увеличению содержания соединений этих микроэлементов: растворимых в воде, обменных, связанных с органическим веществом и связанных с аморфными гидроксидами железа. Эти процессы усиливаются при увеличении влажности почвы и внесении в нее питательного субстрата (глюкозы). Важным результатом указанных работ является обнаруженная в них тесная взаимосвязь между трансформацией форм нахождения микроэлементов и железа в условиях развития восстановительных процессов

в почве. На наш взгляд, наиболее благоприятные условия для протекания таких согласованных трансформационных процессов в почвах реализуются в ее гель-пленках, объединяющих в одной системе микроэлементы и железосодержащие органоминеральные комплексы. Поэтому можно ожидать, что подвижные формы микроэлементов и железа, образующиеся в почве в результате трансформационных процессов, будут совместно выноситься из почвы медленным потоком жидкой фазы и состав элюата будет зависеть от содержания подвижных форм микроэлементов, образующихся при трансформации гель-пленок под влиянием жизнедеятельности микроорганизмов. В такой модельной системе вымывание железа из переувлажненной почвы должно быть индикатором ее самоочищения от микроэлементов-загрязнителей.

Для проверки этой гипотезы нами был выполнен цикл исследований по вымыванию радионуклидов и токсичных металлов из образцов пойменных затопленных почв при длительном контролируемом просачивании через них жидкой фазы. Следует отметить, что в пойменных отложениях радиоактивность, как правило, прослеживается по всей глубине профиля, что создает большие трудности для изучения миграции радионуклидов по профилю и их выноса с внутрипочвенным стоком в полевых условиях. Серьезные трудности возникают и при сборе лизиметрических вод в переувлажненной пойме. Поэтому большой интерес представляет разработка модельных систем, позволяющих определять параметры выноса радионуклидов из переувлажненной почвы при воспроизведении наиболее важных природных условий этого процесса. Перспективность модельного подхода связана с тем, что глееобразование поддается моделированию в лабораторных условиях [21].

Эксперименты по вымыванию элементов из затопленной пойменной почвы проводились на специально сконструированной нами установке (рис. 4), обеспечивающей контролируемое просачивание жидкой фазы через почву и улавливание на выходе растворимых и коллоидных миграционно-активных форм радионуклидов и других элементов [13].

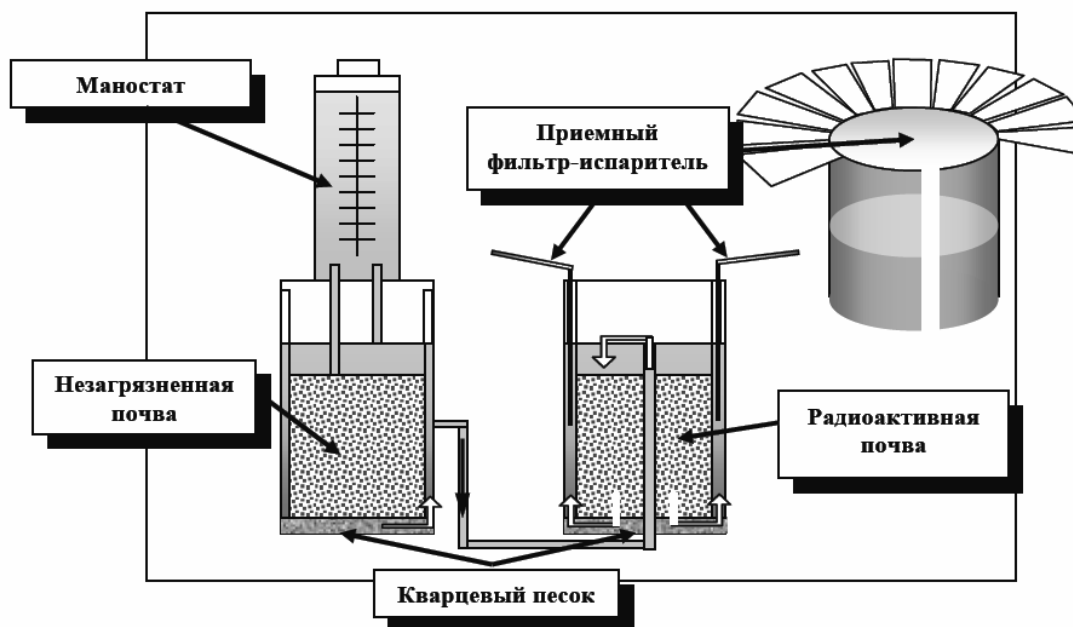


Рис. 4. Установка для изучения динамики вымывания химических элементов из затопленной почвы

Исследуемый образец почвы помещается в ячейку с фильтрующим дном из химически стойкой ткани. Постоянство режима увлажнения образца поддерживается маностатом. Вода из маностата поступает в верхнюю часть камеры, заполненной неактивной почвой, и, просачиваясь через нее, насыщается почвенными компонентами. Образовавшийся неактивный раствор перетекает по соединительной трубке на поверхность исследуемого радиоактивного образца почвы. Образующиеся в образце подвижные формы радионуклидов поднимаются с дренируемой водой по вертикальному фильтру-приемнику с эффективным размером пор, обеспечивающим перенос суммы коллоидных и истинно растворенных форм радионуклидов и других химических элементов. Испарение воды с фильтра вызывает постоянное капиллярное подтягивание свежих порций жидкой фазы из принимающей емкости и концентрирование подвижных компонентов в верхней части фильтра. Кроме того, использование испарения для создания потока жидкой фазы дает возможность поддерживать ее длительное медленное просачивание, характерное для переувлажненных пойменных почв. После завершения экспериментов определяется количество радионуклидов и макроэлементов, аккумулированных фильтром.

Разработанная установка позволяет изучать влияние различных природных факторов на интенсивность самоочищения почвы в условиях избыточного увлажнения: типа почвы, температуры, pH, E_h , гидрологического режима; типа микробного сообщества, а также питательного субстрата, ускоряющих рост микроорганизмов.

С помощью этой установки мы изучили динамику вымывания радионуклидов и ряда тяжелых металлов из переувлажненных пойменных почв.

3. Вымывание радионуклидов и стабильных металлов из пойменной почвы р. Енисей (о. Атамановский) [5]

Эксперименты проводились на образцах почвы, отобранных в пойме р. Енисей (о. Атамановский, ухвостье) в ближней зоне радиоактивного воздействия Красноярского горно-химического комбината вниз по течению реки. Содержание радиационно значимых радионуклидов (Бк/кг): $^{239,240}\text{Pu}$ 2,14; ^{60}Co 193; ^{137}Cs 3790 и ^{152}Eu 187. Валовое содержание других элементов (%): Na 3,4; K 1,5; Mg 1,2; Ca 1,1; Al 4,6; Fe 3,3; Mn 0,05; U 0,001; Th 0,003. $C_{\text{орг}} = 1,1$ %; отношение содержания гуминовой и фульвокислот 1,57; $\text{pH}_{\text{водн}} = 7,2$, ЕКО (емкость катионного обмена) = 21,0 г-экв/100 г.

При 100 % полной полевой влагоемкости и медленном протекании воды (10–15 мл в сутки) в исследуемом образце почвы (100 г) происходит понижение окислительно-восстановительного потенциала E_h от +385 мВ в исходном образце до +140 мВ в конце 60-суточного эксперимента. Значение pH при этом остается практически неизменным ($7,1 \pm 0,1$). Снижение E_h свидетельствует о развитии в почве восстановительных процессов, вызываемых разложением органического вещества под действием анаэробных микроорганизмов. Данные по выносу стабильных элементов и радионуклидов водой из исследуемого образца почвы в течение двухмесячного дренирования жидкой фазы представлены на рис. 5.

Полученные результаты показали, что вынос стабильных элементов и радионуклидов из исследованного образца почвы изменяется в широких пределах от 0,01 % в случае Th до 1,5 % для Ca. Вынос ^{60}Co , ^{137}Cs и ^{152}Eu был ниже пределов определения, составлявших 0,3, 0,016 и 0,6 % соответственно.

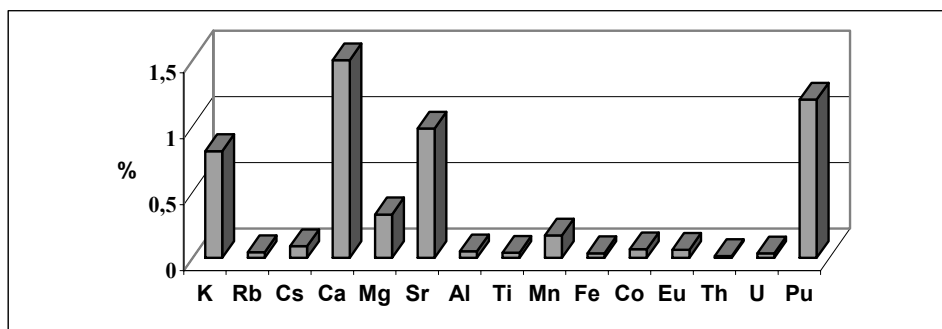


Рис. 5. Вымывание элементов водой из образца пойменной почвы в процентах от их количества, найденного в вытяжке 6 М HCl. Для Pu вымывание дано в процентах от общего содержания в образце. Состав вытяжки опубликован в [5]

Как уже отмечалось выше, одним из наиболее важных процессов, происходящих в переувлажненной почве, является восстановление железа, входящего в состав гидроксидной и органоминеральной составляющих пленок. Согласно нашей модели радионуклиды и тяжелые металлы преимущественно сорбируются на гель-пленках. Поэтому солубилизация гель-пленок, инициированная восстановлением железа, должна сопровождаться сопряженным выносом радионуклидов. В случае плутония гипотеза о его преимущественной аккумуляции в гель-пленках согласуется с известными фактами ассоциации этого радионуклида с железогидроксидной и органоминеральной фракциями почв, а также накопления плутония в иллювиальных горизонтах [24, 25].

Полученные нами данные показали, что, действительно, между выносом железа и вымыванием радионуклидов и тяжелых металлов существует отчетливо выраженная симбатность. Несколько примеров такой корреляции представлено на рис. 6 и 7.

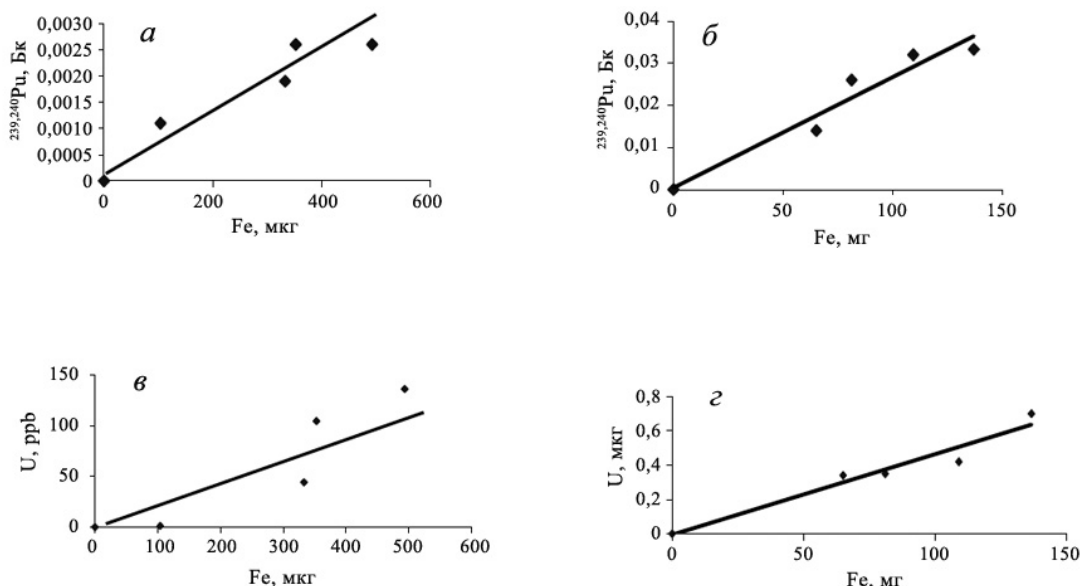


Рис. 6. Взаимосвязь между вымыванием U, Pu и железа из образца пойменной почвы при дренировании жидкой фазы в течение 60 суток. Жидкая фаза: а, в – вода (полный объем дренированной воды 1029 мл), б, г – 0,4 % водный раствор аскорбиновой кислоты (полный объем дренированной жидкой фазы 981 мл)

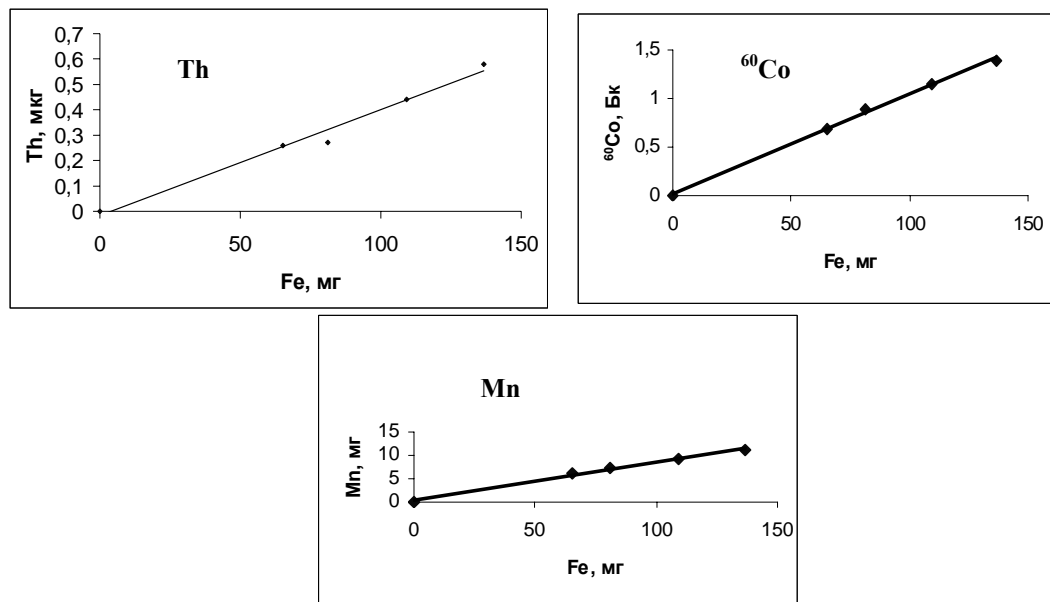


Рис. 7. Зависимость между вымыванием микроэлемента (Th, ⁶⁰Co, Mn) и железа из образца пойменной почвы. Водная фаза: 0,4 % раствор аскорбиновой кислоты. Продолжительность вымывания 60 суток. Полный объем дренированной жидкой фазы 980 мл

Хотя данные, полученные с водой в качестве жидкой фазы (рис. 6, а, в), достаточно отчетливо показывают наличие эффекта сопряженного выноса железа и радионуклидов из почвы, интенсивность выноса железа в этих условиях невелика. Причиной этого может быть низкий уровень ферментативной активности в исследуемых супесчаных пойменных почвах, бедных органическим веществом, доступным для микроорганизмов. Представляло интерес изучить вымывание металлов из исследуемых образцов почвы при более низких значениях окислительно-восстановительного потенциала.

С этой целью в экспериментах по вымыванию вместо воды мы использовали 0,4 % водный раствор аскорбиновой кислоты. Эта система была выбрана на том основании, что аскорбиновая кислота восстанавливает железо в результате дегидрирования с отщеплением двух атомов водорода [3], моделируя восстановление железа при анаэробном ферментативном разложении растительных остатков в переувлажненной почве. Выбранная концентрация аскорбиновой кислоты обеспечивает установление в образце почвы окислительно-восстановительного потенциала в области значений, реализующихся при ферментативном разложении растительных остатков в условиях переувлажнения [21].

В присутствии аскорбиновой кислоты в почве развиваются ярковыраженные восстановительные условия. К концу эксперимента (через 60 суток) значение E_h понизилось с +385 мВ до -60 мВ, а значение рН понизилось до 4,7. Такие условия способствуют восстановлению железа(III) и стабилизации двухвалентного железа в растворе. Данные по вымыванию из почвы радионуклидов и стабильных металлов 0,4 % водным раствором аскорбиновой кислоты представлены на рис. 8. Результаты показывают значительную интенсификацию выноса всех изученных элементов и радионуклидов при замене воды раствором аскорбиновой кислоты. При этом наибольшие эффекты наблюдаются для Fe, Mn и Co, способных восстанавливаться до двухвалентного состояния.

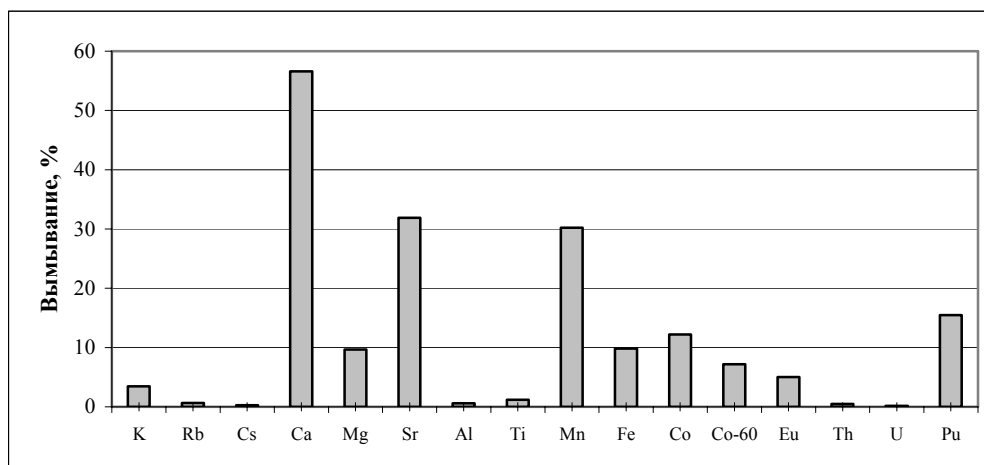


Рис. 8. Вымывание элементов 0,4 % водным раствором аскорбиновой кислоты из образца пойменной почвы (100 г) в процентах от их содержания в вытяжке 6 М HCl.

Продолжительность вымывания 60 суток. Объем дренированной жидкой фазы 980 мл

При добавлении аскорбиновой кислоты вынос плутония увеличивается до 15,6 %, что существенно выше, чем в экспериментах без добавки аскорбиновой кислоты и при внесении в почву растительных остатков (рис. 9).

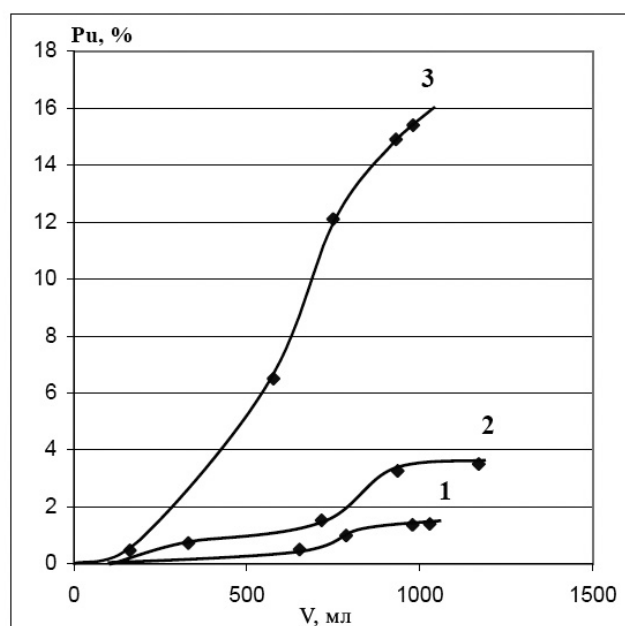


Рис. 9. Влияние добавок органических веществ, интенсифицирующих восстановление железа в почве, на вымывание плутония.

Система: 1 – Пойменная почва – модельная вода р. Енисей; 2 – Пойменная почва + растительный опад – модельная вода (увеличение содержания органического углерода в почве от 1,1 до 4,5 %), 3 – Пойменная почва – модельная вода + аскорбиновая кислота 0,4 %

Как видно из рис. 5 и 8, при просачивании жидкой фазы через почву в условиях глееобразования (нескомпенсированной потере железа) из нее совместно с радионуклидами в той или иной степени выносятся другие химические элементы. Осо-

бенно интенсивному выносу подвергается кальций, ионы которого, как и ионы железа(III), играют важную роль в формировании структуры почвы и обеспечении структурной устойчивости гель-пленок. Обращает на себя внимание значительное вымывание плутония водой ($1,3 \pm 0,5$ %), величина которого сопоставима с выносом кальция. Кроме того, вынос этого радионуклида многократно возрастает при усилении восстановительных условий в почве. Эти данные дают основание предполагать, что и в природных условиях при глееобразовании миграционная активность плутония может существенно увеличиваться. Наиболее вероятно, что при солюбилизации гель-пленок в условиях глееобразования образуются коллоидные миграционные формы плутония. Эти неосаждающиеся коллоиды могут формироваться в результате сорбции плутония на коллоидных частичках гидроксида железа, образующихся при солюбилизации гель-пленок. Возможно, что именно перенос в виде коллоидов приводит к миграции плутония в глубокие горизонты [26].

Динамика вымывания радиостронция

Динамика вымывания радиостронция из переувлажненных почв была изучена на образцах четырех типов почв.

Образец I. Дерново-луговая почва со следами оглеения, горизонт 0–10 см, содержание гигроскопической влаги 3,1 %, потеря массы при прокаливании 14,1 %, $pH_{\text{водн}} = 7,07$.

Образец II. о. Атамановский (приверх). Пойменная луговая насыщенная слоистая: горизонт 10–20 см, потеря массы при прокаливании – 3,4 %, $pH_{\text{водн}} = 7,5$; емкость катионного обмена – 4,7 мг-экв/100 г, содержание железа – 4,2 %.

Образец III. о. Атамановский (осередок). Пойменная луговая насыщенная слоистая: горизонт 10–20 см, потеря массы при прокаливании 3,4 %, $pH_{\text{водн}} 7,4$; емкость катионного обмена 0,75 мг-экв/100 г, содержание железа 4,5 %.

Образец IV о. Атамановский (ухвостье). Пойменная лугово-болотная: горизонт 10–20 см, потеря массы при прокаливании – 12,6 %, $pH_{\text{водн}} = 8,0$; емкость катионного обмена – 24,4 мг-экв/100 г, содержание железа – 2,1 %.

Вымывание радиостронция из образца I [13].

В экспериментах использовался образец почвы (150 г) с исходной активностью внесенного ^{85}Sr $1,7 \cdot 10^5$ Бк. Вымывание радиостронция проводилось при непрерывном просачивании жидкой фазы в течение 6 месяцев с объемной скоростью 10,1 мл/сутки ($\sim 0,2$ мм/ч). В качестве стимулирующего субстрата в жидкую фазу добавляли 0,4 % глюкозы или 0,4 % аскорбата аммония. Исходное значение pH равнялось 7,1 в системе без добавки и 7,0 в системах с глюкозой и аскорбатом аммония. Соответствующие значения E_h составляли +600, +500 и +560 мВ. Кривые вымывания ^{85}Sr из образцов исследованной почвы (рис. 10) показывают, что в течение всего эксперимента (6 месяцев) происходит плавное нарастание суммарного вымывания радиостронция, достигая 23 и 30 % в системах без добавок и с глюкозой соответственно. В присутствии аскорбата было вымыто 15,8 % радиоцезия в течение 125-дневного эксперимента.

Сопоставление кривых вымывания (рис. 10) показывает, что по сравнению с контролем (дренирование воды) в присутствии глюкозы и аскорбата происходит существенное усиление выноса радиостронция из почвы в течение первых 2–2,5 месяцев после начала эксперимента.

В этих экспериментах при дренировании воды наблюдалась линейная корреляция между выносом радиостронция и железа. В этих условиях также наблюдалась отчетливо выраженная симбатность между выносом железа и присутствующих в почве стабильных микроэлементов (Mn, Pb, Sr, Ni, Cr, Cd, Co и U).

Для системы с глюкозой было установлено, что при переходе от застойно-промывного к застойному водному режиму вымывание радиостронция из почвы заметно уменьшается. Например, при просачивании почвенного раствора (500 мл) через образец почвы (150 г) в течение 49 суток почва теряет 15 % радиостронция. В то же время при контактировании почвенного раствора (500 мл) с образцом почвы (150 г) в застойном режиме при одинаковом времени экспозиции степень перехода радиостронция в жидкую фазу понижается до 5 % и практически не изменяется при более длительной экспозиции (табл. 1).

После окончания эксперимента в застойно-промывном режиме в системе без добавок pH повысился с 7,1 до 7,28 и с 7,0 до 7,23 в системах с глюкозой и аскорбатом аммония. Соответствующие значения E_h понизились с +600 до -10 мВ в системе без добавок, с +580 до -60 мВ в системе с глюкозой и с +560 до -70 мВ в системе с аскорбатом. В системе с глюкозой в застойном водном режиме pH повысился после 50-дневной экспозиции до 7,7, а E_h понизился с +570 до -100 мВ.

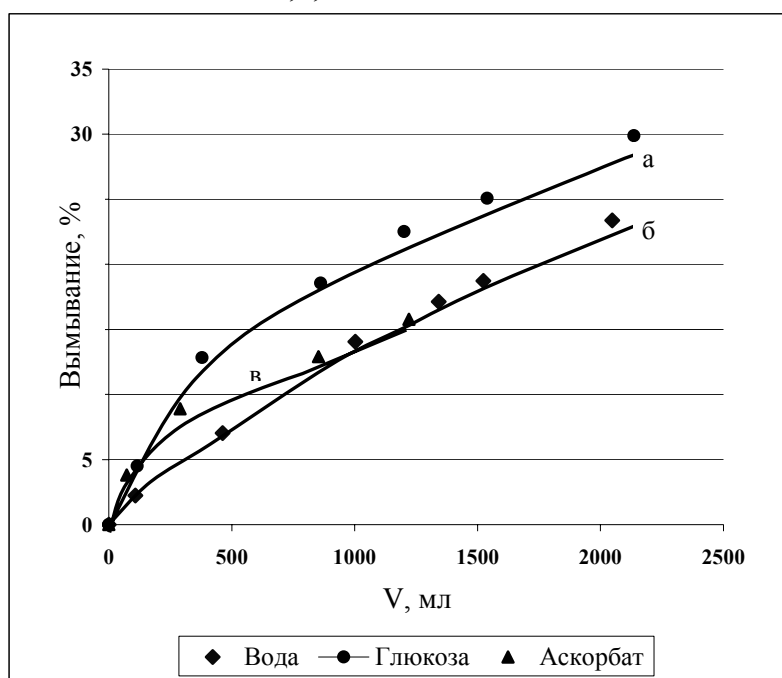


Рис. 10. Зависимость вымывания радиостронция (%) от объема жидкой фазы (мл), прошедшей через почву:

Вымывание радиостронция из образцов II–IV (пойменные почвы р. Енисей)

Исследования, выполненные в Радиевом институте, показали, что содержание ^{90}Sr в пойменных почвах р. Енисей находится в пределах 1–20 Бк/кг [30]. При такой низкой концентрации радиостронция изучение динамики его вымывания из почвы представляет очень трудную задачу. Поэтому в исследованные образцы почвы (120 г) мы вводили изотоп ^{85}Sr без носителя ($4,36 \cdot 10^4$ Бк). Кальций-гидрокарбонатную модельную воду, воспроизводящую содержание основных минеральных

компонентов р. Енисей, готовили следующим образом. К 1 л дистиллированной воды добавляли смесь минеральных компонентов: СаО 27 мг, MgO 6,63 мг, NaOH (0,1 М) 0,65 мл, HCl (0,1 М) 0,73 мл, H₂SO₄ (0,05 М) 0,52 мл и образовавшуюся суспензию насыщали газообразной СО₂ до ее растворения. Углекислоту удаляли либо барботированием азота, либо энергичным перемешиванием до постоянного значения рН модельной воды (8,2–8,5).

В наших экспериментах через все образцы почвы в течение шести месяцев велось непрерывное медленное дренирование (просачивание) жидкой фазы. В течение первых трех месяцев жидкой фазой являлась модельная вода р. Енисей. После окончания трехмесячного периода к модельной воде добавляли глюкозу (0,5 %). В течение шестимесячного эксперимента во всех системах сохранялся устойчивый поток жидкой фазы. Средняя линейная скорость составляла 0,2 мм/ч при средней объемной скорости 10 мл/сутки.

Значение окислительно-восстановительного потенциала понижалось до (минус 20 – минус 40) мВ при использовании в качестве жидкой фазы модельной воды р. Енисей и до (минус 100 – минус 120) мВ после добавления глюкозы.

Полученные экспериментальные данные по вымыванию ⁸⁵Sr из пойменных почв р. Енисей представлены на рис. 11.

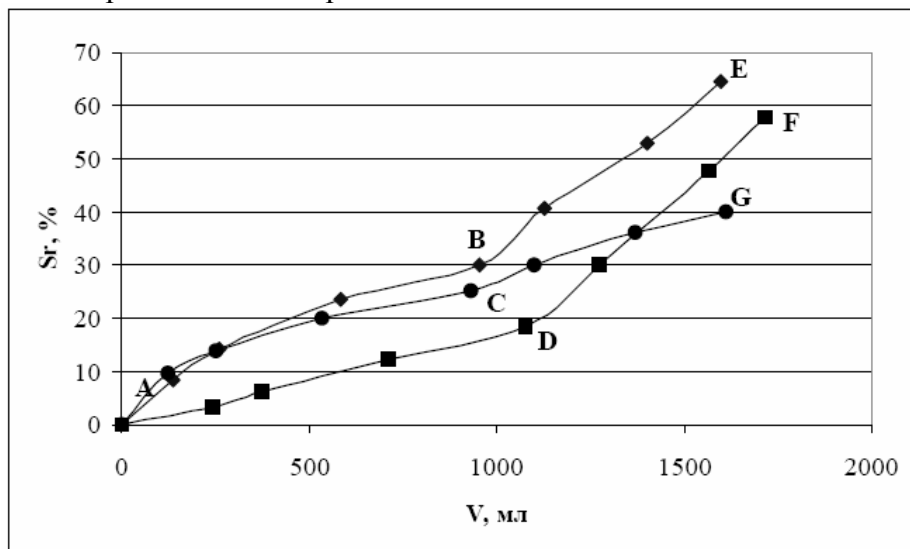


Рис. 11. Зависимость вымывания радиостронция (%) от объема жидкой фазы (мл), прошедшей через почву.

Почва: АЕ – супесчаная (о. Атамановский, приверх) (образец II); АF – супесчаная (осередок, о. Атамановский) (образец III); АG – дерново-луговая (о. Березовый, ухвостье) (образец IV). Жидкая фаза: АВ, АС, АД – модельная вода р. Енисей; ВЕ, СG, ДF – модельная вода р. Енисей с добавкой глюкозы (0,4 %).

Как видно из рис. 11, во всех изученных системах как без глюкозы, так и с добавкой глюкозы наблюдается плавное вымывание радиостронция, свидетельствующее о непрерывном переходе его подвижных форм из почвы в поток жидкой фазы.

В случае использования в качестве жидкой фазы модельной воды р. Енисей (рис. 11, участки АВ, АС, АД) за три месяца экспозиции вымывание радиостронция из почв приверха, осередка и ухвостья составило 30 %, 18,5 % и 25 % от исходного содержания в почве соответственно. Скорости вымывания радиостронция на по-

следних участках кривых вымывания (переход в стационарный режим вымывания) составили 0,14 %, 0,13 % и 0,11 % в сутки.

При добавлении в модельную воду глюкозы (0,4 %) (рис. 11, участки BE, DF, CG) за три месяца из почв приверха, осередка и ухвостья вымылось 34,4 %, 39,1 % и 14,7 % радиостронция от исходного содержания соответственно. Скорости вымывания на последних участках кривых вымывания составили 0,37 %, 0,33 % и 0,12 % в сутки.

Полученные результаты показывают, что наибольшее усиление вымывания радиостронция в присутствии глюкозы наблюдается для бедных органическим веществом пойменных почв приверха и осередка о. Атамановский. Эти почвы характеризуются высоким содержанием железа. Более активное вымывание радиостронция из этих почв может быть связано с тем, что в почвах бедных гумусом гель-пленки преимущественно состоят из гидроксидов железа(III) и являются более сильными электроноакцепторами, чем пленки на основе гумато-фульватов Fe(III).

На рис. 12 показана зависимость между вымыванием радиостронция и железа из пойменно-болотной почвы в условиях глееобразования при дренировании модельной воды р. Енисей без добавок и с добавкой глюкозы (0,5 %).

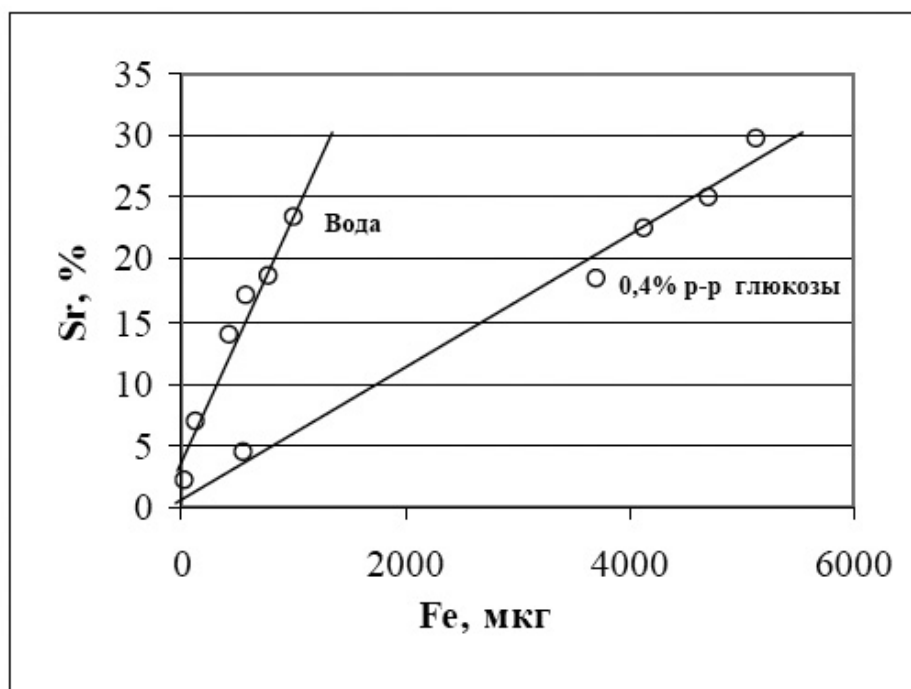


Рис. 12. Зависимость между вымыванием ^{85}Sr и железа при дренировании модельной воды р. Енисей без добавки и с добавкой глюкозы (0,4 %). Объем дренированной фазы: модельная вода 2050 мл; 0,4 % раствор глюкозы 2140 мл

Наблюдаемая линейная корреляция указывает на существование симбатности между солубилизацией гель-пленок и вымыванием железа не только для сильногидролизующихся элементов (см. рис. 6, 7), но и в случае стронция, для которого характерно ионное состояние. В этой связи представляют интерес работы [27, 28] по изучению состояния радиостронция в почве, согласно которым радионуклиды стронция преимущественно связаны с железогидроксидными компонентами почвенного поглощающего комплекса.

Из рис. 11 видно, что кривая вымывания радиостронция модельной водой (без добавки глюкозы) из почвы ухвостья (ЕКО = 24,4 мг-экв/100 г) расположена между кривой вымывания стронция из почвы приверха (ЕКО = 4,7) и осередка (ЕКО = 4,5). Наблюдаемое отсутствие взаимосвязи между вымыванием стронция и ЕКО согласуется с предлагаемой нами моделью вымывания радиостронция из почв, согласно которой определяющую роль в этом процессе играют не ионообменные процессы, а соллюбилизация гель-пленок.

Наряду с вымыванием радиостронция в идентичных условиях было изучено вымывание ^{137}Cs из пойменной почвы о. Атамановский.

При трехмесячном дренировании модельной воды р. Енисей в застойно-промывном режиме процент вымывания ^{137}Cs из пойменной почвы о. Атамановский, загрязненной этим радионуклидом в реальных и лабораторных условиях, составляет менее 0,016 и 0,07 % соответственно.

Эти данные показывают, что в идентичных условиях вымывание радионуклидов стронция из переувлажненных пойменных почв р. Енисей (20–30 %) существенно превышает вымывание радионуклидов цезия. В результате этого существует вероятность преимущественного выноса стронция в р. Енисей внутрпочвенным стоком. Этот процесс мог сыграть важную роль в формировании наблюдаемого в настоящее время в пойме р. Енисей отношения Sr/Cs (0,01–0,1), которое значительно ниже, чем в сбросных растворах ГХК, где оно равняется 0,6 [29]. Возможно, что наблюдаемое в настоящее время загрязнение поймы р. Енисей стронцием на уровне 1–20 Бк/кг [30] не связано с сорбцией на гель-пленках и обусловлено его фиксацией в труднорастворимых минералах.

Следует отметить особенности, характерные для изученных выше систем.

1. Вынос металлов из почвы происходит в условиях непрерывной трансформации ее структуры, а также изменения содержания и форм нахождения химических элементов. Нами было показано [5], что двухмесячное дренирование водной фазы (~1 л), содержащей 0,4 % аскорбиновой кислоты, через образец почвы (100 г) приводит к уменьшению содержания всех фракций фульвокислоты, и отношение ГК/ФК увеличивается с 1,67 до 2,45. Следовательно, каждая последующая точка на кривой вымывания относится к уже видоизмененной системе. Чтобы получить более адекватную оценку динамики вымывания, нами предложено определять параметры вымывания элементов на последовательных участках интегральных кривых: динамический коэффициент вымывания радиостронция ($K_{в,i}$) и динамический коэффициент распределения радиостронция между почвой и жидкой фазой ($K_{д,i}$). Эти коэффициенты рассчитывались по формулам [11]:

$$K_{в,i} = (\Delta A_i / A_{0,i}) / \Delta V_i,$$

$$K_{д,i} = (A_{0,i} - \Delta A_i) \Delta V_i / \Delta A_i m$$

где ΔA_i – количество радиостронция, вынесенного из почвы объемом ΔV_i жидкой фазы, мл;

$A_{0,i}$ – содержание радиостронция в начале участка i кривой вымывания;

m – навеска образца почвы, г.

Коэффициенты $K_{в,i}$ и $K_{д,i}$ дают возможность проследить за изменением ремобилизации и фиксации радионуклида на отдельных участках кривой вымывания, вызванных трансформационными процессами в почвах.

2. Наклон линейной взаимосвязи между выносом металла из переувлажненной почвы и выносом железа является индивидуальным для каждого металла и зависит от типа почвы. Указанная специфичность может быть обусловлена тем, что солюбилизация гель-пленок сопровождается рядом компенсирующих процессов, препятствующих переходу микроэлементов в подвижное состояние. Такими процессами могут быть, например, образование в гель-пленках новых сорбционных центров, усиливающих фиксацию микроэлементов, а также сорбция микроэлементов на осаждающихся коллоидных частицах гидроксида железа и органоминеральных комплексов. Для всех исследованных элементов при переходе от дренирования воды к дренированию воды с добавками органического субстрата, стимулирующего глееобразование, наклон прямой уменьшается, то есть понижается эффективность вымывания микроэлемента, рассчитанная на единицу вымытого железа. Причиной этого может быть неоднородность строения пленок, включающих участки с разной степенью аморфности. В этом случае солюбилизация менее аморфных участков гель-пленок с пониженной сорбционной способностью по отношению к микроэлементам может значительно возрасти при добавлении питательного субстрата, приводя к большему выносу железа на единицу вынесенного из почвы микроэлемента.

3. Скорость выноса микроэлементов и железа из почвы в условиях глееобразования при просачивании жидкой фазы замедляется во времени (рис. 3, 9, 11). По нашему мнению, это связано с накоплением в почве двухвалентного железа, являющегося метаболитом железоредукторов. Этот процесс понижает электроноакцепторную способность железогидроксидных комплексов гель-пленок и тем самым подавляет рост анаэробных микроорганизмов. Кроме того, в модельных экспериментах нами было установлено, что двухвалентное железо подавляет жизнедеятельность бродильщиков и тем самым разрывает трофическую связь в цепи бродильщики – вторичные анаэробы, ингибируя биотрансформацию гель-пленок. Для возобновления этого процесса необходим временный переход к аэробным условиям, при которых происходят окисление железа и регенерация электроноакцепторной функции гель-пленок. По-видимому, в природных условиях в поймах такой переход происходит в летнюю межень при понижении уровня грунтовых вод и влажности почв в пойме.

Таким образом, полученные результаты показывают, что наблюдаемая в твердой фазе почвы в условиях развития восстановительных процессов симбатность между трансформацией микроэлементов и трансформацией гидроксидов железа [22, 23] отчетливо проявляется при вымывании микроэлементов и железа из почвы при длительном просачивании жидкой фазы. Понижение окислительно-восстановительного потенциала и усиление выноса железа из почвы при внесении питательного субстрата указывает на связь этих процессов с анаэробным дыханием микроорганизмов. Разработанный метод регистрации динамики вымывания микроэлементов и железа позволяет анализировать характер развития биогенных процессов самоочищения почвы. Исследование солюбилизации модельных синтетических аналогов почвенных гель-пленок и фиксированных ими радионуклидов в среде почвенной вы-

тяжки помогает понять механизмы воздействия жизнедеятельности анаэробных микроорганизмов и физико-химических характеристик среды на образование миграционно-активных форм микроэлементов (радионуклидов).

Список литературы

1. Subsurface Contaminant Focus Area: Monitored Natural Attenuation (MNA)-Programmatic. Technical and Regulatory Issues / Eds. K. M. Krupka, W. J. Martin. Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington, PNNL-13 569, 2001.
2. Павлоцкая Ф. И. Миграция радиоактивных продуктов глобальных выпадений в почвах / М.: Атомиздат, 1974.
3. Роуэлл Д. Л. Почвоведение: методы и использование / М.: Колос, 1998.
4. Ковриго В. П., Кауричев И. С., Бурлакова Л. М. Почвоведение с основами геологии // М.: Колос, 2000.
5. Легин Е. К., Суглобов Д. Н., Трифонов Ю. И. и др. Модельное изучение влияния глееобразования на миграцию радионуклидов в переувлажненных почвах // Радиохимия, 2003, т. 45, № 1, с. 91-96.
6. Legin E. K., Trifonov Yu. I., Khokhlov M. L. et al. Effect of Gleyzation on Remobilization of Radionuclides in Waterlogged Soils // Comptes Rendus, Chimie, 2004, v. 7, p. 1173-1178.
7. Legin E. K., Trifonov Yu. I., Khokhlov M. L. et al. Phase Behavior of Fe(III) in Fulvic Acid-Fe(III)-H₂O System // Czech. J. Phys., 1999, v. 49, Suppl. 1, p. 150-157.
8. Легин Е. К., Трифонов Ю. И., Суглобов Д. Н. и др. Солюбилизация фульвата европия в водных растворах, содержащих комплексообразователи // Радиохимия, 1995, т. 37, № 3, с. 275-280.
9. Легин Е. К., Трифонов Ю. И., Суглобов Д. Н. и др. Распределение европия между гелем и раствором фульвата железа(III) в области рН 1–9 // Радиохимия, 1998, т. 40, № 2, с. 183-188.
10. Легин Е. К., Трифонов Ю. И., Суглобов Д. Н. и др. Изучение механизмов формирования миграционно-активных форм макрокомпонентов и радионуклидов (¹⁵²Eu, ²⁴¹Am) в модельных системах на основе фульвата алюминия // Радиохимия, 2000, т. 42, № 3, с. 260-263.
11. Легин Е. К., Трифонов Ю. И., Суглобов Д. Н. и др. Модельное изучение миграционного поведения Am и Eu, связанных с гумусовым веществом, в пойменных почвах реки Енисей в условиях паводка // Радиохимия, 2001, т. 43, № 2, с. 178-183.
12. Легин Е. К., Суглобов Д. Н., Хохлов М. Л. Ремобилизация радионуклидов в почвах по механизму восстановительной биосолюбилизации органоминеральных пленок // Российский химический журнал (Журнал Российского Химического Общества им. Д. И. Менделеева), 2005, т. 49, № 2, с. 127-130.
13. Легин Е. К., Трифонов Ю. И., Суглобов Д. Н. и др. Динамика вымывания радиостронция в условиях глееобразования // Радиохимия, 2007, т. 40, № 2, с. 183-188.
14. Варшал Г. М. Формы миграции фульвокислот и металлов в природных водах: Автореф. дис. д-ра хим. наук. М., 1994.
15. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации / М.: Изд-во МГУ, 1980.

16. Федотов Г. Н., Поздняков А. И., Жуков Е. И. Органо-минеральные гели в почвах: экспериментальные факты гипотезы // Почвоведение, 2004, № 6, с. 691-696.
17. Заварзин Г. А., Колотилова Н. Н. Введение в природоведческую микробиологию / М.: Книжный дом, 2001.
18. Lovely D. R. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) // Microbiological Reviews, 1991, v. 55, p. 259-289.
19. Виноградский С. Н. Микробиология почвы. М.: АН СССР, 1952.
20. Костенков Н. М., Стрельченко Н. Е. Окислительно-восстановительное состояние переувлажненных почв и трансформация некоторых элементов. Владивосток: Дальнаука, 1992.
21. Зайдельман Ф. Р. Процесс глееобразования и его роль в формировании почв / М.: Изд. МГУ, 1998.
22. Плеханова И. О., Савельева В. А. Трансформация соединений кобальта в почвах при увлажнении // Почвоведение, 1999, т. 32, № 5, с. 568-574.
23. Плеханова И. О. Влияние увлажнения и органического вещества на фракционный состав соединений никеля в дерново-подзолистой почве // Почвоведение, 2003, т. 36, № 11, с. 1326-1334.
24. Горяченкова Т. А. Формы нахождения и миграция плутония в почвах. Дисс. канд. хим. наук: М., 1995.
25. Горяченкова Т. А., Павоцкая Ф. И., Емельянова В. В. Поведение ^{239}Pu и ^{240}Pu в почвах после аварии на Южном Урале в 1957 г. // Атомная энергия, 1992, т. 73, № 1, с. 32-36.
26. Mahara, Y., Kudo, A. Plutonium Released by the Nagasaki A-Bomb: Mobility in the Environment // Appl. Radiat. Isotop., 1995, v. 46, p. 1191.
27. Кузнецова В. А., Оношко М. П., Генералова В. А. Десорбционные свойства пойменных отложений р. Сож и пород прилегающих водосборов в отношении ^{90}Sr и ^{137}Cs // Радиохимия, 2003, т. 45, № 5, с. 466-470.
28. Павлоцкая Ф. И., Карякин А. В. и др. Состояние радиостронция в почвах // Геохимия, 1976, № 7, с. 1092-1099.
29. Aturova V. P., Kovalenko V. V., Kurtakov S. V., Chevelyev A.V. Plutonium in the Soils of Central Siberia // 5th Int. Conf. on Nuclear and Radiochemistry, Pontresina (Switzerland), Sept. 3-8, 2000. Extended Abstracts, v. 2, p. 409-411.
30. Кузнецов Ю. В., Легин В. К., Струков В. Н. и др. Трансурановые элементы в пойменных отложениях р. Енисей // Радиохимия, 2000, т. 42, № 5, с. 470-477.

Effect of Bioreduction of Iron in Soils on Migration Behavior of Radionuclides and Heavy Metals

E. K. Legin, Yu. I. Trifonov, M. L. Khokhlov, D. N. Suglobov, E. E. Legina

A study is made of leaching of radionuclides and heavy metals from waterlogged soils in the percolation soil moisture regime. Under the experimental conditions, anaerobic microorganisms dominate, which use primarily Fe(III) as electron acceptor in their breathing. Available amorphous and organomineral compounds of Fe(III) are essentially accumulated in clay-humus complex of the soils (gel films). It is well known that these gel films efficiently fix radionuclides and heavy metals. Biogenic reduction of Fe(III) under anaerobic

conditions results in degradation of the coordination-polymeric structure of the gel films, promoting joint solubilization of the macrocomponents of these films and associated radionuclides and heavy metals. Thus mobilized species can be removed from the soil profile with the intrasoil runoff. Therefore, the gleyzation (loss of iron from the soil) is coupled with the mobilization of the major soil metals (Fe, Al, Mn, Ca) and microelements including radionuclides. In our experiments, such a coupling was observed as a joint (correlated) leaching of iron, radionuclides, and heavy metals. It is important that the leaching of metals from the soil was strongly promoted by introduction of a nutrient substrate for anaerobes (glucose, ammonium ascorbate, plant residues). With such stimulation, we observed a joint leaching of iron not only with hydrolyzable metals, e.g., plutonium, but also with such typical unhydrolyzable element as strontium, suggesting preferential fixation of radionuclides of different nature on the gel films. To quantify the mobility, we used the dynamic parameters of leaching of elements from the soil in the long-term percolation soil moisture regime. The molecular mechanisms of the joint solubilization were studied with synthetic coordination-polymeric gel films composed by mixed calcium-iron fulvate. It was demonstrated that Pu fixed on the synthetic gel film readily mobilizes in the soil extract through bioreduction of Fe(III) and solubilization of the polymeric fulvate. Leaching of iron, other soil metals, and microelements from different types of soils was studied with model systems using an original laboratory setup. Extremely low flow of the soil extract through soil samples was realized by virtue of a capillary rise of the eluate along the accumulating filter. The driving force of the process is evaporation of water at the upper part of the filter. As a result, mobile (ionic and colloid) species are accumulated at the edge of the filter. The results obtained suggest that the leaching of iron from the soil under gleyzation can be used as a parameter for quantification of natural attenuation of contaminated soils.

Сорбционно-барьерные свойства гранитоидов и андезито-базальтовых метавулканитов относительно америция(III) и плутония(IV)

Е. Б. Андерсон, Ю. М. Рогозин, Е. А. Смирнова, Р. В. Брызгалова,
Н. Р. Андреева, С. И. Малимонова, С. И. Шабалев

Проведены исследования по определению сорбционно-барьерных свойств гранитоидов и андезито-базальтовых метавулканитов относительно америция(III) и плутония(IV). В качестве объектов исследования выбраны три образца гранитоидов (лейкократовый гранит, среднезернистый тоналит, крупнозернистый гранодиорит) Нижнеканского массива Средней Сибири и три разновидности андезито-базальтовых метавулканитов (лавы, лавобрекчии, туфы и туфолавы) из района ПО «Маяк».

С целью оценки ряда характеристических параметров барьерных свойств изучаемых пород определены некоторые их физические свойства (плотность, пористость, газопроницаемость, гидравлическая проницаемость). Низкие значения пористости – $(1,6-10) \cdot 10^{-1} \% \text{об.}$ и газопроницаемости – $(8 \cdot 10^{-16} - 1 \cdot 10^{-12}) \text{ см}^2$ свидетельствовали о высоких экранирующих свойствах монолитных исследуемых пород относительно подземных вод и флюидов.

Изучено межфазовое распределение америция(III) и плутония(IV) в системах с модельными растворами, имитирующими грунтовую воду, и монолитными ненарушенными, а также дроблеными образцами пород. Определены значения коэффициентов поверхностного распределения при сорбции радионуклидов на поверхности монолитных (ненарушенных) образцов пород (K_a) при различных условиях постановки опытов. Для америция значения K_a находились в интервале величин 10–37 см, а для плутония – 7–58 см. Коэффициенты объемного распределения при сорбции америция и плутония на дробленых образцах пород (K_d) имели значения в интервале $n \cdot 10^2 - n \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$, что свидетельствует о высокой сорбционной способности исследуемых пород по отношению к исследуемым радионуклидам.

Изучена сорбционная способность основных породообразующих минералов гранитоидов (биотит, полевой шпат, кварц). По сорбционной способности относительно рассматриваемых радионуклидов минералы расположились в ряд: биотит > полевой шпат > кварц.

Автографическое исследование монолитных образцов пород после сорбции на них америция и плутония показало, что наиболее высокая их концентрация связана с биотитом, трещинами и межзерновыми границами.

Результаты оценок факторов задержки для прогноза скорости миграции радионуклидов показали, что монолитные блоки массивов горных пород, сложенные рассмотренными типами пород, являются практически непроницаемыми относительно исследуемых актиноидных элементов.

Введение

Общепризнанная концепция захоронения твердых и отвержденных высокоактивных отходов (ВАО) [1–3] в глубокие геологические формации предусматривает создание глубокоэшелонированной многобарьерной системы изоляции биологически опасных радионуклидов от биосферы. Система включает:

- естественный барьер – породы окружающего хранилища горного массива, в котором размещаются ВАО;
- искусственные барьеры, к которым относятся: форма отверждения отходов, устойчивый к коррозии контейнер и другие инженерные барьеры, ко-

торые включают низкопроницаемые материалы (в основном, бентонит – песчаные смеси), геохимические барьеры в хранилище, конструкционные материалы хранилища.

Природные барьеры – горные породы, вмещающие хранилище, должны обеспечивать удержание долгоживущих радионуклидов в пределах ограниченного по размерам отчуждаемого блока горного массива. Выполнение указанного требования должно гарантироваться соответствующими параметрами сорбционно-барьерных свойств пород горного массива.

Удерживающие свойства горных пород определяются их гидроизолирующими свойствами и способностью вовлекать радионуклиды в физико-химические и геохимические процессы, протекающие в литосфере. Одним из физико-химических процессов удержания радионуклидов породами является процесс их межфазового распределения при контакте подземных вод с породами. Межфазовое распределение радионуклидов включает процессы сорбции, сокристаллизации, внедрения в поровое пространство пород в результате диффузии и т. д. При прогнозных оценках скорости миграции радионуклидов в качестве характеристического параметра используется фактор задержки, характеризующий отношение скорости миграции подземных вод к скорости миграции радионуклида. Фактор задержки, в свою очередь, определяется либо коэффициентами распределения при поверхностной сорбции на стенках водопроводящей трещины, либо коэффициентами распределения при объемной сорбции при переносе радионуклида по поровому пространству породы.

Эффективные сорбционно-барьерные свойства пород могут предотвращать или существенно замедлять скорость миграции радионуклидов с подземными водами. В качестве перспективных пород для размещения хранилищ глубокого заложения в первую очередь рассматриваются массивы гранитов и гранитоидных пород [4, 5].

В странах, где разрабатываются и проектируются подземные хранилища глубокого заложения для высокоактивных отходов, собрана обширная информация и проводятся научно-исследовательские работы по оценке сорбционно-барьерных свойств горных пород и скорости миграции радионуклидов в геологической среде [4–6]. Данные исследования относятся к конкретным породам, рассматриваемым в данных странах в качестве перспективных для создания хранилищ глубокого заложения.

В большинстве опубликованных работ при оценках величин характеристических параметров сорбционных свойств пород приводятся экспериментальные данные, полученные в конкретных условиях проведения экспериментов с использованием модельных грунтовых вод определенного гидрохимического состава. Показательной работой по изучению сорбционного поведения радионуклидов в системах «горные породы – модельные растворы» являются исследования [7], где приводятся значения коэффициентов распределения актиноидных элементов при сорбции на минералах и дробленых образцах гранитоидных пород в зависимости от значения рН модельной воды. В более поздних работах использовались аналогичные методические подходы и в ряде случаев аналогичные по составу модельные грунтовые воды.

В Радиевом институте в течение последних 10 лет велись исследования по определению сорбционно-барьерных свойств гранодиоритов и андезито-базальтовых метавулканитов относительно америция(III) и плутония(IV).

Условия проведения лабораторных экспериментов варьировались:

- по составу и структуре пород (разновидности гранитоидов и метавулканитов);

- по дисперсности исследуемых образцов пород (монолитные ненарушенные образцы с определенной геометрической формой, дробленые образцы пород с различным размером частиц);
- по составу и количеству водной фазы (отношение Т/Ж);
- по времени контакта фаз (дни, месяцы).

1. Сорбция америция(III) и плутония(IV) на ненарушенных монолитных и дробленых образцах пород

В качестве объектов исследований были выбраны три образца гранитоидов (лейкократовый гранит, среднезернистый тоналит, крупнозернистый гранодиорит) Нижнеканского массива Средней Сибири и три разновидности андезито-базальтовых метавулканитов (лавы, лавобрекчии, туфы, туфолавы) из района ПО «Маяк».

В лейкограните в качестве основных минералов присутствовали кварц (50–55 %об.), полевые шпаты (калиевые полевые шпаты – 25–30 %об., плагиоклаз – 15–20 %об.) и биотит, частично замещенный хлоритом (< 2 %об.) Типичными акцессорными минералами являлись: магнетит, ильменит, сфен, апатит, циркон и др.

Главными минералами тоналита были плагиоклаз – 35–40 %об., кварц – 20–25 %об., калиевый полевой шпат – 15–20 %об. и биотит – 15–20 %об.

Содержание основных минералов в гранодиорите составило: полевые шпаты (калиевый полевой шпат – 25–30 %об., плагиоклаз – 30–35 %об.), кварц – 30–35 %об., биотит – 10–15 %об.

Метавулканиты по химическому составу соответствуют толеитовым базальтам и андезито-базальтам. Породы (лавы, лавобрекчии, туфы, туфолавы) различаются по их генезису, структуре, соотношению долей обломочного материала, крупности, составу и происхождению обломков. Благодаря метаморфическим и гидротермально-метасоматическим преобразованиям большая часть первичных минералов (плагиоклаз, пироксены, оливин и др.), а также вулканическое стекло лав и пепловый цемент туфов преобразованы в серицит, хлорит, актинолит, эпидот, альбит, карбонаты и прочие вторичные минералы, в том числе гидроксиды железа и марганца.

Во всех исследуемых породах присутствовали химические аналоги америция и плутония. По данным спектрального анализа в образцах гранитоидов содержание лантана составляло $(3-5) \cdot 10^{-3}$ %масс. В андезито-базальтовых метавулканитах количество лантана колебалось в пределах от $5 \cdot 10^{-4}$ до $4 \cdot 10^{-3}$ %масс., церия – от $1 \cdot 10^{-3}$ до $7 \cdot 10^{-3}$ %масс.

С целью оценки ряда характеристических параметров барьерных свойств изучаемых пород были определены некоторые их физические параметры (плотность, пористость, газопроницаемость, гигроскопическое влагопоглощение, гидравлическая проницаемость).

Открытая пористость определялась на монолитных образцах по максимуму поглощения воды во времени, газопроницаемость – измерением скорости просачивания воздуха через монолитную пластину породы определенного сечения и толщины при заданном градиенте давления, гигроскопическое поглощение – по разности масс влажного и высушенного при 105 °С образца монолитной или дробленой породы. Как следует из представленных в табл. 1 данных, наблюдалась определенная неоднородность исследуемых образцов пород, что выражалось заметным расхождением полученных данных.

Таблица 1

Некоторые физические параметры образцов пород

Порода	Плотность, г/см ³	Пористость, %об.	Газопроницаемость, см ²	Гигроскопическое влагопоглощение, %об.
Лава (лавобрекчия)	2,99±0,02*	0,42±0,04	< 8·10 ⁻¹⁶	0,39±0,05
Туф	2,94±0,02	0,63±0,14		0,53±0,15
Туфолава	2,85±0,04	0,52±0,04		0,45±0,1
Лейкогранит	2,58±0,02	1,0±0,2	1·10 ⁻¹²	0,29±0,05
Тоналит	2,66±0,02	0,7±0,1	1,6·10 ⁻¹²	0,22±0,05
Гранодиорит	2,68±0,02	0,16±0,02	< 8·10 ⁻¹⁵	0,14±0,02

*) Средние арифметические отклонения при измерении параметров для нескольких (3–5) образцов.

Низкие значения пористости и газопроницаемости монолитных образцов исследуемых пород свидетельствовали об их высоких экранирующих свойствах относительно флюидов.

Наряду с этим было установлено, что гидравлическая проницаемость пород была, по крайней мере, на два порядка ниже измеренных величин газопроницаемости. Это свидетельствовало о том, что в поровом пространстве пород водная фаза относительно прочно удерживается стенками пор породы.

Опыты по изучению сорбционных свойств исследуемых горных пород проводились первоначально на монолитных образцах в форме кубиков размером 1×1×1 см и геометрической поверхностью 6 см². В зависимости от опыта отношение объема раствора к площади поверхности кубика изменялось от 1,0 до 2,7 см. Сорбция проводилась из раствора модельной грунтовой воды (см. табл. 2), содержащего 2,8·10⁻⁸ моль/л америция или 1,0·10⁻⁸ моль/л плутония. Опыты ставились в стеклянных бюксах в статических условиях.

В качестве характеристического параметра межфазового распределения актиноидных элементов использовали коэффициент поверхностного распределения (K_a). Значение K_a определялось при условиях установления равновесия между поверхностью ненарушенного монолитного образца породы и жидкой фазой.

Таблица 2

Гидрохимический состав исходных растворов, рН = 8,3

Компонент	Содержание, моль/л	Компонент	Содержание, моль/л
Na ⁺	3,6·10 ⁻³	SO ₄ ²⁻	1,2·10 ⁻⁴
K ⁺	6,6·10 ⁻⁵	Cl ⁻	4,0·10 ⁻⁵
Ca ²⁺	1,1·10 ⁻⁴	Br ⁻	6,3·10 ⁻⁶
Mg ²⁺	5,0·10 ⁻⁵	В (общий)	2,1·10 ⁻⁴
Fe ³⁺	9,8·10 ⁻¹⁰	PO ₄ ³⁻	2,9·10 ⁻⁶
Al ³⁺	3,4·10 ⁻⁷	F ⁻	7,7·10 ⁻⁵
H ₄ SiO ₄	3,4·10 ⁻⁴	N (общий)	6,5·10 ⁻⁵
Σ HCO ₃ ⁻ + CO ₃ ²⁻	3,6·10 ⁻³		

Расчет K_a проводился по формуле:

$$K_a = \frac{A_n}{A_p} \cdot \frac{V}{S},$$

где K_a – коэффициент поверхностного распределения, см;

A_n – содержание радионуклида на породе на данный момент времени, Бк;

A_p – содержание радионуклида в растворе на данный момент времени, Бк;

V – объем раствора, см³;

S – площадь поверхности образца, см².

Первоначальными опытами было установлено, что америций из водного раствора сорбируется не только на породе, но и на стекле. Были предприняты попытки проводить исследования не в стеклянной посуде, а в тефлоновой, полиэтиленовой, полипропиленовой и др.. Однако и на перечисленных материалах америций сорбировался приблизительно в той же степени, что и на стекле, что соответствовало литературным данным [8, 9].

В связи с этим были проведены предварительные исследования по сорбции америция на стенках стеклянных бюксов, аналогичных тем, которые использовались при изучении сорбции америция на породе. Как следовало из полученных результатов, степень сорбции америция на стекле при увеличении времени контакта фаз от 0,1 до 26 сут возрастала от 25,0 до 88,5 %. Наиболее интенсивно процесс сорбции происходил в начальные интервалы времени. Сорбция плутония на стекле была значительно ниже и через 50 сут не превышала ~ 12 %. Было установлено, что при одновременном присутствии в исследуемой системе двух сорбентов – стекла и породы – в первые интервалы времени (0,1 сут) америций сорбировался преимущественно на стекле, но с увеличением времени контакта фаз степень сорбции на породе превосходила степень сорбции на стекле. На основании полученных результатов был сделан вывод, что при оценке степени сорбции америция на породе и при расчете величины K_a необходимо учитывать сорбцию его на стекле.

На рис. 1 приведены зависимости степени сорбции америция из модельной грунтовой воды от времени контакта фаз для различных образцов пород. Представленные результаты отражают суммарный эффект сорбции америция на породе и стекле. Видно, что извлечение америция из раствора происходит наиболее интенсивно в первые интервалы времени (2–3 сут), а затем процесс замедляется.

Хотя стабильное распределение в системах между твердой и жидкой фазами устанавливается через 10–20 сут, оценка значений K_a для каждой из них была проведена после времени контакта фаз 60–80 сут, для обеспечения равновесия между породой, стеклом и раствором.

После окончания каждого из опытов для оценки величины K_a необходимо было оценить распределение америция между раствором, стеклом и породой. Количество америция на стекле оценивалось после удаления из бюксов образцов породы, растворов модельной грунтовой воды и последующей десорбции америция со стенок бюксов раствором азотной кислоты (1,5 моль/л) при нагревании.

Как следует из представленных в табл. 3 данных, степень сорбции америция на образцах породы лежит в интервале 47–58 %. Также наблюдалась значительная сорбция америция на стекле, которая сопоставима со степенью сорбции на образцах породы. Из всех исследуемых образцов наиболее высокая сорбционная способность наблюдалась для лавы.

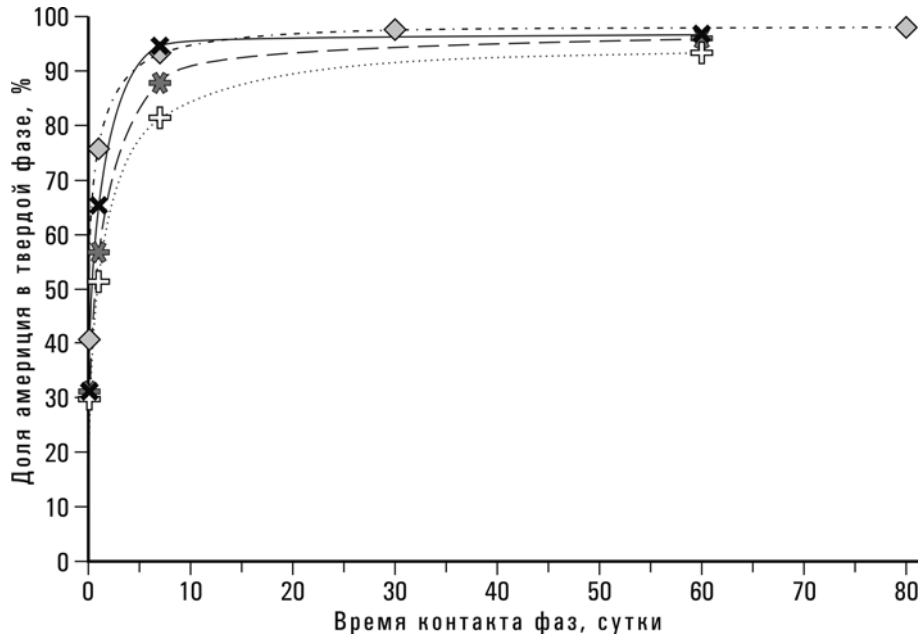


Рис. 1. Кинетика сорбции америция на монолитных образцах горных пород из модельной грунтовой воды при соотношении жидкой и твердой фаз $V/S = 1,3$ см:

- ◇ – лава (лавобрекчия)
- + – гранит лейкократовый
- * – тоналит (плагноклазовый гранодиорит) среднезернистый
- × – гранодиорит крупнозернистый

Таблица 3

Распределение америция между модельной грунтовой водой, образцами пород и стенками бюкса (%) при времени контакта фаз 60–80 сут;

Порода	Грунтовая вода	Порода	Стенка бюкса	K_a , см
Лава	2,0	53,5	44,5	35,6
Лейкогранит	6,6	47,4	46,0	9,6
Тоналит	4,0	54,4	41,6	18,0
Гранодиорит	3,2	58,1	38,7	24,0

Результаты исследований показали, что варьирование в опытах по сорбции соотношения между объемом раствора и площадью поверхности образцов в исследуемом интервале значений ($V/S = 1,0-2,7$ см) не оказало существенного влияния на значение K_a для каждой породы.

Чтобы исключить влияние сорбции америция на стекле на поглощение его породой, была проведена серия опытов с монолитными образцами пород в форме кубиков $3 \times 3 \times 3$ см, в центральной части которых была высверлена цилиндрическая полость – “колодец” диаметром ~ 2 см и глубиной ~ 2 см. Объем раствора в “колодце” составлял $\sim 4,5$ см³. Как следует из представленных на рис. 2 данных, степень сорбции америция на породе в начальный интервал времени сильно возрастает, через

7 сут достигает величины $\geq 80\%$ и после времени контакта фаз 40 сут достигает 96–98 %. В отсутствие второго сорбента (стекла) сорбция америция на породе происходит с большей скоростью, чем в присутствии.

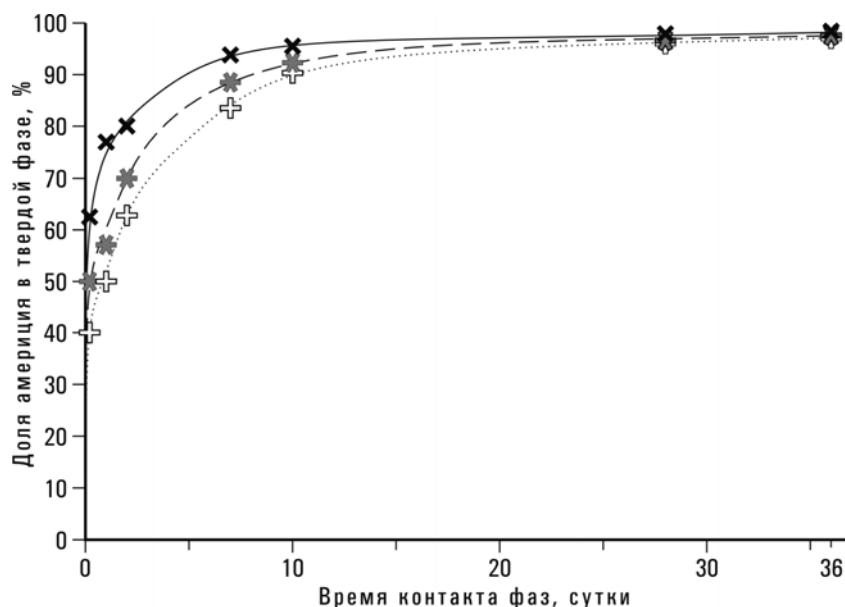


Рис. 2. Кинетика сорбции америция на монолитных образцах с “колодцем” из модельной грунтовой воды при соотношении жидкой и твердой фаз $V/S = 0,3$ см:

- + – гранит лейкократовый
- * – тоналит (плагноклазовый гранодиорит) среднезернистый
- x – гранодиорит крупнозернистый

Изучение сорбции плутония на монолитных образцах породы из модельной грунтовой воды проводилось по аналогичной с америцием методике. Как было установлено (рис. 3), при сорбции на породе убыль плутония в растворе происходит с меньшей скоростью, чем америция. Процесс сорбции растянут во времени. Это наглядно видно при сравнении результатов, представленных на рис. 1 и 3. В процессе проведения опытов сорбция плутония на стекле незначительна, существенно ниже, чем америция (табл. 4). Убыль плутония в растворе обусловлена в основном сорбцией на образцах породы. Исключение составили результаты опытов с гранодиоритом.

Таблица 4

Распределение плутония между модельной грунтовой водой, образцами пород и стенками бюкса (%) при времени контакта фаз 60 сут

Порода	Распределение плутония, %			K_a , см
	Раствор	Порода	Стенки бюкса	
Лава	2,7	89,6	7,7	44
Лейкогранит	14,0	72,0	14	6,8
Тоналит	6,0	80,0	14	17,7
Гранодиорит	7,0	48,0	45	9,1

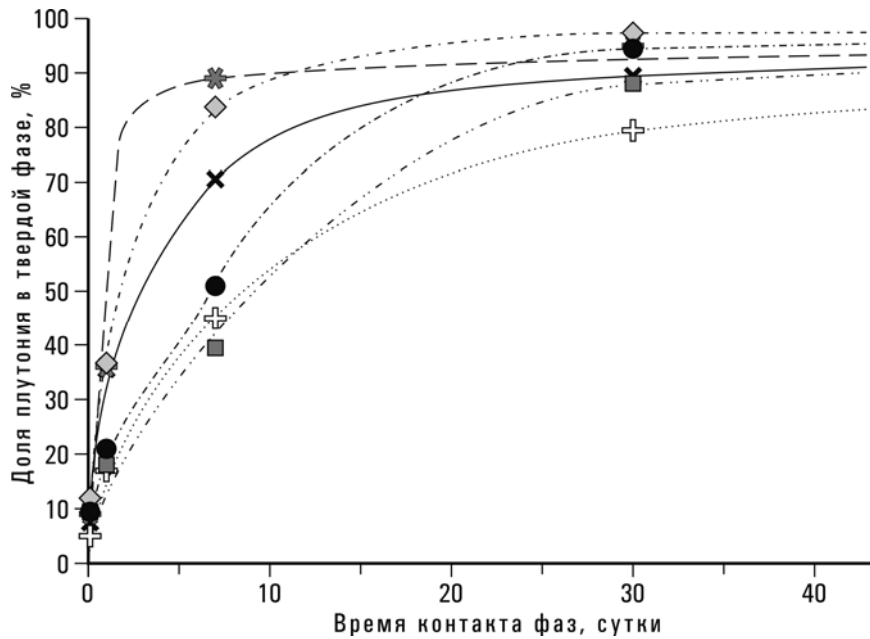


Рис. 3. Кинетика сорбции плутония на монолитных образцах горных пород из модельной грунтовой воды при соотношении жидкой и твердой фаз $V/S = 1,3$ см:

- ◇ — лавы (лавобрекчия)
- — туф
- — туфолава
- ⊕ — гранит лейкократовый
- ⊛ — тоналит (плагноклазовый гранодиорит) среднезернистый
- ✕ — гранодиорит крупнозернистый

Как и в случае америция, наиболее высокое значение K_a получено для образца лавы. Изменение отношения V/S при постановке опытов в интервале значений 1,3–2,7 см не оказало существенного влияния на величину K_a . Как уже было отмечено выше, аналогичное явление наблюдалось и для америция.

Результаты опытов по десорбции америция и плутония с образцов пород растворами модельной грунтовой воды показали, что оба радионуклида достаточно прочно удерживаются исследуемыми образцами пород. Так, степень десорбции америция в опытах с монолитными образцами составила 1,2–2,4 %, в опытах с монолитными образцами с “колодцами” – 0,5–0,7 %. Для плутония степень десорбции с монолитных образцов лежала в интервале 1–5 %.

Наряду с изучением сорбции америция и плутония на монолитных образцах пород проводились исследования по поглощению указанных радионуклидов дробленными образцами.

В опытах использовались фракции пород с размером частиц 0,25–0,5 мм. Опыты проводились в стеклянных колбах в статических условиях при отношении V/m , равном 100 и 200 см³/г в опытах с америцием и 220 и 440 см³/г в опытах с плутонием.

В качестве характеристического параметра межфазового распределения использовался коэффициент объемного распределения (K_d). Расчеты проводились по формуле:

$$K_d = \frac{A_n}{A_p} \cdot \frac{V}{m}$$

где K_d – коэффициент объемного распределения, см³/г;
 A_n – содержание радионуклида на породе, Бк;
 A_p – содержание радионуклида в растворе, Бк;
 V – объем раствора, см³;
 m – масса сорбента, г.

Сорбция исследовалась из растворов того же состава, что и в случае монолитных образцов. Результаты исследования сорбции америция и плутония в зависимости от времени контакта фаз приведены на рис. 4, 5. Видно, что полученные зависимости носят характер аналогичный тому, который наблюдался при сорбции на монолитных образцах. Результаты определения K_d (табл. 5) свидетельствовали о том, что, как и в случае монолитных образцов, наиболее высокой сорбционной способностью по отношению к исследуемым радионуклидам обладают андезито-базальтовые метавулканиты.

Таблица 5

Значения K_d америция и плутония при времени контакта фаз 42 сут, см³/г

Порода	Америций	Плутоний
Лава	$7,6 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^3$
Туф	$1,6 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^3$
Туфолава	$1,5 \cdot 10^3$	$4,9 \cdot 10^2$
Лейкократовый гранит	$6,5 \cdot 10^2$	$1,0 \cdot 10^2$
Среднезернистый тоналит	$6,8 \cdot 10^2$	$7,5 \cdot 10^2$
Крупнозернистый гранодиорит	$4,2 \cdot 10^2$	$6,7 \cdot 10^2$

Результаты опытов по десорбции америция и плутония с дробленых образцов пород модельными растворами грунтовой воды свидетельствовали о достаточно прочной фиксации указанных радионуклидов породами. При времени контакта фаз 3 сут степень десорбции америция лежала в интервале 0,6–3,4 %. Степень десорбции плутония после времени контакта фаз 64 сут лежала в интервале 1,2–2,0 %.

Исследовалась зависимость степени сорбции америция и плутония из модельной грунтовой воды от дисперсности образца породы, отношения объема раствора к массе образца, от присутствия посторонних солей и карбонат-ионов в растворе. В качестве примера на рис. 6, 7 представлены результаты по сорбции америция и плутония на дробленном гранодиорите в зависимости от времени контакта фаз для различных условий постановки опытов. Видно, что в начальный период времени контакта фаз наибольшая скорость сорбции радионуклидов наблюдается для мелкодисперсной фракции с размером зерен 0,1–0,12 мм за счет большей поверхности сорбента и при более низком отношении объема раствора к массе образца.

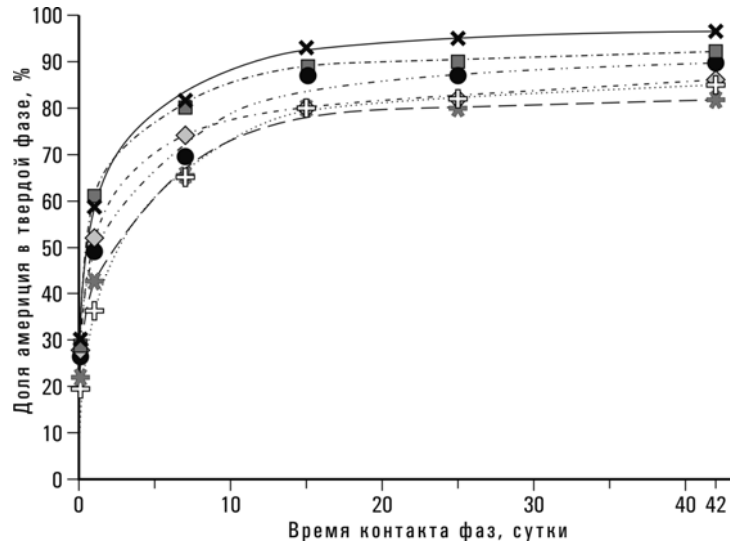


Рис. 4. Кинетика сорбции америция на дробленых образцах горных пород из модельной грунтовой воды при соотношении жидкой и твердой фаз $V/m = 200 \text{ см}^3/\text{г}$. Дисперсность образцов породы 0,25–0,5 мм:

- ◆ – лава (лавобрекчия)
- – туф
- – туфолава
- ⊕ – гранит лейкократовый
- * – тоналит (плагноклазовый гранодиорит) среднезернистый
- × – гранодиорит крупнозернистый

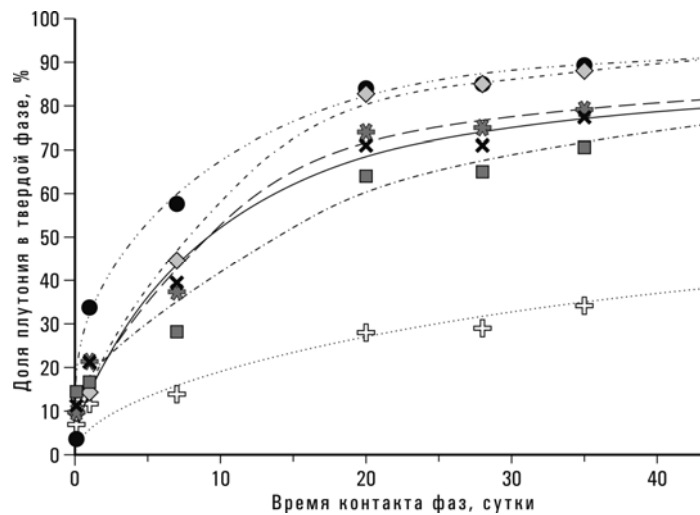


Рис. 5. Кинетика сорбции плутония из модельной грунтовой воды при соотношении жидкой и твердой фаз $V/m = 220 \text{ см}^3/\text{г}$. Дисперсность образцов породы 0,25–0,5 мм:

- ◆ – лава (лавобрекчия)
- – туф
- – туфолава
- ⊕ – гранит лейкократовый
- * – тоналит (плагноклазовый гранодиорит) среднезернистый
- × – гранодиорит крупнозернистый

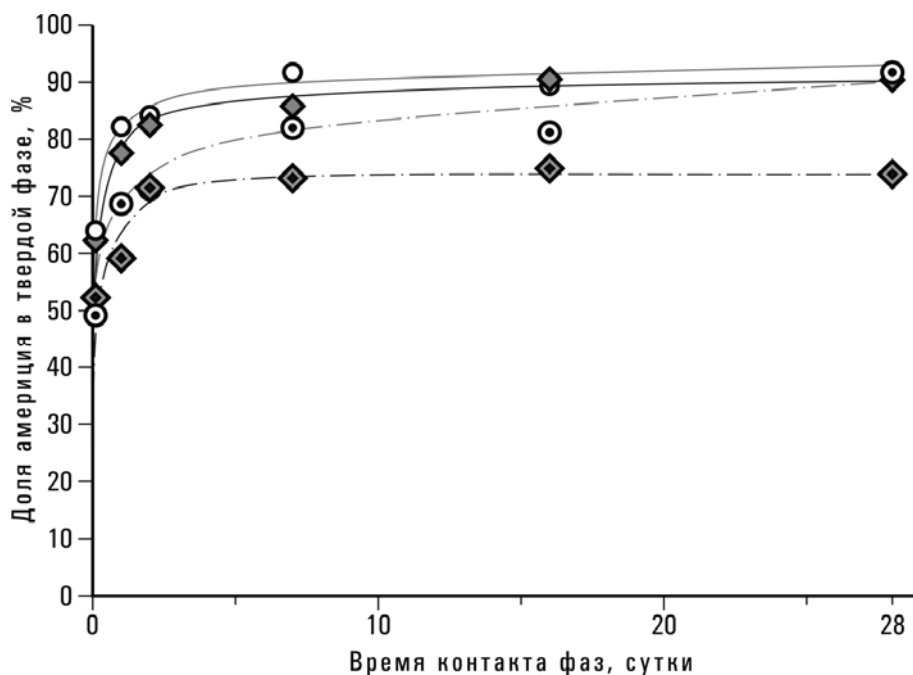


Рис. 6. Кинетика сорбции америция на дробленых образцах гранодиорита из модельной грунтовой воды в зависимости от размера зерен дробленой породы и соотношения жидкой и твердой фаз (V/m):

- – размер зерен 0,1–0,12 мм, $V/m = 100$ см³/г
- ◈ – размер зерен 0,1–0,12 мм, $V/m = 200$ см³/г
- ⊙ – размер зерен 0,25–0,5 мм, $V/m = 100$ см³/г
- ◈ – размер зерен 0,25–0,5 мм, $V/m = 200$ см³/г

Как следует из представленных в табл. 6 данных, значения K_d для америция с уменьшением размера зерен фракции, как правило, несколько возрастали и несущественно зависели от отношения V/m .

Для плутония с уменьшением размера зерен образцов пород, а также отношения V/m наблюдалось, как правило, некоторое увеличение значения K_d .

Наличие бикарбонат-ионов в растворе в количествах $(0,7–7,2) \cdot 10^{-3}$ моль/л практически не оказало влияния на значение K_d для америция. Однако можно полагать, что дальнейшее увеличение концентрации бикарбонат-ионов в растворе сверх исследуемых величин может привести к снижению сорбции америция за счет образования несорбирующихся карбонатных комплексов.

Присутствие в растворе модельной грунтовой воды нитратов Na^+ , K^+ , NH_4^+ в количествах 0,5 моль/л привело к некоторому снижению значений K_d (табл. 7).

В случае плутония увеличение концентрации бикарбонат-ионов в растворе модельной грунтовой воды от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л привело к снижению степени его сорбции на гранодиорите от 52,4 до 8,2 % (время контакта фаз 56 сут). Можно полагать, что это было связано с увеличением содержания в растворах несорбирующихся отрицательно заряженных карбонатных комплексов.

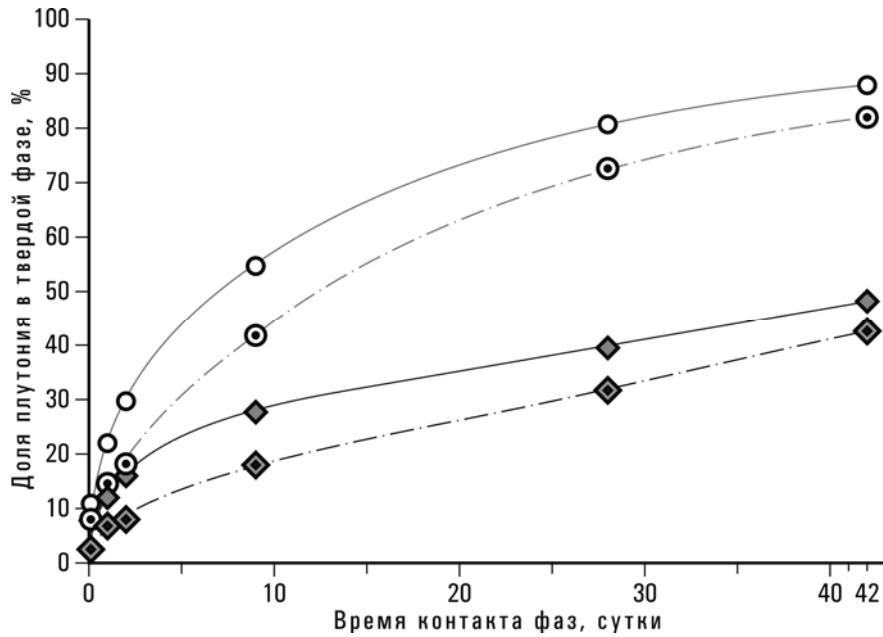


Рис. 7. Кинетика сорбции плутония на дробленых образцах гранодиорита из модельной грунтовой воды в зависимости от размера зерен дробленной породы и соотношения жидкой и твердой фаз (V/m):

- — размер зерен 0,1–0,12 мм, $V/m = 220\text{ м}^3/\text{Г}$
- ◆ — размер зерен 0,1–0,12 мм, $V/m = 440\text{ м}^3/\text{Г}$
- ⊙ — размер зерен 0,25–0,5 мм, $V/m = 220\text{ м}^3/\text{Г}$
- ◇ — размер зерен 0,25–0,5 мм, $V/m = 440\text{ м}^3/\text{Г}$

Таблица 6

Значения K_d для америция и плутония для различных условий постановки опытов при времени контакта фаз 28 сут для америция и 42 сут для плутония

Порода	Размер зерен фракции, мм	Америций		Плутоний	
		V/m , $\text{см}^3/\text{Г}$	K_d , $\text{см}^3/\text{Г}$	V/m , $\text{см}^3/\text{Г}$	K_d , $\text{см}^3/\text{Г}$
Лейкогранит	0,1–0,12	100	$9,3 \cdot 10^2$	220	$4,3 \cdot 10^2$
		200	$1,3 \cdot 10^3$	440	$5,6 \cdot 10^2$
	0,25–0,5	100	$2,0 \cdot 10^2$	220	$1,0 \cdot 10^2$
		200	$2,4 \cdot 10^2$	440	$9,3 \cdot 10^1$
Тоналит	0,1–0,12	100	$1,3 \cdot 10^3$	220	$7,9 \cdot 10^2$
		200	$1,8 \cdot 10^3$	440	$3,8 \cdot 10^2$
	0,25–0,5	100	$5,1 \cdot 10^2$	220	$5,2 \cdot 10^2$
		200	$4,6 \cdot 10^2$	440	$2,5 \cdot 10^2$
Гранодиорит	0,1–0,12	100	$9,4 \cdot 10^2$	220	$1,5 \cdot 10^3$
		200	$1,8 \cdot 10^3$	440	$4,3 \cdot 10^2$
	0,25–0,5	100	$8,9 \cdot 10^2$	220	$1,0 \cdot 10^3$
		200	$7,0 \cdot 10^2$	440	$3,3 \cdot 10^2$

Таблица 7

Значения K_d америция при сорбции на дробленном гранодиорите в присутствии посторонних солей при времени контакта фаз 28 сут, $V/m = 200 \text{ см}^3/\text{г}$

Добавляемая соль	Размер зерен фракции, мм	$K_d, \text{см}^3/\text{г}$
—	0,1–0,12	$1,8 \cdot 10^3$
	0,25–0,5	$7,0 \cdot 10^2$
KNO_3 (0,5 моль/л)	0,1–0,12	$6,3 \cdot 10^2$
	0,25–0,5	$2,4 \cdot 10^1$
NH_4NO_3 (0,5 моль/л)	0,1–0,12	$6,5 \cdot 10^2$
	0,25–0,5	$1,2 \cdot 10^2$
NaNO_3 (0,5 моль/л)	0,25–0,5	$4,0 \cdot 10^2$

2. Авторадиографические исследования монолитных образцов пород после сорбции на них радионуклидов

После завершения опытов по сорбции америция и плутония монолитными образцами пород для идентификации минералов, ответственных за поглощение радионуклидов, был использован метод авторадиографии.

При изучении сорбции америция гранитами с помощью авторадиографии было установлено [10], что америций преимущественно сорбируется на биотите. Кроме того, было обнаружено диффузионное внедрение америция в объем кристаллов биотита и по каналам микротрещин в граните. Коэффициенты диффузии америция в объем образцов гранитов достигали значений $(0,4-1) \cdot 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$.

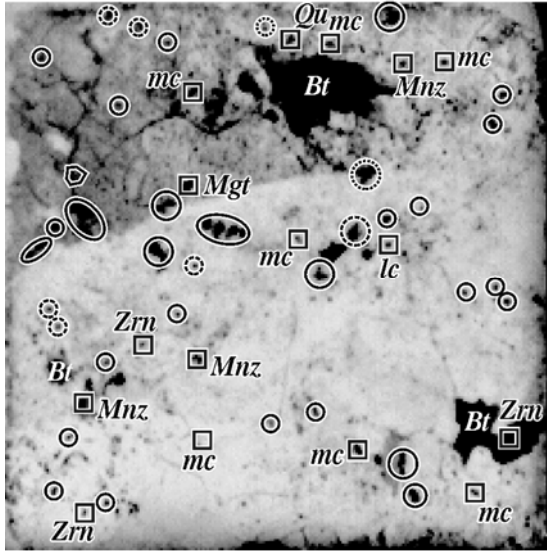
Для исследования были взяты образцы размером $1 \times 1 \times 1 \text{ см}$ и $2 \times 2 \times 2 \text{ см}$. Образцы представляли три разновидности гранитоидов и две разновидности метавулканитов. Все образцы сорбировали некоторое количество америция или плутония из растворов при различной продолжительности контакта фаз (от 28 до 635 сут).

Для исследования на каждом кубике выбирались две стороны. Выбранные стороны фотографировались, затем кубики помещались на лист рентгеновской пленки. Время экспозиции три дня. На проявленном негативе наблюдалось множество пятен и полос, указывающих места высокой концентрации сорбированного радионуклида. Результаты сканирования радиографических изображений и фотографий рассматриваемых сторон сопоставлялись, и позиции всех значительных пятен и полос на радиографическом изображении были отмечены на соответствующей фотографии как объекты для дальнейших исследований.

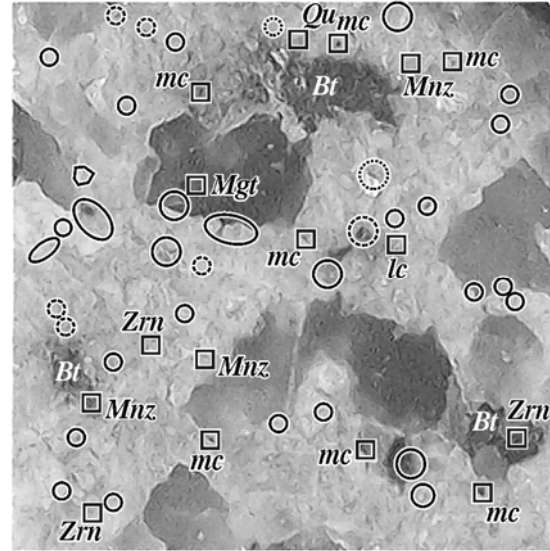
Для идентификации эти объекты были изучены с помощью оптического микроскопа. Идентификация мелких зерен минералов – сорбентов америция, природу которых не удалось установить с помощью оптического микроскопа, была проведена с помощью электронно-зондового микроанализа.

Для иллюстрации на рис. 8 приведены данные по распределению америция на поверхности монолитных образцов тоналита и лейкогранита и идентификация минералов, ответственных за поглощение америция.

Лейкократовый гранит после взаимодействия с америцием-241 в течение 78 суток, сторона 1

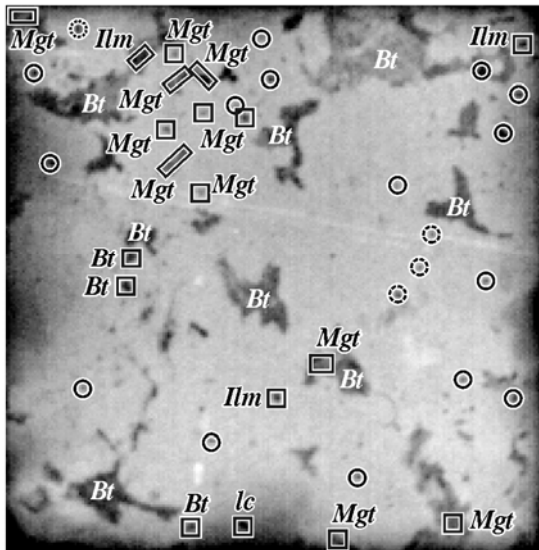


Радиография

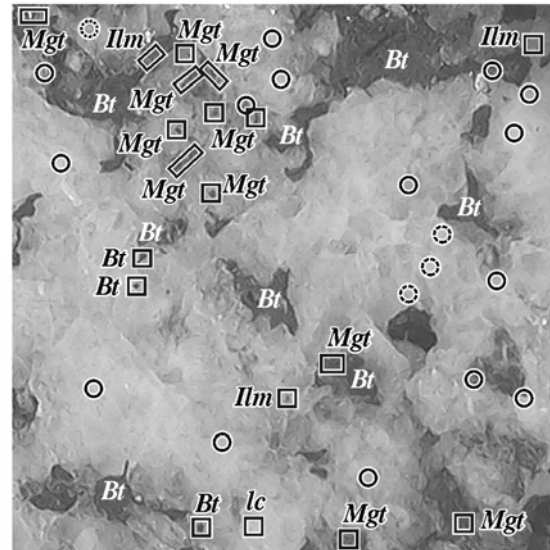


Фотография

Тоналит (плагноклазовый гранодиорит) после взаимодействия с америцием-241 в течение 78 суток, сторона 2



Радиография



Фотография

Рис. 8. Особенности распределения сорбированного америция по поверхности монолитных образцов гранитоидов. Идентификация осуществлена с учетом данных микрозондового анализа.

Места повышенной сорбции америция, связанные с:

- – границами зерен минералов;
- ⊙ – трещинами;
- ⊗ – другими дефектами на поверхности породы.

Минералы, сорбировавшие америций:

- Bt** – биотит
- **Zrn** – циркон
- **Mnz** – монацит
- **Mgt** – магнетит
- **Ilm** – ильменит

- **mc** – мелкие зерна биотита или амфибола
- **lc** – мелкие зерна неидентифицированных силикатных лейкократовых минералов
- **Qu** – агрегаты тонкозернистого перекристаллизованного кварца

Обобщая результаты по идентификации сорбции америция и плутония автордиографическим методом, можно сказать, что большая часть сорбированных на образцах гранитоидов актиноидов связана:

- с “темноцветными” порообразующими минералами – биотитом и амфиболом;
- с некоторыми акцессорными минералами: магнетитом, ильменитом, цирконом, монацитом, пиритом, ортитом и др.;
- с границами между зернами минералов;
- с микротрещинами, порами и некоторыми другими “дефектами” на поверхности гранитоидов;
- с тонкозернистыми агрегатами перекристаллизованного кварца.

Для образцов метавулканитов (лавы, туфолавы, туфы) сорбция плутония отмечается по всему объему тонкозернистой и скрытокристаллической массы. Повышенная концентрация плутония связана прежде всего с дефектами (границы зерен, трещины, выбоины), с “темноцветными” минералами (хлорит, амфибол и др.), с акцессорными минералами. В то же время крупные вкрапления полевого шпата обладают пониженной сорбционной способностью по отношению к плутонию.

Автордиографический метод был использован при рассмотрении вопроса о проникновении актиноидов в объем исследуемых образцов пород. Для этой цели были выбраны 8 образцов гранодиорита в форме кубиков, которые находились в контакте с растворами грунтовой воды, содержащими америций-241 или плутоний-238, в течение разного интервала времени.

Поверхность одной из сторон каждого образца была сошлифована. Толщина снятого слоя лежала в интервале 15–40 мкм. Было отмечено, что пятна засветки имелись на всех изображениях. Интенсивность засветки уменьшалась с глубиной.

При небольшой глубине среза картина распределения актиноидов на сошлифованной поверхности была аналогична распределению на нетронутой поверхности. В наибольшей степени плутоний сорбируется на зернах биотита, в трещинах и межзерновом пространстве. На глубине 30–40 мкм основная доля засветки приходится на трещины и межзерновые границы. По краям срезанной грани, в нескольких местах отмечена засветка по трещинам, идущим от боковых граней. В этих случаях глубина проникновения актиноидов вглубь породы оценивается в сотни микронов. Однако для корректной оценки глубины проникновения актиноидов по трещинам необходимо продолжение этих экспериментов.

Для количественной оценки вклада отдельных минералов в суммарный процесс межфазового распределения актиноидов при сорбции на гранодиорите в целом был специально поставлен опыт по сорбции америция на дробленых образцах (размер зерен 0,4–0,5 мм) из модельной грунтовой воды. После контакта фаз в течение 10 сут навеска гранодиорита отделялась от раствора, промывалась небольшим количеством дистиллированной воды и высушивалась на воздухе. Затем визуальным под микроскопом МБС-1 гранодиорит был разобран на мономинеральные фракции.

Была выделена фракция биотита (19,2 %масс.), полевых шпатов (64,2 %масс.) и кварца (16,6 %масс.). Изначальные особенности порообразующих минералов монолитных образцов гранодиорита сохранились и у мономинеральных фракций:

- разрыхленная спайность и хлоритизация биотита;

- пелитизация (образование мелкодисперсного глинистого вещества), серитизация и деформация полевых шпатов (плагиоклаза), имеющих, кроме того, поры и микротрещины спайности;
- сохранение массивной структуры кварцевых зерен.

С помощью гамма-спектрометра было определено содержание америция-241 в каждой из фракций и удельное содержание америция во фракциях. Удельное содержание америция в биотите составило $(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^5$ Бк/г, в полевом шпате – $(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^4$ Бк/г, в кварце – $(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^4$ Бк/г.

Учитывая массовое содержание мономинеральных фракций в гранодиорите и их удельную активность, можно считать, что 66,6 % сорбированного америция приурочено к биотиту, 28,6 % – к полевоому шпату и 4,8 % – к кварцу от суммарного содержания америция в образце дробленой породы после сорбции.

Полученные данные находятся в согласии с результатами автордиографических исследований, а также с имеющимися представлениями о сорбционной способности данных минералов. Так, слоистые силикаты биотит и хлорит являются хорошо известными природными сорбентами, способными захватывать из растворов и поглощать микропримеси, в том числе и радионуклиды [11–13].

Неизменные полевые шпаты не способны в заметных количествах захватывать радионуклиды. Однако их барьерные свойства резко возрастают при появлении на поверхности минерала и по трещинам спайности мелкозернистых глинистых продуктов наложенного процесса пелитизации.

Микропленки этих природных сорбентов с высокой удельной поверхностью способны удержать и поглотить мигрирующие радионуклиды [14]. Кроме того, наличие в полевых шпатах дислокационных дефектов, а большинство зерен плагиоклаза в кварцевых диоритах несут следы деформации, может существенно увеличить поглощение микропримесей (радионуклидов) твердой фазой [15].

Зерна кварца, сохранившие первичную структуру, обладают, по сравнению с биотитом и полевым шпатом, более низкой сорбционной способностью.

3. Исследование сорбции америция и плутония на мономинеральных фракциях горных пород

Результаты автордиографических исследований монолитных образцов показали, что наиболее высокая концентрация америция и плутония, сорбированных на поверхности образцов, связана прежде всего с биотитом.

Представляло интерес определить сорбционную способность каждого из основных породообразующих минералов, то есть определить значение K_d для каждого из минералов.

Мономинеральные фракции были выделены из дробленого гранодиорита дисперсностью 0,25–0,5 мм с использованием ряда операций (водное отмучивание, электромагнитная сепарация, деление в тяжелых жидкостях, разделение под бинокулярным микроскопом). В результате были выделены следующие фракции: кварц, биотит, полевой шпат. Сорбция америция и плутония на мономинеральных фракциях изучалась из растворов, которые представляли собой водные вытяжки, полученные после контакта каждого из минералов с водными растворами:

- 1-й раствор имел pH = 7,34 и не содержал карбонат-ионов;
- 2-й раствор с pH = 9,2 содержал $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л карбонат-ионов.

Опыты ставились в стеклянных бюксах в статических условиях при отношении объема раствора к массе минерала равном $200 \text{ см}^3/\text{г}$ (америций) и $220 \text{ см}^3/\text{г}$ (плутоний).

Полученные зависимости степени сорбции радионуклидов на минералах от времени контакта фаз (рис. 9, 10) имели тот же характер, что и в случае монолитных и дробленых образцов.

Как следует из представленных в табл. 8 данных, по сорбционной способности по отношению к америцию и плутонию минералы располагаются в ряд: биотит > полевой шпат > кварц.

Если сравнить отношения K_d для америция и плутония для различных минералов, то видно (табл. 9), что для плутония при сорбции его гранодиоритом биотит играет большую роль по сравнению с другими минералами, чем в случае америция.

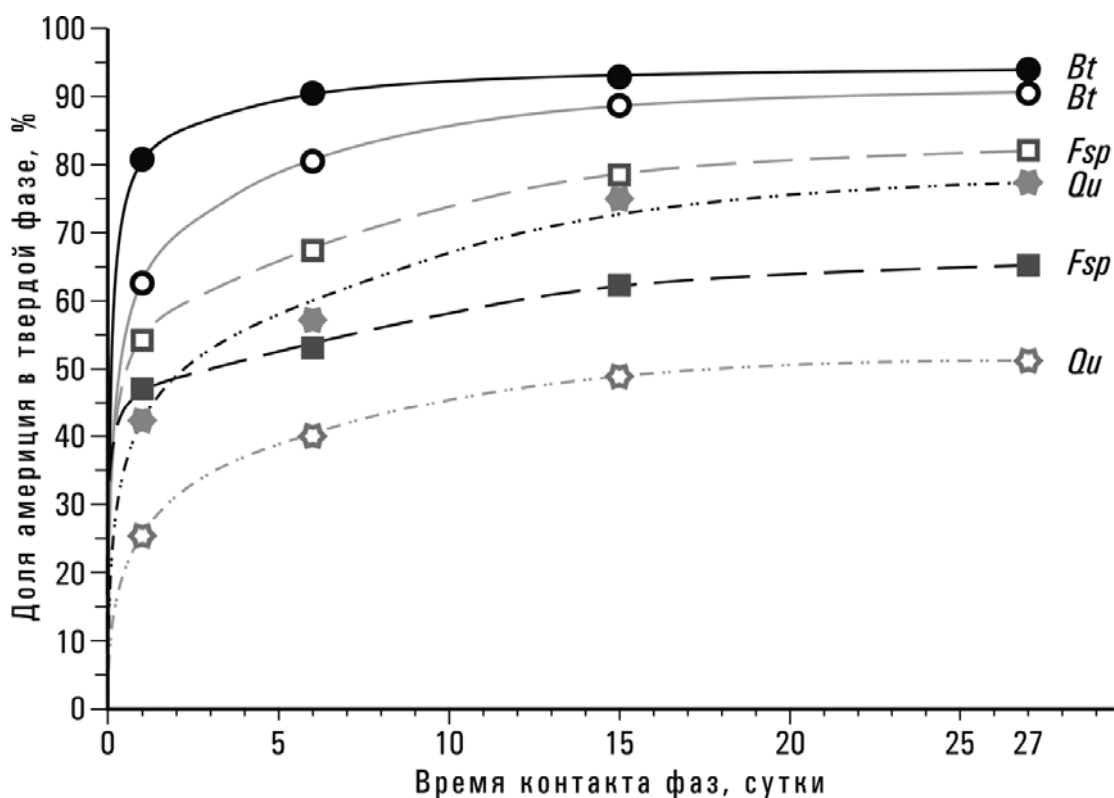


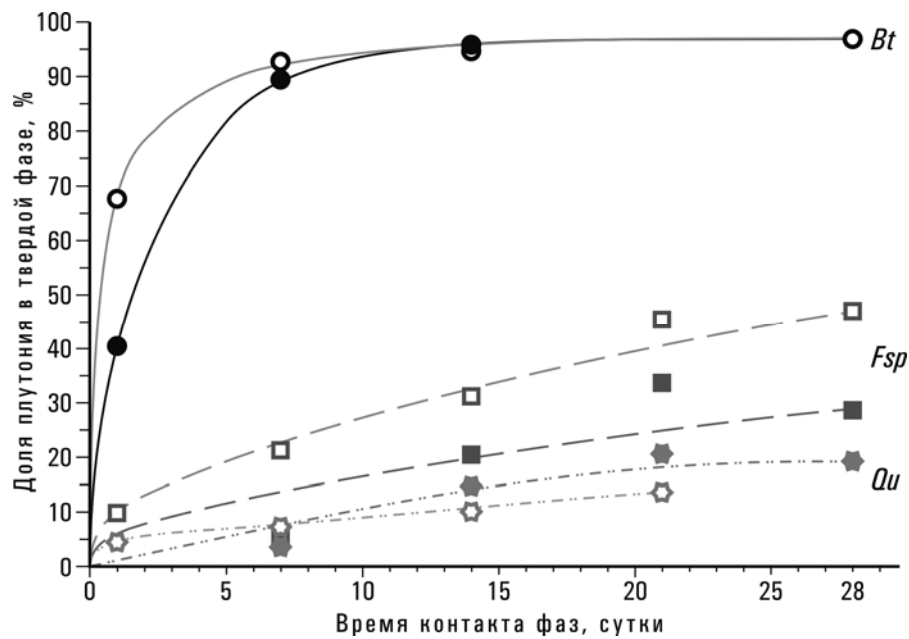
Рис. 9. Кинетика сорбции америция на мономинеральных фракциях из водных вытяжек в зависимости от их состава при соотношении жидкой и твердой фаз $V/m = 200 \text{ см}^3/\text{г}$. Дисперсность фракций $0,25\text{--}0,5 \text{ мм}$.

Сорбция на биотите (*Bt*), раствор 1 – ○ раствор 2 – ●
 Сорбция на полевоом шпате (*Fsp*), раствор 1 – □ раствор 2 – ■
 Сорбция на кварце (*Qu*), раствор 1 – ☆ раствор 2 – ◆
 Раствор 1 – без карбонат-ионов, pH = 7,34
 Раствор 2 – NaHCO_3 , $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, pH = 9,2

Таблица 8

Значения K_d америция и плутония при времени контакта фаз 28 сут, $\text{см}^3/\text{г}$

Минерал	Раствор	Америций	Плутоний
Биотит	1-й, pH=7,3	$1,3 \cdot 10^3$	$6,8 \cdot 10^3$
	2-й, pH=9,2, NaHCO_3 , $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л	$2,9 \cdot 10^3$	$6,9 \cdot 10^3$
Полевой шпат	1-й, pH=7,3	$1,5 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^2$
	2-й, pH=9,2, NaHCO_3 , $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л	$3,5 \cdot 10^2$	$0,6 \cdot 10^2$
Кварц	1-й, pH=7,3	$1,2 \cdot 10^2$	$0,2 \cdot 10^2$
	2-й, pH=9,2, NaHCO_3 , $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л	$1,0 \cdot 10^2$	$0,5 \cdot 10^2$

Рис. 10. Кинетика сорбции плутония на мономинеральных фракциях из водных вытяжек в зависимости от их состава при соотношении жидкой и твердой фаз $V/m = 220 \text{ см}^3/\text{г}$. Дисперсность фракций 0,25–0,5 ммСорбция на биотите (*Bt*), раствор 1 – ○ раствор 2 – ●Сорбция на полевоом шпате (*Fsp*), раствор 1 – □ раствор 2 – ■Сорбция на кварце (*Qu*), раствор 1 – ☆ раствор 2 – ★

Раствор 1 – без карбонат-ионов, pH = 7,34

Раствор 2 – NaHCO_3 , $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, pH = 9,2

Таблица 9

Отношения K_d для различных минералов при сорбции америция и плутония из растворов

Минералы	Отношения K_d	
	Америций	Плутоний
Биотит / Полевой шпат	8,7	$4,5 \cdot 10^1$
Биотит / Кварц	$1,1 \cdot 10^1$	$3,4 \cdot 10^2$
Полевой шпат / Кварц	1,2	7,5
Кварц / Кварц	1	1

Америций и плутоний достаточно прочно удерживаются исследуемыми минералами. Степень десорбции америция лежала в интервале 3,4–3,6 %, плутония – 0,4–4,2 %.

Полученные данные по сорбции америция и плутония на отдельных минералах согласуются с литературными данными по сорбции этих радионуклидов на минералах [7, 16], а также с данными авторадиографических исследований [10, 17].

Заключение

В результате определения некоторых физических характеристик образцов андезито-базальтовых метавулканитов (лавы и лавобрекчии, туфы, туфолавы) и гранитоидов (лейкократовый гранит, среднезернистый тоналит, крупнозернистый гранодиорит) установлено, что исследуемые породы можно отнести к разряду слабопроницаемых пород, обладающих высокой экранирующей способностью.

Изучено межфазовое распределение америция(III) и плутония(IV) в системах с модельными растворами, имитирующими грунтовую воду, и монолитными образцами андезито-базальтовых метавулканитов и гранитоидов. Опыты ставились в статических условиях.

Как известно, сорбционно-барьерные свойства пород характеризуются факторами задержки. Фактор задержки при миграции радионуклидов в трещиноватых горных массивах определяется сорбцией радионуклидов на поверхности трещин, удельной поверхностью породы и ее пористостью. Характеристическим параметром сорбции на поверхности является коэффициент поверхностного распределения K_a , который был определен в результате изучения сорбции америция и плутония на монолитных ненарушенных образцах.

Экспериментально определенные значения коэффициентов распределения являются формальными, так как не вскрывают механизма сорбционных процессов. Они получены для определенных условий и могут служить сравнительной характеристикой сорбционной способности различных пород.

В опытах с монолитными образцами пород в статических условиях показано, что формальные коэффициенты поверхностного распределения (K_a) америция составили 10–37 см при сорбции на метавулканитах и гранитоидах.

С целью полного исключения при постановке опытов сорбции америция на стекле проведена серия опытов с монолитными образцами пород, в которых были высверлены “колодцы”. Степень сорбции америция из грунтовой воды при времени контакта фаз 7 сут для разных образцов пород лежала в интервале 82–95 %, после 40 суток – 96–99 %. Значения K_a при времени контакта фаз 40 сут составили 8–26 см.

Результаты изучения межфазового распределения плутония в опытах с монолитными образцами в статических условиях показали, что формальный поверхностный коэффициент распределения (K_a) при сорбции из модельной грунтовой воды лежит в интервале 7–58 см.

Если принять, что пористость породы менее 1 %, удельная поверхность трещин $2 \text{ м}^2/\text{м}^3$ (одна трещина на 1 м блока породы) [18], то фактор задержки в трещиноватой породе может составить величину порядка $n \cdot 10^3$.

Результаты изучения сорбции америция и плутония на дробленых образцах также свидетельствовали о высокой сорбционной способности метавулканитов и гранодиоритов.

Для оценки фактора задержки для монолитных пористых горных пород используется коэффициент объемного распределения K_d . Полученные значения K_d для исследуемых пород для америция и плутония лежали в интервале $n \cdot 10^2 - n \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$.

Факторы задержки, характеризующие соотношение скоростей миграции воды и радионуклидов в толще горных пород, для данных величин коэффициентов распределения и пористости менее 1 % могут иметь значения в интервале от $1,4 \cdot 10^5$ до $2 \cdot 10^6$. Монолитные блоки массивов гранитоидов и метавулканитов практически непроницаемы относительно актиноидных элементов.

Результаты, полученные по сорбционной способности порообразующих минералов (биотит > полевой шпат > кварц), согласуются с литературными данными по сорбции америция и плутония на минералах [7, 16], а также с данными автораддиографических исследований [10, 17].

Полученные результаты по сорбционно-барьерным свойствам исследуемых пород могут послужить исходными данными при проведении оценок скорости миграции америция и плутония с подземными водами и удержания данных радионуклидов в пределах ограниченного по объему блока массива горных пород.

Список литературы

1. Site Investigations for Repositories for Solid Radioactive Wastes in Shallow Ground // Technical Report Series No. 216, IAEA, Vienna (1982).
2. Site Investigations for Repositories for Solid Radioactive Wastes in Deep Continental Geological Formations // Technical Report Series No. 215, IAEA, Vienna (1982).
3. Принципы безопасности и технические критерии для подземного захоронения радиоактивных отходов высокого уровня активности // Серия изданий по безопасности. № 99. Вена: МАГАТЭ, 1990.
4. Final Storage of Spent Nuclear Fuel // KBS-3. 1983.
5. Feasibility Studies and Safety Analyses // Project Report NGB 85-09, NAGRA, 1985.

6. Material Research Society Symposium Proceedings, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIX, v. 412, 1995; *ibid*, XX, v. 465, 1996; *ibid*, XXII, v. 556, 1998; *ibid*, XXVII, 2003.
7. Andersson K., Torstenfelt B., Allard B. et al. Sorption Behaviour of Long-Lived Radionuclides in Igneous Rock // IAEA-SM-257/20, 1981.
8. Старик И.Е. Основы радиохимии. Л.: Наука, 1969.
9. Давыдов Ю. П. Состояние радионуклидов в растворах. Минск: Наука и техника, 1978.
10. Ittenes T., Torstenfelt B., Allard B. et al. Diffusion of Neptunium, Plutonium and Americium in Granitic Rock // *Radiochim. Acta*, 1988, v. 44/45, p. 171-177.
11. Vaniman D., FurlaNo. A., Chipera S. et al. Microautoradiography in Studies of Pu(V) Sorption by Trace and Fracture Minerals in Tuff // Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIX, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1996, v. 412, p. 639-645.
12. Белицкий А. С., Орлова Е. И. Охрана подземных вод от радиоактивных загрязнений. М.: Медицина, 1968, 208 с.
13. Черников А. А. Природные сорбенты, их поисково-оценочное и экологическое значение. // *Изв. АН, сер. геологическая*, 1992, № 2, с. 118-126.
14. Андреева О. В. Bentonитовые глины Приамурья, их генезис и возможность использования при захоронении высокорadioактивных отходов // *ДАН*, 1992, т. 326, № 4, с. 683-686.
15. Таусон В. Л., Акимов В. В. Использование структурно-несовершенных кристаллов для связывания элементов техногенных геохимических сред // *Атомная энергия*, 1992, т. 72, вып. 3, с. 251-255.
16. Torstenfelt B., Rundberg R., Mitchell A. Actinide Sorption on Granite and Minerals as Function of pH and Colloid/Pseudocolloids // *Radiochim. Acta*, 1988, v. 44/45, part I, p. 111-117.
17. Allard B., Olofsson U., Torstenfelt B. Environmental Actinide Chemistry // *Inorg. Chim. Acta*, 1984, v. 94, p. 205-221.
18. Neretnieks I., Transport Mechanismes and Ratio of Transport of Radionuclides in the Geosphere as Related to the Swedish KBS Concept // IAEA-SM-243/108, 1979.

Sorption-barrier Properties of Granitic Rocks and Andesite-basaltic Metavolcanites with Respect to Americium(III) and Plutonium(IV)

E. B. Anderson, Yu. M. Rogozin, E. A. Smirnova, R. V. Bryzgalova,
N. R. Andreeva, S. I. Malimonova, S. I. Shabalev

Examinations on determination of sorption-barrier properties of granitic rocks and andesite-basaltic metamorphized volcanic rocks with respect to americium(III) and plutonium(IV) were conducted. Three samples of granitic rocks (leucocratic granite, medium-grained tonalite and coarse-grained granodiorite) from the Nizhnekanskiy massif (Middle Siberia) and three varieties of andesite-basaltic metavolcanites (lava/lava-breccia, tuff and tuff-lava) from the area of PA "Mayak" (Southern Urals) were chosen as subjects of inquiry.

To evaluate some characteristic parameters of barrier properties of the studied rocks they were determined their main physical properties (density, porosity, both gas and water permeability). Low values of the porosity $(1.6-10) \cdot 10^{-1}$ % vol. and gas per-

meability ($8 \cdot 10^{-16} - 1 \cdot 10^{-12}$) cm^2 were evidence of high shielding properties of the rocks' monolithic samples with respect to groundwater and fluids.

Interphase distribution of americium(III) and plutonium(IV) in the systems containing simulated groundwater and monolithic (undisturbed) or crushed samples of the rocks was examined. Values of surface distribution coefficients at radionuclides' sorption on the surface of the monolithic rock samples (K_a) under various conditions of test setting were determined. The K_a values for americium are in the range of 10–37 cm, for plutonium they are 7–58 cm. The volume distribution coefficients (K_d) at sorption of these actinides on the crushed rock samples have values in the range of $n \cdot 10^2 - n \cdot 10^3$ cm^3/g that is evidence of high sorption ability of the studied rocks with respect to radionuclides involved.

It was investigated the sorption ability of main rock-forming minerals of the granitic rocks (biotite, feldspar, quartz) with respect to the actinides. By their sorption ability the minerals are graduated into the order: biotite > feldspar > quartz.

Authoradiographic investigation of monolithic rock samples after the sorption of americium and plutonium onto them showed that the highest concentration of these radionuclides is connected with the biotite, microfissures and boundaries between grains of the minerals.

The results of evaluation of retardation factors for forecasting estimation of the radionuclides' migration rate show that the unbroken blocks of rock massifs composed of the investigated types of the rocks are practically impermeable ones with respect to the studied actinide elements.

Изучение эффективности предварительной обработки Тс-содержащих отходов и ее влияния на выщелачивание ⁹⁹Тс из цементного компаунда

А. С. Алой*, Е. Н. Коварская*,
Дж. Харбор**, К. Лэнгтон**, В. Холшейтер**

* НПО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина», Санкт-Петербург

** Саванна Риверская Национальная лаборатория, США

Для иммобилизации допированного технецием-99(VII) раствора, моделирующего низкоактивные солевые отходы завода в Саванна Ривер (США), были проведены исследования по изучению влияния предварительной обработки таких отходов соединениями железа(II) и (III) на степень соосаждения технеция с гидроксидом железа в щелочной среде. Одновременно изучалась возможность цементирования отходов с использованием гранулированного металлургического шлака, обладающего повышенной восстановительной способностью. Было показано, что, несмотря на высокие значения K_p для Тс(IV) при добавлении Fe(II), процесс реокисления в щелочном растворе идет быстро. Роль гранулированного доменного шлака, содержащегося в цементной смеси, доминирует в процессах восстановления ⁹⁹Тс на стадии хранения цементных образцов. Величина эффективного коэффициента диффузии, измеренного по методике ANSI/ANS-16.1, составила $4,75 \cdot 10^{-12}$ см²/с (индекс выщелачивания равен 11.4).

Более ранние работы, проводившиеся в Национальных лабораториях Саванна Ривер и Сандия (США), показали, что гранулированный доменный шлак (ГДШ), являющийся частью цементной композиции при цементировании, может, как в воде, так и в разбавленных солевых растворах, восстанавливать пертехнетат до Тс(IV), который и становится формой иммобилизации [1]. Состав цементной смеси, установленный в этой работе, был предложен для восстановительного цементирования в хранилище Хэнфорд.

Завод по производству солевого камня в Саванна Ривер будет перерабатывать потоки отходов с более высокими концентрациями солей ($[Na^+] \sim 2 \div 6$ М). Поэтому важно знать, будет ли ⁹⁹Тс иммобилизован в той же степени и при цементировании растворов с высокими концентрациями нитрат-, нитрит- и гидроксил-ионов. Целесообразным является также изучение возможности добавочного эффекта от предобработки пертехнетата в солевых растворах солями железа.

Экспериментальная часть

Состав модельного раствора, который использовали в данной работе, представлен в табл. 1. Этот раствор имел плотность $d = 1,22$ г/см³ и рН = 12,4.

Таблица 1

Состав модельных солевых отходов, содержащих ⁹⁹Тс

Ед. изм.	Компоненты										
	H ₂ O	NaNO ₂	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄	NaOH	NaAl(OH) ₄	Na ₂ CO ₃	Na ₃ PO ₄	NaCl	Na ₂ C ₂ O ₄	⁹⁹ Тс
%масс	71	3,0	14,0	2,5	2,5	3,0	2,5	0,5	0,5	0,38	$\sim 1,8 \cdot 10^{-4}$
моль/л	–	0,54	2,04	0,22	0,78	0,32	0,29	0,04	0,11	0,05	$\sim 2,2 \cdot 10^{-5}$

Концентрации ^{99}Tc в растворах рассчитывали, измеряя его β -активность на спектрометре Quantulus-1220 производства Wallac, Finland, с использованием жидкого сцинтиллятора Optiphase HiSafe2. Ошибка радиометрических измерений составляла $\pm 5\%$, чувствительность измерений – 0,25 Бк на пробу.

Предварительная обработка отходов ^{99}Tc с помощью Fe(II) и Fe(III)

Известно, что осадки гидроксидов, например, $\text{Fe}(\text{OH})_x$, эффективны при осаждении ^{99}Tc в форме $\text{TcO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в восстановительных условиях [2–6]. Так, добавление FeSO_4 к щелочным рафинатам с высоким содержанием Fe(III) довольно эффективно способствует процессам восстановления пертехнетата и последующего осаждения технеция. Однако, по мере увеличения концентрации NaNO_3 в растворе, величина сорбции Tc уменьшается вследствие конкуренции со стороны нитрат-ионов [3, 5].

В экспериментах 8 см^3 модельного ^{99}Tc -содержащего раствора помещали в полиэтиленовую пробирку объемом 12 см^3 . Затем добавляли по $0,2\text{ см}^3$ растворов нитрата Fe(III) и/или сульфата Fe(II). Содержимое герметизированных пробирок встряхивали в течение 5 мин, после чего центрифугировали. В аликвотных частях раствора измеряли концентрации ^{99}Tc , E_h и pH. Результаты приведены в табл. 2. Там же указаны значения коэффициентов распределения технеция (K_p , $\text{см}^3/\text{г}$), рассчитанные как отношение концентрации ^{99}Tc в $1\text{ г Fe}(\text{OH})_x$ к его остаточной концентрации в 1 см^3 раствора.

Таблица 2

Соосаждение ^{99}Tc с $\text{Fe}(\text{OH})_x$ из модельного раствора, содержащего ^{99}Tc

Образец	[Fe(III)], мг/мл	[Fe(II)], мг/мл	Значения E_h и pH после сорбции		Концентрация ^{99}Tc в растворе, Бк/мл		K_p , $\text{см}^3/\text{г}$
			E_h , мВ	pH	перед сорбцией	после сорбции	
1	1,00	–	+64	12,31	637,4	560,3	69
2	1,07	1,05	+42	12,60	589,3	96,4	1279
3	1,21	2,10	+61	12,37	707,7	91,2	1070
4	–	1,05	+40	12,45	589,3	90,2	2771
5	–	2,10	+33	12,50	707,7	50,5	2170

Устойчивость системы $[\text{Fe}(\text{OH})_x \text{Tc}(\text{IV})]$ к реокислению технеция в аэробных условиях определяли следующим экспериментальным способом. 30 см^3 модельного раствора, содержащего ^{99}Tc , помещали в пробирку объемом 50 см^3 и затем добавляли $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ из расчета $[\text{Fe}(\text{II})] = 3,15\text{ мг/мл}$. Осадок перемешивали в течение 5 мин, после чего проводили центрифугирование. В этих условиях 99,4 % технеция было извлечено с осадком. После декантации растворов, осадки $[\text{Fe}(\text{OH})_x \cdot \text{Tc}(\text{IV})]$ хранили в открытых пробирках в течение 15 ч. Вслед за этим в одну из пробирок поместили 30 см^3 дистиллированной воды, а в другую – 30 см^3 модельного раствора, не содержавшего ^{99}Tc . Пробирки непрерывно встряхивали, отбирая на 1-, 5- и 11-е сутки аликвотные части растворов. Аликвотные части центрифугировали, фильтро-

вали через фильтры 0,45 мкм и анализировали для определения количеств ^{99}Tc , реокисленного до растворимого пертехнетата (см. табл. 3).

Таблица 3

Окисление ^{99}Tc и десорбция в аэробных условиях

Выщелачивающие агенты	^{99}Tc в жидкой фазе (% от количества, соосажденного с $\text{Fe}(\text{OH})_x$)		
	1-е сутки	5-е сутки	11-е сутки
Дистиллированная вода	0,25	–	2,1
Модельный раствор	1,85	16,1	32,2

Приготовление цементных образцов, содержащих ^{99}Tc

В качестве компонентов цементных смесей использовали материалы российского происхождения. Они включали гранулированный доменный шлак (ГДШ), портландцемент М-500 (ПЦ) и металлургический порошок (МП). Была измерена восстановительная способность (R) ГДШ и МП [7], причем в качестве окислителя вместо $\text{Ce}(\text{IV})$ использовался KMnO_4 . Полученные значения R соответствуют количеству миллиэквивалентов KMnO_4 , израсходованных на окисление 1 г ГДШ или МП. Информация о составе цементных материалов представлена в табл. 4.

Таблица 4

Основные составы и свойства сухих цементных компонентов

Компонент	Содержание, %масс.								Свойства	
	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_xO_y	TiO_2	SO_3	Щелочные оксиды	R , мэкв/г	S , $\text{cm}^2/\text{г}$
ГДШ	36,6	39,3	12,7	8,8	1,0	1,6	–	–	4,79	2800
ПЦ	22,1	64,6	1,6	4,0	3,5	–	1,0	1,2	–	3960
МП	4,0	5,0	2,0	1,0	79,0	0,1	0,5	–	1,05	–

По данным РФА, шлак представлял собой аморфный материал с включением до 0,5 %масс. кристаллической магнитной фракции, состоящей из Fe_3O_4 (50 %), FeS (30 %) и Fe (20 %). Наличие включений сульфида подтверждено выделением H_2S при добавлении к ГДШ разбавленной HNO_3 .

Для изготовления образцов сухие компоненты перемешивали с соответствующими количествами модельного раствора или суспензии, образовавшейся в результате добавления FeSO_4 . Через 5 мин перемешивания полученную пасту разливали в цилиндрические формы диаметром 2,0 см и высотой 4,0 см. Массовое соотношение вода/сухая смесь составляло $0,4 \div 0,5$. Образцы 1–4 были прикрыты крышками, а 4* и

5 были запаяны и не контактировали с воздухом. В табл. 5 представлены данные о составах образцов 1–5.

Таблица 5

Составы цементных образцов

Компонент		Номер образца				
		1	2	3	4; 4*	5
Жидкая фаза	Модельный раствор, содержащий ^{99}Tc	×	×	–	–	×
	Суспензия $\text{Fe}(\text{OH})_x$ в модельном растворе, образовавшаяся после добавления ($[\text{Fe}(\text{II})] = 2 \text{ мг/мл}$)	–	–	×	×	–
Твердая фаза	ПЦ	×	–	×	–	–
	ПЦ / ГДШ = 25 / 75, %масс.	–	×	–	×	–
	ПЦ / ГДШ / МП = 25 / 70 / 5, %масс.	–	–	–	–	×

Испытания на выщелачивание раздробленных и монолитных цементных образцов, содержащих ^{99}Tc

После 28-дневной выдержки образцы 1–4 испытывали на выщелачивание по модифицированной методике ASTM D-5233 [8], в которой цементные образцы предварительно разрушают до кусков размером менее 2 мм, а соотношение массы воды к массе твердого вещества составляет 10. На рис. 1 представлены количества ^{99}Tc , растворившегося за 27 суток.

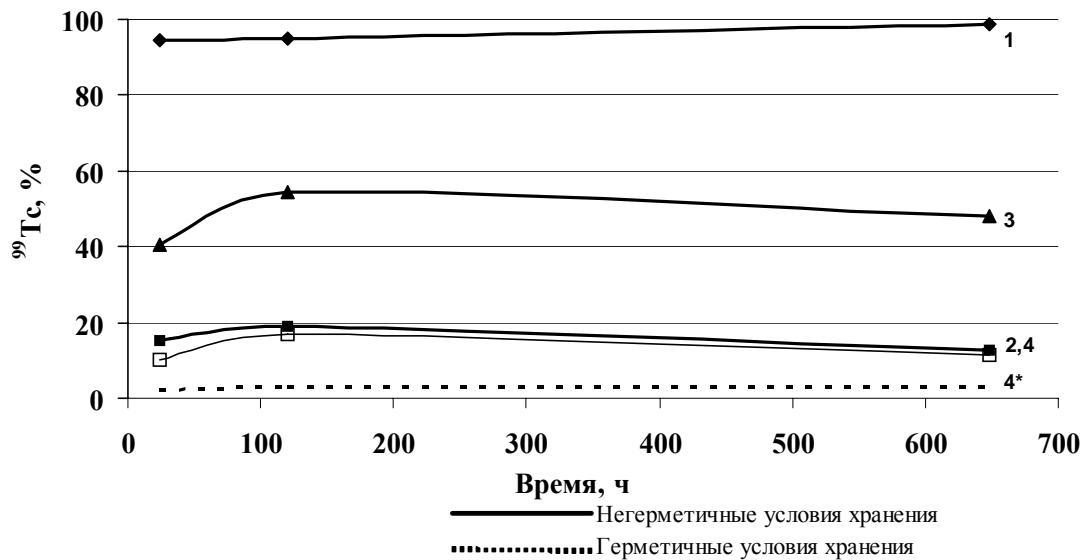


Рис. 1. Выщелачивание ^{99}Tc из цементных размолотых образцов как функция времени (Цифры около кривых соответствуют нумерации образцов в табл. 5)

Для испытаний монолитного образца 5 использовали методику ANSI/ANS-16.1 [9]. Средние значения эффективного коэффициента диффузии (D) и индекса выщелачивания (L), определенные этим методом, составили $4,75 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ и 11,37.

Результаты и обсуждение Предварительная обработка отходов

Наивысшее значение K_p было получено при использовании сульфата железа(II) (см. табл. 2). Добавление последнего к раствору приводит к образованию осадка, который удерживает восстановленную форму ^{99}Tc . На рис. 2 представлена зависимость равновесных концентраций ^{99}Tc в осадке и растворе. Тангенс угла наклона прямой, соответствующий $K_p = 2200 \text{ см}^3/\text{г}$, показывает, что практически весь Tc(IV) находится в осадке.

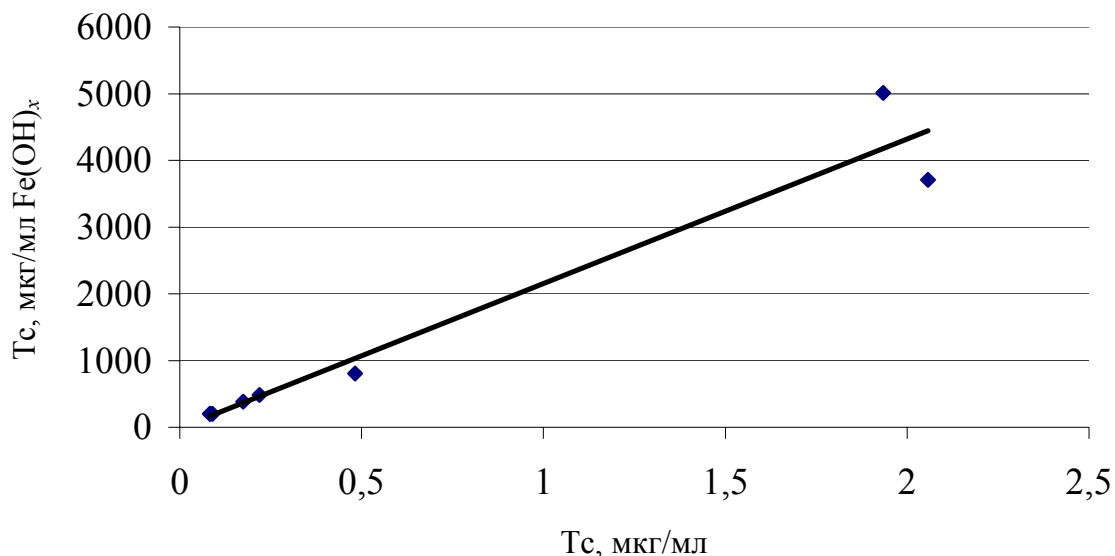


Рис. 2. Равновесная изотерма соосаждения Tc с $\text{Fe}(\text{OH})_x$ при комнатной температуре

Однако в присутствии кислорода наблюдается реокисление и растворение технеция, которым сопутствует изменение окраски осадка от зеленой, характерной для $\text{Fe}(\text{OH})_2$, до черной и затем красно-коричневой, характерной для $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Выщелачивание ^{99}Tc из цементов

Результаты выщелачивания ^{99}Tc из раздробленных образцов, полученные по ускоренной методике, показывают, что для иммобилизации ^{99}Tc наиболее эффективным компонентом цементных композиций является гранулированный доменный шлак. Портландцемент неэффективен для восстановления и иммобилизации пертехнетата. Действительно, при хранении образцов без доступа кислорода система, содержащая ГДШ, стабильна в течение всего времени испытаний (2 % потерь технеция, наблюдающиеся для образца 4*, можно объяснить окислением Tc(IV) остаточным кислородом в системе). С другой стороны, увеличение площади поверхности (при испытаниях раздробленных образцов) может приводить к реокислению Tc(IV) до растворимого пертехнетата растворенным в воде кислородом. Предобработка отходов сульфатом железа(II) не улучшает показатели выщелачивания цементных композиций, если они содержат гранулированный доменный шлак.

Согласно измерениям, полученным по методике ANSI/ANS-16.1, эффективный коэффициент диффузии составляет $4,75 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ (индекс выщелачивания равен 11,4). Эти результаты для ^{99}Tc совпадают с предыдущими, полученными для

разбавленных растворов отходов [1]. Использование модельных растворов с более высоким (~ 4 М) содержанием натрия (типичных солевых отходов, которые подлежат переработке в Саванна Ривер) подтвердило возможность использования шлаксо-держащих цементных композиций для эффективной иммобилизации ^{99}Tc при более высоких концентрациях солей.

Заключение

Солевой раствор (допированный ^{99}Tc), который моделирует солевые отходы, подлежащие переработке в Саванна Ривер (США), был подвергнут цементированию (1) как при добавлении гранулированного доменного шлака, так и без него, и (2) после предобработки солью Fe(II) . Степень иммобилизации ^{99}Tc измеряли по методикам выщелачивания монолитных и раздробленных цементных образцов. Хотя было показано, что Fe(II) эффективно восстанавливает ^{99}Tc до состояния окисления (IV), сильная восстановительная природа гранулированного доменного шлака, добавлявшегося в цементные композиции, доминирует при восстановлении ^{99}Tc во время хранения образцов. Эффективный коэффициент диффузии, составляющий $4,75 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ (индекс выщелачивания равен 11.4), был измерен по методике ANSI/ANS-16.1. Результаты выщелачивания показали, что даже в концентрированном солевом растворе гранулированный доменный шлак эффективно восстанавливает ^{99}Tc до малоподвижного окислительного состояния (IV). Измеренное значение коэффициента диффузии было использовано в рамках моделирования потока и транспортировки (PORFLOW) для расчета потерь ^{99}Tc из цементного блока Saltstone как функции водопроницаемости матрицы.

Благодарность

Эта работа проводилась при финансовой поддержке Департамента Энергетики США в рамках субконтракта EM-21 с Флоридским университетом. Авторы особо благодарны Сергею Чивилихину за его участие и расчеты, а также доктору Тону Хангу за поддержку работы по моделированию.

Список литературы

1. Harbour J. R., Edwards T. B., Lorier T. H., et al., SRTC; Moore R. C., Krumhansl J. L., Holt K. C. et al., SNL. «Stabilizing Grout Compatibility Study». // WSRC-TR-2004-00021, Rev. 0. Prepared for the U.S. Department of Energy under Contract Number DE-AC09-96SR18500 (2004).
2. Lieser K. H., Bauscher Ch. Technetium in the Hydrosphere and in the Geosphere. I. Chemistry of Technetium and Iron in Natural Waters and Influence of the Redox Potential on the Sorption of Technetium // *Radiochim. Acta.* 1987, v. 42, p. 205-213.
3. Машкин А. Н., Шиков С. Л. Изучение сорбции технеция на осадках гидроксидов железа и алюминия применительно к условиям озера Карачай // *Вопросы радиационной безопасности.* 1999, № 1, с. 12-17.
4. Rupp A. F. Large-Scale Production of Radioisotopes // *Proc. Int. Conf. on a Peaceful Use of Atomic Energy (Geneva, 1955).* New York, 1956, v. 14, p. 68-84.
5. Машкин А. Н., Кобелев А. В. Сорбция технеция осадком гидроксида железа применительно к операции нейтрализации CAO. I. Влияние условий нейтрализации // *Вопросы радиационной безопасности.* 2000, № 3, с. 36-41.
6. Momoshima N., Sayad M., Yamada M. et al. Global Fallout Levels of ^{99}Tc and Activity Ratio of $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ in the Pacific Ocean // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2005, v. 266, No. 3, p. 455-461.

7. Shuh D. K. Research Program to Investigate the Fundamental Chemistry of Technetium. Project Number: EMSP-73778. Final report. 2003, p. 34, DOE, U.S.
8. ASTM D-5233, Standard Test Method for Single Batch Extraction Method for Waste Distribution. ASTM, Philadelphia, PA 19103 (1992, R 1999).
9. American National Standard ANSI/ANS-16.1, Measurement of the Leachability of Solidified Low-Level Radioactive Wastes by a Short-Term Test Procedure, 1986.

Pretreatment of Tc-Containing Waste and Its Effect on ^{99}Tc Leaching from Grouts

A. S. Aloy, E. N. Kovarskya
(Khlopin Radium Institute, St. Petersburg, Russia)
J. R. Harbour, C. A. Langton, B. W. Holtzscheiter
(Savannah River National Laboratory, Aiken, U.S.A.)

A salt solution (doped with ^{99}Tc), that simulates the salt waste stream to be processed at the Saltstone Production Facility, was immobilized in grout waste forms with and without (1) ground granulated blast furnace slag and (2) pretreatment with iron salts. The degree of immobilization of ^{99}Tc was measured through monolithic and crushed grout leaching tests. Although Fe(II) was shown to be effective in reducing ^{99}Tc to the IV state, the strong reducing nature of the blast furnace slag present in the grout formulation dominated the reduction of ^{99}Tc in the cured grouts. An effective diffusion coefficient of $4.75 \cdot 10^{-12}$ (Leach Index of 11.4) was measured using the ANSI/ANS-16.1 protocol. The leaching results show that, even in the presence of a concentrated salt solution, blast furnace slag can effectively reduce pertechnetate to the immobile IV oxidation state. The measured diffusivity was introduced into a flow and transport model (PORFLOW) to calculate the release of ^{99}Tc from a Saltstone Vault as a function of hydraulic conductivity of the matrix.

В. И. Вернадский и В. Г. Хлопин: в едином духовном поле

Е. А. Шашуков

Выдающиеся ученые нашей страны, учитель и ученик, академики Владимир Иванович Вернадский (1863–1945) и Виталий Григорьевич Хлопин (1890–1950) сформировались как личности в едином духовном поле. Большое влияние на их становление и развитие оказали родители и ближайшие родственники – люди весьма незаурядные, а также студенческая атмосфера в годы учебы в Санкт-Петербургском Университете. В. И. Вернадский и В. Г. Хлопин были соратниками и единомышленниками на протяжении более 30 лет. С их именами связаны большие достижения в области радиохимии и радиогеохимии, создание в 1922 году в Петрограде Радиевого института, как комплексного научного центра по изучению явления радиоактивности. В. И. Вернадского и В. Г. Хлопина отличали высокая общая культура, любовь к природе, уважение к людям, настойчивость и упорство в достижении цели.

В истории науки имеется ряд примеров тесного содружества выдающихся ученых, которое строилось как на основе общих научных интересов, так и на единстве взглядов и подходов к оценке людей, событий, а также на глубоком интересе к достижениям общей культуры. Яркий пример такого содружества дают выдающиеся ученые нашей страны: академики Владимир Иванович Вернадский (1863–1945) и Виталий Григорьевич Хлопин (1890–1950).

В 1914 году отец Виталия Григорьевича – известный русский гигиенист Григорий Витальевич Хлопин – рекомендовал сына своему товарищу студенческих лет, тогда уже известному академику Вернадскому для работы в Минералогической лаборатории Геологического музея Российской академии наук. Владимир Иванович высоко оценил способности молодого человека к научным исследованиям. С тех пор творческое сотрудничество этих замечательных ученых продолжалось более 30 лет.

Учитель и ученик были соратниками и единомышленниками на длительном пути становления и развития в России науки о радиоактивности. Их тесное творческое общение имело место в различных областях этой науки. С именами Вернадского и Хлопина связано прежде всего становление и развитие отечественной радиохимии и радиогеохимии. Они явились соавторами большого количества работ в области поиска в нашей стране радиоактивных элементов и гелия, установления законов поведения радионуклидов в искусственных средах и природных образованиях, определения радиоактивными методами возраста геологических формаций и т. д.

Весомым результатом активной организаторской деятельности Вернадского и Хлопина явилось создание в 1922 году Радиевого института, становлению и развитию которого они отдали много здоровья и сил. Время показало обоснованность комплексного характера развития института по пути радиохимии, ядерной физики и радиогеохимии.

Вернадский и Хлопин стояли у истоков российского атомного пути, что в 40-х годах прошлого столетия при участии большого коллектива ученых, инженеров и специалистов многих организаций страны, в том числе и Радиевого института, привело к созданию советского атомного проекта.

Конечно, само появление таких личностей, как Вернадский и Хлопин, на шкале равномерно текущего времени неравномерно. Оно связано с определенными периодами в истории, когда после относительного затишья происходят активные процессы, которые Л. Гумилев называл «пассионарными толчками». Это сродни та-

ким физическим процессам, как, например, молнии, которые вспыхивают после накопления определенных зарядов. Или крупным открытиям, которые рождаются на подготовленной почве после накопления определенной суммы знаний.

На эту тему еще ранее Гумилева говорил Вернадский. Так, в письме жене от 27.08.1895 г. он писал: «Удивительно мало и редко видишь талантливое... Любопытна причина... волн в талантливости людей... Какое-то периодическое течение можно заметить в творчестве научном, общественном, художественном».

Можно, вероятно, предполагать, что, несмотря на большое различие в возрасте (а их разделяло 27 лет), и Вернадский, и Хлопин были на гребне растянутого по времени «пассионарного толчка», который тогда наблюдался и в общественной жизни и в естествознании. Этот толчок в естествознании был связан, в частности, с открытием явления радиоактивности, которое привело к коренному пересмотру представлений об окружающем нас мире. Он вызвал к жизни многих талантливых людей и среди них в России - Вернадского и Хлопина. Но чтобы эта талантливость в определенные периоды истории могла проявить себя, нужно, чтобы была подготовлена благоприятная почва – условия воспитания и образования как на государственном, так и более локальном уровне.

Большое влияние на формирование взглядов и жизненных позиций как Вернадского, так и Хлопина, оказали их родители и близкие – люди весьма незаурядные.

Отец Вернадского – Иван Васильевич – профессор политэкономии, преподававший в ряде учебных заведений, в том числе в Александровском лицее, был мудрым наставником сына. Большое влияние оказал на Вернадского его дядя – Евграф Максимович Короленко. Совместные прогулки с рассказами о небе, о звездах, о Млечном пути, космосе будили юношескую фантазию. «Никогда не забуду того влияния и того значения, какое имел для меня этот старик в первые годы моей умственной жизни» – говорил Вернадский. Отец и мать – Анна Петровна – любили культуру Украины. Это передавалось и детям.

Глубокий след оставило в 12-летнем юноше путешествие всей семьи Вернадских по многим странам Европы: Австрии, Италии, Швейцарии, Франции, Чехословакии, Германии...

Отец Виталия Григорьевича Хлопина – Григорий Витальевич – также сделал очень много для воспитания обоих своих сыновей – Виталия и Николая. Постоянно заботилась об их духовном развитии и мать – Екатерина Александровна. Теплое и благодарное отношение к родителям сохранялось у Виталия Григорьевича всю жизнь.

И Вернадский, и Хлопин получили хорошее образование. В юные годы Вернадский очень много читал, но учился с некоторой ленцой. Он сам говорил о себе: «Хотя и читал очень много, но учиться не любил... Я сидел над книгой, точно готовясь учиться, а фантазия моя в это время витала Бог знает где...». Однако по выпуску из 1-й Петербургской гимназии Вернадский был восьмым, что было вовсе не так уж плохо, учитывая очень сильный состав класса.

Что же касается Хлопина, то он с юных лет учиться любил и учился блестяще, был исключительно целеустремленным. Виталий Григорьевич, в частности, окончил с золотой медалью 12-ю Петербургскую гимназию.

Особенно плодотворным было для обоих время обучения в С.-Петербургском университете. И во времена Вернадского, и в период обучения Хлопина в университете был очень сильный состав преподавателей. В 80-х годах XIX века, когда учился Вернадский, здесь был сосредоточен почти весь цвет русской научной мысли: Менделеев, Меншуткин, Докучаев, Сеченов, Бутлеров, Бекетов и др.

Особенно большое влияние оказал на Вернадского В. В. Докучаев. Работая ряд лет под его непосредственным руководством, Владимир Иванович учился целостному подходу в изучении природы.

А в начале XX века, когда учился Хлопин, такими замечательными учителями были Чугаев, Фаворский, Тищенко, Боргман, Хвольсон и др. Работа у Льва Александровича Чугаева в области химии комплексных соединений воспитала у Хлопина глубокое химическое мышление и вкус к эксперименту, что сохранилось у него на всю жизнь. Ему передались и незаурядные педагогические способности Чугаева, и его высокая ответственность не только в научной, но и в преподавательской и популяризаторской деятельности. К популяризаторской деятельности Виталий Григорьевич относился очень серьезно, считая ее своего рода «просветительской» работой среди широкой публики.

С 1915 года главным кумиром и наставником Хлопина стал Владимир Иванович Вернадский. Это определило всю дальнейшую судьбу Виталия Григорьевича.

Нельзя не отметить, что студенческая жизнь того периода времени, когда учились Вернадский и Хлопин, характеризовалась высокой активностью различного рода кружков, обществ, клубов, что формировало прогрессивные взгляды и позиции молодых людей. В период учебы Вернадского такую роль играло студенческое научно-литературное общество, которое просуществовало с 1882 по 1887 год. Оно явилось школой формирования самостоятельного научного и общественного мышления, приобщения и к науке, и к общественным проблемам. В феврале 1886 года было создано «Братство» студентов-единомышленников, активным членом которого стал Вернадский. Принципы «Братства» были следующие: больше работать, меньше потреблять на себя, чужие беды считать своими, способствовать просвещению народа. Эта программа выполнялась им и его друзьями Шаховским, братьями Ольденбургскими, Гревсом, Красновым и др. в течение многих лет их жизни. Последнее заседание отдельных членов «Братства» было в 1921 году.

В период учебы Хлопина при лаборатории Л. А. Чугаева действовал студенческий клуб, который в шутку называли «Пикадилли». Здесь проводились оживленные беседы, вспыхивали жаркие споры. В этих встречах участвовал и их любимый учитель и наставник.

И Вернадского, и Хлопина характеризовала с молодых лет исключительная скромность в решении личных житейских проблем. Главным для них была духовная жизнь.

Дочь Вернадских Нина вспоминала о родителях: «Вообще мои родители любили все простое. Когда они женились, они купили самую простую мебель, какую могли найти. Одевались они тоже просто, и мама покупала самую простую и дешевую одежду и очень огорчалась, если я покупала себе что-нибудь дорогое. Это не то, что они жалели деньги. Книги, например, покупались за любую цену. Идея всего простого была идеей их “Братства”, так же как и идея свободы».

Скромность личных потребностей отличала и Хлопина, даже когда он был уже известным ученым и заместителем директора Радиевого института. В ответ на заботу Вернадского о его здоровье Хлопин писал в письме от 18.08.37 г.: «Я считал бы для себя крайне неудобным, если бы Вы стали ходатайствовать о предоставлении мне бесплатного места в доме отдыха. Я Вам очень благодарен за Ваше намерение, но очень прошу не приводить его в исполнение». В одежде Хлопин любил неброские, темные костюмы, часто старомодные – писала в своих воспоминаниях А. С. Старик.

Что касается Вернадского, то он также одевался просто, а в зрелые годы, как пишет Г. Аксенов, «носил подчеркнуто “старорежимную” одежду. На одной фотографии снят даже с галстуком, завязанным большим бантом, что никогда не делал в молодости».

Глубоко заботило и Вернадского, и Хлопина сохранение индивидуальности творчески одаренных людей. Главная опасность различных объединений (союзов, обществ), говорил Вернадский, – это стирание индивидуальности в едином, внутри которого человеку хорошо. Нельзя стеснять свободу и излишне ее регламентировать. Вернадский говорил: «...может быть, та дисциплина, та школа научная, создать которую стремишься теперь, вредна для дальнейшего развития...». Поддержка индивидуального начала характеризовала и Хлопина. «Он никогда не давил ни своей ученостью, ни своим авторитетом...» – вспоминали, в частности, Г. М. Толмачев и В. И. Гребенщикова.

Нельзя, конечно, не сказать о чисто человеческих качествах этих выдающихся ученых, которые были присущи им с молодых лет.

Все, кто вспоминал Виталия Григорьевича, отмечают его исключительную вежливость и внимательность к окружающим. Об этом пишут сотрудники Радиевого института В. Р. Клокман, Г. М. Толмачев, В. И. Гребенщикова, М. А. Толстая, Н. Г. Розовская, А. А. Гринберг, А. Г. Самарцева и др. Но в то же время Виталий Григорьевич был человеком очень принципиальным. Как пишет А. А. Гринберг: «Если он считал, что кто-нибудь поступает неправильно, он не стеснялся выражать свое мнение по этому поводу и иногда в весьма резких выражениях». Но чаще он делал это (как вспоминает В. Р. Клокман) с помощью одной интонации, с какой он обращался к вам, называя вас вдруг «сударыня».

Ровным нравом, голубыми внимательными глазами, приветливостью и доброй улыбкой отличался, как пишет Г. Аксенов, Владимир Иванович Вернадский. Д. Наливкин вспоминал о Вернадском: «Обыкновенно он был мягок и поразительно вежлив. Казалось, что он боялся сказать вам хоть одно неприятное слово... Но когда было надо, эта мягкость сменялась железной твердостью. Владимир Иванович становился непреклонным и неумолимым, но грубым он не был никогда».

И Вернадского, и Хлопина отличали исключительная настойчивость в достижении цели, упорство в отстаивании интересов дела, которому они служили. Им неоднократно приходилось бороться за сохранение Радиевого института как самостоятельной организации, за отстаивание избранных направлений работы и преданных институту кадров.

Характерным примером является активное противодействие Вернадского и Хлопина принятому в 1931 году постановлению СНК СССР и Политбюро ЦК ВКП(б) о включении Государственного Радиевого института (ГРИ) в состав Государственного института редких металлов (ГИРЕДМЕТ). Основатели и руководители ГРИ убедительно показали руководству страны, что институт имеет право на самостоятельное развитие, являясь «единственным в Союзе центром научной работы по радиоактивности». Это постановление, несмотря на то, что под ним стояла подпись Сталина, удалось приостановить, а вскоре и совсем отменить.

Позднее, в 1935–1939 годы, Вернадский и Хлопин заняли жесткую и принципиальную позицию в отношении сохранения права института вести самостоятельные ядерно-физические исследования и владеть уникальной по тому времени установкой – циклотроном. Так, В. И. Вернадский, выступая на мартовской (1936 г.) сессии АН СССР, сказал, что ГРИ раньше других начал заниматься «физикой ядра, которая выте-

кала из явлений радиоактивности» и которая «не может не являться одной из основных задач Радиевого института». Вернадский категорически возражал против «чрезвычайно грубых форм отнятия только что установленного, еще не опробованного экспериментами прибора». Все попытки отобрать эту машину у Радиевого института оказались безуспешными.

Высокую принципиальность и большую твердость проявлял Хлопин и в последующие годы, когда после переезда Вернадского в Москву, он в 1939 году стал директором института. Так, в годы Великой Отечественной войны, находясь в эвакуации в Казани, Хлопин настоял на участии Радиевого института в решении задач Советского атомного проекта, поставленных в конце 1942 года Государственным Комитетом Обороны (ГКО) перед Академией наук. В письме на имя вице-президента АН СССР А. Ф. Иоффе и Уполномоченного Госкомитета С. В. Кафтanova В. Г. Хлопин писал: «... решение поставленной ГКО перед Академией наук задачи не может быть дано без основного участия в этой работе вверенного мне Радиевого института АН СССР и меня лично...». К письму он приложил развернутый план работ. В результате институт был привлечен к выполнению этого плана.

Позднее, в конце 1945 года, когда Советскому атомному проекту, после взрывов бомб в Хиросиме и Нагасаки, был дан дополнительный мощный стимул, В. Г. Хлопин получил задание возглавить работы по химической части этого проекта. При этом он категорически отказался от перевода Радиевого института в Москву. Виталий Григорьевич говорил своим оппонентам: «Радиевый институт – это не просто научный институт. Это институт с традициями, он не только мое детище, но и детище В. И. Вернадского и детище Ленинграда. Переводить институт в другой город – это значит его разрушить, это значит потерять квалифицированные кадры. Этого я не могу допустить».

Характерными для Вернадского и Хлопина были забота о людях, глубокая порядочность и смелость поведения в непростых ситуациях.

Так, известна, в частности, защита В. И. Вернадским от репрессий в 1930–1940 годы известных ученых и общественных деятелей, его соратников и друзей: А. М. Симорина, Б. Л. Личкова, Д. И. Шаховского и других. Он обращался по этому поводу к В. М. Молотову, А. Я. Вышинскому, начальникам лагерей и в ряде случаев добивался облегчения их участи.

Известно также о твердости В. Г. Хлопина в отстаивании сотрудников института, в частности, в период разработки Советского атомного проекта. В начале работ по этому проекту ему было предложено отстранить от них ряд сотрудников, как «неблагонадежных». Виталий Григорьевич очень расстроился и в представленном ему списке первым поставил себя. В результате не тронули никого.

Нельзя не сказать о том, что и Вернадский, и Хлопин были окружены вниманием, заботой и поддержкой своих жен, вплоть до самопожертвования. Так, дочь Вернадского – Нина пишет: «Я думаю о том, что все восхищаются отцом, но мало где кто-нибудь упоминает роль моей матери. Она была бесконечно скромна... во всех смыслах отводила себя на задний план. Но если бы не она, кто знает – достиг ли бы отец того, что он достиг?... Она была совершенно необыкновенная женщина, громадной силы духа и любви...».

На начальных этапах творческого пути Вернадского часто одолевали сомнения в своих силах и возможностях. Наталья Егоровна старалась убедить его в обратном. Она писала: «Твое настроение безверья к себе я не люблю. Оно мне всегда кажется слабостью. Я люблю, когда интерес к миру и мысли увлекают тебя...».

В одном из писем Вернадский писал жене: «Правда – меня мало интересуют многие мелочи жизни, и я стремлюсь и стремился к умственной жизни». На что Наталья Егоровна ответила: «...глубоко захватывающее житейское тебя оставляет холодным, и в этом для меня что-то непонятное, непоследовательность какая-то. В этом у тебя проявляется какой-то узкий рационализм...».

Она не стеснялась сказать ему прямо и о сугубо земных проблемах и его обязанностях перед семьей: «...мне ясно, что тебе совсем недостает ясного, прямого взгляда на наши финансовые дела. Чем мы будем жить эту осень? Я живу в долг... Я считаю это неразумным и нехорошим».

Замечательным человеком, мудрой женой была и Мария Александровна – верная спутница жизни Виталия Григорьевича. Племянница Хлопина В. Л. Мончак вспоминает: «Мария Александровна была мягка, добра, ласкова. Она была прекрасной хозяйкой...».

Квартира Хлопиных на Большой Зелениной была всегда открыта и для родных, и для друзей, и для товарищей по работе, независимо от их возраста и положения.

И Вернадского, и Хлопина отличало трогательное и глубокое отношение к природе, к жизни во всех ее проявлениях. Нина Владимировна, вспоминая об отце, писала: «Он так любил все живое – зверей, цветы, лес, ковыль, степи, небо и звезды. Сейчас вспоминаю, как он постоянно учил меня любить и быть бережной со всем живым... всякое бессмысленное уничтожение жизни и живого для него было болью».

Что касается Виталия Григорьевича, то он очень любил гулять по лесу, собирать грибы. Из цветов предпочитал, как он говорил, «пахучие», такие как сирень и пионы. Сирень в последнее лето его жизни бурно цвела, что очень радовало Хлопина. Настольной книгой Виталия Григорьевича был атлас бабочек (авторы – Холодковский и Гофман).

И Вернадский, и Хлопин были людьми разносторонними. Они не замыкались в рамках науки, любили природу, поэзию, живопись, музыку. И не только для отдыха, а черпали в них творческое вдохновение, искали ответа на извечные вопросы человечества.

Виталий Григорьевич имел приятный бас, хорошо пел. В частности, очень любил исполнять арию Варяжского гостя из оперы «Садко» («О скалы грозные дробятся с ревом волны...»). Любил и хорошие легкие песни. Часто напевал, как вспоминал Д. С. Николаев, песню из кинофильма «Волга-Волга»: «Удивительный вопрос – почему я водовоз...», хорошо танцевал; имея хорошую дикцию, исполнял роль суфлера, играл на рояле... Личное участие в самодеятельности и «капустниках» доставляло Виталию Григорьевичу большое удовольствие.

Что касается Вернадского, то он делал попытки сочинять стихи. В 17 лет он написал стихотворение «Украина, родная моя сторона...». Собирался, но не написал философскую стихотворную драму. Он высказывал сожаление, что не получил специального музыкального и художественного образования. Особенно волновала Вернадского проблема взаимоотношения научного и художественного познания, взаимосвязи науки и искусства. Он неоднократно отмечал общие черты в самом процессе творчества ученого и художника, ссылаясь, в частности, на примеры Платона, Леонардо да Винчи, Гете, которые сочетали в своей деятельности оба начала, отдавая дань и разуму, и чувствам.

Эпиграфом к первой части своей книги «Биосфера» Вернадский поставил слова горячо любимого им поэта Ф. И. Тютчева: «Невозмутимый строй во всем, созвучье полное природе». Философский строй мысли, ощущение природы, чувство

Космоса в поэзии Тютчева были близки Вернадскому. На протяжении всей своей жизни он неоднократно обращался к тютчевской поэзии.

В книге о живом веществе Вернадский отражает идеи и настроения поэтов и писателей, адекватные научным концепциям, в частности мыслям Омара Хайяма о взаимосвязи и взаимопревращении живого и косного вещества:

Я видел на нашем базаре вчера
Топтавшего глину ногой гончара,
И слышал я глины печальный упрек:
Была гончаром я. О, как ты жесток.

Или в другом стихотворении:

До нас, как и ныне, сменялись и зори и ночи,
И небо, как ныне, свершало свой круг вековой.
Ступай осторожней на пыльную землю ногой.
Ты топчешь не пыль, а прекрасной красавицы очи.

Из русских писателей Вернадский любил А. И. Герцена, Л. Н. Толстого, драматурга А. Н. Островского, Ф. М. Достоевского, А. П. Чехова. Причем, по его признанию, Достоевского и Чехова он оценил только в зрелом возрасте. В Достоевском он нашел созвучие своим размышлениям о самых общих, вечных вопросах бытия. Говоря об одной дорогой ему мысли великого писателя, он пишет: «В жизни человека иногда настоящей жизнью является один миг. Но из-за этого мига, какую бы разнообразную форму он не принял... вся жизнь человека приобретает иной смысл. Этот миг ... есть часть того вечного, что строит сущность живого вещества, одним из проявлений которого мы являемся».

Можно с уверенностью сказать, что Владимиру Ивановичу очень бы понравилась песня из кинофильма «Земля Санникова», где есть такие слова:

Есть только миг между прошлым и будущим,
Именно он называется жизнь.

Любил Вернадский родную ему украинскую литературу, любил многих западноевропейских писателей и поэтов. Особый интерес он проявил к Гете, в котором сочетал естествоиспытателя и поэта.

Вот пример понимания природы у Гете в стихотворении «Эпиремма»:

Мирозданье постигая,
Все познай, не отбирая:
Что внутри, во внешнем сыщешь,
Что вовне, внутри отыщешь.
Так примите без оглядки
Мира внятные загадки,
Нам в правдивой лжи дано
Жить в веселье строгом;
Все живое – не одно,
Все живет во многом.

Очень интересную и глубокую мысль высказывает Вернадский, рассуждая в письме жене о таких жанрах, как сказка и комедия: «...Мне всегда много дает комедия, так как это – вместе со сказкой – единственная форма, которая даст тебе понятие о духовной жизни человечества при самых различных исторических условиях... И она дает чувство единства и чувство того, что исторический “прогресс” в значительной степени иллюзия, то есть что-то более общее, глубокое, которое не порождается, а постоянно всюду неизменно проходит во всем разнообразии кажущихся явлений...».

Одним из любимых писателей Виталия Григорьевича Хлопина был И. С. Тургенев, в частности (по воспоминаниям В. Л. Мончак) он очень любил тургеневские «Записки охотника».

Виталий Григорьевич и Мария Александровна часто посещали выставки в Академии художеств, Русский музей, Эрмитаж.

Глубокий интерес к изобразительному искусству проявлял и Вернадский. Он восхищался богатством Третьяковской галереи. В зарубежных поездках посетил многие зарубежные музеи, художественные выставки. Придавал величайшее значение памятникам древнего искусства для развития культуры нашего времени.

Объединял Вернадского и Хлопина большой интерес к музыке.

В. Л. Мончак вспоминает, что Виталий Григорьевич «любил музыку, как классическую, так и легкую. Посещал и оперу и музкомедию, часто бывал в филармонии. Он считал, что Ленинградский симфонический оркестр – один из лучших в мире и что нигде так хорошо не звучит музыка Вагнера, как в исполнении этого оркестра, в особенности “Лоэнгрин”, “Тангейзер”. Это были его любимые вещи». Любил музыку Вагнера и Вернадский, который считал ее очень мужественной музыкой. Он писал Наталье Егоровне в 1900 году из Парижа: «... был в опере на “Валькирии” Вагнера. В общем на меня произвело сильное впечатление – очень мужественной музыки, и мне бы хотелось еще раз слышать, чтобы понять и пережить то, что в первый раз отзывалось в моей душе большими штрихами».

И в том же году он писал из Гааги: «Вчера был в концерте в церкви – некоторые вещи на меня произвели сильное впечатление, особенно арии Баха... Я совсем начинаю увлекаться музыкой – хочется ознакомиться с ее теорией и историей».

Об этих замечательных людях можно было бы говорить еще долго и много, но, наверное, даже из этого краткого рассказа, из этих набросков видно их духовное богатство, единство рационального и эмоционального начал в жизни этих ученых.

Список литературы

1. Мочалов И. И. Владимир Иванович Вернадский (1863–1945). М.: Наука, 1982. 488 с.
2. Аксенов Г. П. Вернадский. М.: Соратник, 1994. – 543 с.
3. Вернадский: pro et contra / Сост., вступ. ст., коммент. А. В. Лапо. СПб: РХГИ, 2000. 872 с.
4. Апакович Е. М. Искусство в жизни и творчестве В. И. Вернадского / Научное и социальное значение деятельности В. И. Вернадского, Л.: Наука, 1989, с. 247–275.
5. Римский-Корсаков А. А., Шашуков Е. А., Бутомо С. В. Вернадский – основатель и первый директор Радиевого института (к 140-летию со дня рождения) // В. И. Вернадский и современность. М.: Ноосфера, 2003, с. 34–40.

6. Сеницына Г. С. В. И. Вернадский – основатель Радиового института / Научное и социальное значение деятельности В. И. Вернадского. Л.: Наука, 1989, с. 302-329.
7. Вернадская-Толль Н. В. Штрихи к портрету: Историко-биографический альманах серии “Жизнь замечательных людей”. М.: Молодая гвардия, 1988, т. 15, с. 120-131.
8. Шашуков Е. А., Бутомо С. В. В. И. Вернадский в Радиовом институте. М.: Ноосфера, 2003, с. 10-15.
9. Страницы автобиографии В. И. Вернадского / Сост. Н.Н. Филиппова, М.: Наука, 1981, 347 с.
10. Академик В. Г. Хлопин. Очерки, воспоминания современников / Составит. М. И. Жилкина, Е. И. Ильенко, М. П. Ковальская, Г. С. Сеницына и др. Л.: Наука, 1987. 230 с.
11. Сеницына Г. С., Шашуков Е. А. В. Г. Хлопин. Жизненный и творческий путь // Радиохимия, 1990, № 6, с. 1-7.
12. Ушакова Н. Н. Виталий Григорьевич Хлопин (1890–1950). М.: Наука, 1990. 330 с.
13. Старик И.Е. Памяти Виталия Григорьевича Хлопина (1890–1950) // Труды Радиового института им. В. Г. Хлопина, 1957, т. 6, с. 5-11.
14. Письма В. Г. Хлопина к В. И. Вернадскому (1916–1943) / Сост. Л. Л. Зайцева, Б. В. Левшин; под общей ред. В. И. Баранова и Н. Г. Хлопина. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1961. 90 с.

V. I. Vernadsky and V. G. Khlopin: within the United Spiritual Field

E. A. Shashukov

Outstanding scientists of our country, the teacher and his follower, academicians Vladimir Ivanovich Vernadsky (1863–1945) and Vitaly Grigorievich Khlopin (1890–1950) had been formed as personalities within the united spiritual field. Great contribution to making and intellectual development of these figures was made by their parents and immediate family, highly extraordinary persons, and also by their student environment in a period of their studying at Saint-Petersburg University. V.I. Vernadsky and V.G. Khlopin were partners and like-minded fellows in the course of more than 30 years. Sizeable advances in the field of radiochemistry and radiogeochemistry are bound up with their names, as well as in 1922 establishment of Radium Institute in Petersburg, as a comprehensive scientific center for researches in radioactivity effect. Vernadsky and Khlopin were distinguished with high all-round culture, love for the nature, profound respect for people, persistence and patience in achievement of goal.

Жизненный и творческий путь И. Е. Старика

Е. А. Шашуков

Рассмотрены основные этапы жизненного и творческого пути чл.-корр. АН СССР, заместителя директора Радиевого института Иосифа Евсеевича Старика (1902–1964). Подчеркнута разносторонность его интересов и знаний в различных областях естествознания. Отмечен вклад И. Е. Старика в развитие радиохимии, радиогеохимии, ядерной геохронологии, аналитической химии радиоэлементов, а также в образование и воспитание молодых ученых и инженеров.

В историю знаний в области радиоактивности яркие страницы внесены чл.-корр. АН СССР, заместителем директора Радиевого института Иосифом Евсеевичем Стариком (1902–1964). Много им сделано для развития радиохимии, радиогеохимии, ядерной геохронологии и аналитической химии радиоэлементов. На посту заместителя директора И. Е. Старик проявил незаурядные качества организатора науки не только в масштабе института, но и при решении многих задач Академии наук и нашей отрасли. Значителен вклад Иосифа Евсеевича в ядерное образование и воспитание молодых ученых и инженеров.

Среди различных наград, многих знаков признания его заслуг И. Е. Старик больше всего ценил вручение ему диплома Менделеевского чтеца в 1956 году и премии имени В. Г. Хлопина в 1959 году за монографию «Основы радиохимии». Он был первым лауреатом этой премии. Диплом чтеца был признанием его достижений в области радиологической науки, а премия была особенно дорогой наградой для него, как одного из ближайших соратников и учеников В.Г. Хлопина.

И Владимир Иванович Вернадский, и Виталий Григорьевич Хлопин – основатели нашего института – высоко ценили Иосифа Евсеевича и как ученого, и как организатора науки. Сохранились документы, говорящие об этом. Так, в мае 1935 года В. И. Вернадский обратился в Комиссию по кадрам АН СССР: «Я считаю чрезвычайно желательным выбор в качестве аспиранта-докторанта АН Осипа Евсеевича Старика. Я знаю его работу и по Биогеохимической лаборатории АН и по Государственному Радиевому институту и считаю его одним из самых многообещающих наших молодых ученых...». В августе 1938 года в письме к Вернадскому Хлопин, характеризуя Иосифа Евсеевича с точки зрения его научных и организаторских способностей, писал: «...Чем я дольше думаю, тем все более убеждаюсь, что кандидатура Иосифа Евсеевича исключительно подходящая для заместителя, не только вследствие исключительного такта, организаторского таланта, но и широты охвата, что для заместителя в нашем институте совершенно необходимо и что найти сейчас все труднее и труднее...».

Важно подчеркнуть эти слова – «широта охвата», как важную черту, необходимую для руководства работами в институте с комплексным характером исследований. Эта черта была присуща и В. И. Вернадскому, и В. Г. Хлопину. Видели они это и в качествах И. Е. Старика. Родились эти качества на почве тогдашней системы образования и воспитания как в семье, так и во многих учебных заведениях России.

И.Е. Старик родился в 1902 году на Волге, в Саратове, в семье инженера-химика-технолога Евсея Осиповича Старика, семье большой и дружной, где много внимания уделялось образованию и общему воспитанию детей. Много сил отдавала, в частности, их музыкальному образованию мать Иосифа Евсеевича – Мира Абрамовна. В результате Иосиф Евсеевич хорошо играл на рояле, любил музыку и разбирался в ней. Среди любимых его композиторов был С. В. Рахманинов.

Годы юности Иосифа Евсеевича, годы его становления были осложнены периодом глубоких социальных потрясений: революцией и гражданской войной. Гимназию он окончил в 1919 году и поступил на химическое отделение медицинского факультета Саратовского университета. В то время химия преподавалась в университете как одна из наук в общей системе естествознания. Химики слушали лекции по ботанике, зоологии, бактериологии, геологии, петрографии и минералогии. Проходили и практические занятия по этим дисциплинам. Науки о Земле вел И. Яковлев – профессор Петроградского горного института, живший тогда в Саратове. В музее есть его «Учебник геологии» (шестое изд. 1931 г.) с дарственной надписью автора. Иосиф Евсеевич посещал наряду с обязательными лекциями также лекции по философии, дарвинизму, генетике. Последние читал Николай Иванович Вавилов, который в те годы работал в Саратовском университете.

Интересовался Иосиф Евсеевич Гете, Байроном, Спинозой, Махом и другими поэтами и философами. Саратовский университет был в те годы, как вспоминал друг юности И. Е. Старика – А. Л. Клебанский, «университетом наук и искусств». Вот откуда идут истоки «широты охвата», отмечавшиеся в письме Хлопина Вернадскому!

Наступил 1921 год. Поволжье было охвачено голодом. Учиться стало трудно. Иосиф Евсеевич уезжает в Киев к тете и поступает в Институт народного хозяйства (бывший Киевский университет), где, кстати, в то время читался курс радиоактивности.

В 1922 году И. Е. Старик переезжает к родителям в Москву и поступает на физико-химический факультет Московского университета, который оканчивает в 1924 году. Еще будучи студентом, Иосиф Евсеевич услышал на одной из научных конференций выступление В. Г. Хлопина и заинтересовался радиохимией.

В 1924 году он переезжает в Ленинград и принимает участие в работе, проводимой в Радиевом институте. Работа была связана с изготовлением светящихся составов. Интересно отметить, что в 1925 году отмечалось 200-летие Академии наук и был подготовлен и отправлен адрес от имени Радиевого института, написанный светящимся составом с использованием радия. Состав был получен И. Е. Стариком. Любопытно бы знать, какова судьба этого адреса?

В 1925 году Иосиф Евсеевич становится аспирантом В. Г. Хлопина и выполняет работу по коллоидному поведению полония, которая стала предметом его кандидатской диссертации, защищенной в 1929 году. Эта работа положила начало большому циклу исследований Иосифа Евсеевича с сотрудниками по состоянию радионуклидов в очень разбавленных растворах. Надо сказать, что применяемые при этом методы исследований нашли понимание и поддержку далеко не у всех научных работников. Однако нельзя не отметить главное, что постановка И. Е. Стариком вопроса о важности широкого изучения состояния радионуклидов в растворах имела и имеет исключительную важность, так как является ключом к пониманию их поведения в большинстве природных и радиохимических процессов.

В 1929 году Иосиф Евсеевич организовал и возглавил радиохимическую лабораторию в ЦНИГРИ (ВСЕГЕИ). Здесь он поставил и освоил многие современные для того времени методы анализа, включая радиохимические. Иосиф Евсеевич усовершенствовал, в частности, методы анализа природных образований на уран, торий, радий. Позднее эти работы нашли отражение в сборнике «Анализ минерального сырья» под ред. Ю. В. Морачевского, где есть большой раздел «Радиохимический анализ», написанный И. Е. Стариком (1936 г.). Вошли аналитические исследования также в монографию «Методы определения радиоактивности природных образований», подготовленную Иосифом Евсеевичем совместно с Е. С. Щепотьевой (1946 г.). Необходимо подчеркнуть, что на протяжении всей своей научной и педагогической деятельности И. Е. Старик уделял аналитическим работам очень большое внимание

и относился к выполнению анализов чрезвычайно ответственно. Того же он требовал и от своих учеников и сотрудников.

В 1931 году И. Е. Старик был избран Ученым секретарем созданной Вернадским Межведомственной Комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций. С тех пор эта область деятельности стала для Иосифа Евсеевича одной из главных. Она во многом определила его научные интересы. В 1935 году он организовал в Радиевом институте лабораторию по определению абсолютного возраста радиоактивными методами. В 1937 году на 17-м Международном геологическом Конгрессе Старик был избран в состав Комиссии по определению возраста пород этими методами. В 1938 году он выпустил монографию «Радиоактивные методы определения геологического времени». В этом же году Иосиф Евсеевич перешел на основную работу в Радиевый институт, оставаясь консультантом ЦНИГРИ, а в 1939 году возглавил Геохимический отдел института.

Годы Великой Отечественной войны Радиевый институт в основном своем составе провел в Казани. Был в эвакуации и И. Е. Старик. Группа сотрудников, возглавляемая Иосифом Евсеевичем, находилась в г. Чистополе (в 100 км от Казани). Здесь проводилась работа в контакте с Главнефтью и Татгеологтрестом по геохимической и геофизической методике поисков нефти, закончившаяся интересными результатами. В основе этой методики лежала обнаруженная сотрудниками Радиевского института еще в довоенные годы связь нефтяных месторождений с повышенной радиоактивностью сопутствующих им нефтяных вод. После переезда в Казань началась работа по поискам месторождений урана в Казахстане, которая очень увлекла Иосифа Евсеевича и была ему больше по душе, чем прежняя работа по поискам нефти. Более близок был ему и новый коллектив сотрудников.

В январе 1945 года Иосиф Евсеевич вместе с основным контингентом работников Радиевского института возвратился в Ленинград. Впереди было еще около 20 лет напряженной работы. И начался этот период жизни и деятельности И. Е. Старика с участия в работах по Советскому атомному проекту, которые к середине 1945 года приобрели широкий размах. Радиевый институт получил задание разработать в сжатые сроки технологию извлечения и очистки плутония из облученного урана. К работам было подключено большое число организаций, и требовалась четкая координация работ и контроль за их выполнением. Виталий Григорьевич к этому времени часто болел, и руководство Научно-техническим Советом осуществлял И. Е. Старик. Уже в апреле 1946 года была подготовлена «Синяя Книга», явившаяся основой для создания первого плутониевого завода.

В это же время Иосиф Евсеевич продолжал быть участником работ по поискам месторождений урана. В отчете Технического Совета при Спецкомитете ГКО, направленном Б. Л. Ванниковым и И. В. Курчатовым Л. П. Берии 15.08.1946 г., отмечено, что к участию в работах по поискам месторождений урана привлечены: Д. И. Щербаков, И. Е. Старик и В. И. Баранов. Все трое в разные годы были связаны своей научной судьбой с Радиевым институтом.

В 1946 году Иосиф Евсеевич становится заместителем директора Радиевского института и избирается членом-корреспондентом АН СССР сразу по двум химическим специальностям: неорганической химии и аналитической химии, что является событием весьма редким.

Активная работа в рамках Советского атомного проекта, в том числе поездки на испытания и решение проблем обращения с радиоактивными отходами, потребовала от И. Е. Старика очень много сил и оставляла мало времени для научных занятий. Незадолго до конца жизненного пути Иосиф Евсеевич говорил одному из своих ближайших учеников: «Не знаю, правильно ли я поступил, согласившись на эту работу... Она отняла столько сил. Наверное, иначе было нельзя». Этот трудный этап

жизни теперь описан в воспоминаниях многих участников событий. В личном фонде И. Е. Старика нашего архива сохранилось, в частности, стихотворение «Первым атомщикам», попавшее к нему от Я. И. Зильбермана:

Леса. Огражденья. Небо. Вода.
Одни, без семьи, без привета...
Ученые сами лезут туда,
Куда не загнать пистолетом.
В пекле каньонов находят изъян,
Все просто: ни фраз, ни бравады –
И нет места мыслям: «Не буду! Нельзя!»
Есть только короткое: «Надо!»

С 1949 года у И. Е. Старика, наконец, появилась возможность вернуться к геохимическим и геохронологическим исследованиям. Он становится председателем Комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций, много внимания уделяет также метеоритам. Итогом этих работ явилась монография «Ядерная геохронология», вышедшая в 1961 году.

Одновременно Иосиф Евсеевич продолжает радиохимические исследования и в Радиевом институте, и в Ленинградском университете, где с 1949 по 1958 год руководит кафедрой радиохимии. Итогом работ в этой области явилась монография «Основы радиохимии», за которую, как мы уже говорили, И. Е. Старик в 1959 году был удостоен премии им. В. Г. Хлопина. Особо нужно сказать о преподавательской деятельности Иосифа Евсеевича. Все, кому посчастливилось слушать его лекции по радиохимии в университете (я рад, что принадлежу к их числу), не могли не отметить не только их глубокое содержание, но и блестящую форму. Очень внимательно относился Иосиф Евсеевич и к проведению практических занятий со студентами, проявив незаурядные педагогические способности.

Вспоминая И. Е. Старика, мы отдаем ему должное как ученому, руководителю, организатору и педагогу, вписавшему яркие страницы в историю дорогого ему Радиевого института.

Основные труды И. Е. Старика

1. Старик И.Е. К вопросу о коллоидных свойствах полония // Труды Государственного Радиевого института. Л.: НХТИ, 1930, т. 1, с. 29-75; 1933, т. 2, с. 91-103.
2. Старик И.Е. Радиоактивные методы определения геологического времени. Л.; М.: Гл. ред. химич. литер., 1938. 176 с.
3. Старик И.Е. Основы радиохимии. М.; Л.: АН СССР, 1960. 460 с.
4. Старик И.Е. Ядерная геохронология. М.; Л.: АН СССР, 1961. 630 с.

J. E. Starik – Milestones of Life and Activity

E. A. Shashukov

The subject consists in consideration of general milestones of creative activity and living of Joseph Euseevich Starik (1902–1964), who was a Corresponding Member of the USSR AS, Deputy Director of Radium Institute. The stress is laid on the fact that the range of his interests covered various fields of natural science. It is demonstrated that J.E. Starik has made his contribution to the progress in radiochemistry, radiogeochemistry, nuclear geochronology, analytical chemistry of radioelements, as well as to education and training of young scientists and engineers.

Воспоминания о М. Ф. Пушленкове

(из выступления на Научно-техническом совете Радиевого института им. В. Г. Хлопина)

Б. Я. Зильберман¹

19 сентября 2004 года исполнилось 100 лет со дня рождения начальника лаборатории экстракционных процессов переработки ОЯТ, лауреата Ленинской премии, д.т.н., проф. М. Ф. Пушленкова (скончался 27.06.1994), работавшего в РИ с 1945 по 1991 г. М. Ф. Пушленков был от природы очень талантлив и много сделал для Радиевого института, развития радиохимической промышленности, а также создал школу, успешно продолжающую научные и прикладные исследования по сей день.

19 сентября 2004 г. исполнилось 100 лет со дня рождения Михаила Федоровича Пушленкова. О его роли в экстракционной науке и разработке радиохимической технологии уже говорилось на юбилейном собрании, посвященном 80-летию Радиевого института, и это опубликовано в журнале «Радиохимия» [1]. Поэтому хотелось бы больше остановиться на том, каким я помню Михаила Федоровича Пушленкова как научного руководителя и человека. Личностью он был неповторимой и незаурядной и, в общем-то, довольно резко контрастировал со всем научным окружением в институте.

В 1945 году, когда Радиевый институт АН СССР (РИАН) только вернулся из эвакуации, по направлению Управления кадров Академии наук в институте появился младший научный сотрудник Михаил Федорович Пушленков в возрасте 41 года – довольно солидном для того, чтобы начинать жить в науке.

М. Ф. Пушленков происходил из крестьян. Он этого никогда не стыдился, но особо и не выпячивал – это был факт его биографии. Пришел он в институт в лабораторию № 2 к Борису Александровичу Никитину, который затем был руководителем его кандидатской диссертации, защищенной в 1951 г. Непосредственно в технологическом плане (а институт уже тогда занимался вопросами производства плутония для военных целей) он работал сначала в группе, а потом уже в той же лаборатории № 2 у Виктора Михайловича Вдовенко, с которым они в 1954 году разошлись. Михаил Федорович организовал отдельную экстракционную лабораторию, которую возглавлял до 1986 г., то есть до 82 лет – возраста, предельного даже по академическим меркам. Это основные факты производственной биографии М. Ф. Пушленкова в Радиевом институте. Он прожил без малого 90 лет – больше, чем очень многие из сверстников-радиохимиков. Вот это его послужной список:

Пушленков Михаил Федорович

- 19.09.1904 – в селе Ильинское Тверской губернии родился М. Ф. Пушленков
- 1923 – переезд в Петроград, рабочий на заводах
- 1926–1931 – рабфак Ленинградского университета
- 1931–1936 – студент Индустриального (Политехнического) института

¹ Автор настоящих воспоминаний Борис Яковлевич Зильберман – ученик М. Ф. Пушленкова, в Радиевом институте работает с 1959 г., начав со старшего лаборанта. Главный научный сотрудник, доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ. В 1986–2006 гг. – начальник лаборатории, которой ранее руководил М. Ф. Пушленков. - *Примечание редакции.*

- 1936–1942 – мл. научн. сотр., аспирант Института химической физики АН СССР (руководитель – академик Н. Н. Семенов)
- 1942–1945 – начхим различных частей Карельского фронта,
1945 – Орден Красной Звезды
- 1945–1991 – Радиевый институт им В. Г. Хлопина
- 1945–1952 – мл. научн. сотр., аспирант лаб. № 2 (руководитель – чл.-корр. АН СССР Б. А. Никитин)
- 1948 – кандидат химических наук (диссертация по химии благородных газов)
- 1951 – Орден Знак Почета
- 1951–1954 – ст. научн. сотр. лаб. № 2 (зав. лаб. – чл.-корр. АН СССР В. М. Вдовенко)
- 1954–1986 – заведующий (начальник) лаборатории № 21 (52; 72)
- 1959 – доктор технических наук
- 1962 – Лауреат Ленинской премии
- 1965 – Орден Трудового Красного Знамени
- 1967 – профессор
- 1982 – Орден Ленина
- 1986–1991 – ст. научн. сотр. – консультант лаб. № 74
- 27.06.1994 – М.Ф. Пушленков скончался

Михаил Федорович родился в деревне, где по его словам, он кончил церковно-приходскую школу и до отрочества «коровам хвосты крутил». В Петроград он подался с голода в 1923 г., как только смог получить паспорт, и устроился сначала разнорабочим (попросту – грузчиком), потом научился рабочей профессии лудильщика, а вреднее рабочей профессии, чем медник-лудильщик, не было (если учесть, что это был пивоваренный завод, так это вообще особо вредные условия). В 1926 году он поступил на рабфак в Ленинградский университет – как человеку рабочего происхождения ему была открыта дорога. Он проявил незаурядное упорство, был с вечернего рабфака переведен на дневной, который окончил с отличием в 1931 г., и поступил в Политехнический (тогда – Индустриальный) институт на весьма новый для того времени физико-технический факультет.

Он его окончил в 1936 г. по специальности «химическая физика» у академика Н. Н. Семенова и поступил на работу младшим научным сотрудником в Институт химической физики АН СССР, стал аспирантом Н. Н. Семенова в 1937 году и одновременно – секретарем парткома ИХФ АН в то страшное время. Про это время он как-то сказал: «Знаешь, время было страшное. Все-таки кое-кого мне удалось спасти, так как все это шло кампаниями. Кого-то отправил на курорт, кого-то в командировку..., но чтобы самому не сесть – всех спасти было невозможно. Себе в заслугу ставлю только то, что от Н. Н. Семенова удар я отвел. Вот на днях встретил ***, который мне сказал: “Мишка, ты у меня 20 лет жизни отнял!..”». Больше на эту тему я от него ничего никогда не слышал.

И в Радиевом институте – уже через год он стал секретарем партбюро института и оставался им до 1954 г., когда после смерти Б. А. Никитина в 1951 г директором института утвердили Виктора Михайловича Вдовенко. Ему Михаил Федорович Пушленков в качестве секретаря парткома был очень неудобен – как самостоятельный человек, имеющий свой взгляд на развитие института и прикладной ра-



Михаил Федорович Пушленков (1954 г.)

диохимии в нем, в особенности экстракции, и развивавший свое направление в недрах лаборатории В. М. Вдовенко. Михаил Федорович продвигал экстракцию урана и плутония трибутилфосфатом (ТБФ) вместо их экстракции простыми эфирами с применением высаливателей. В итоге, еще будучи кандидатом наук, он стал заведовать лабораторией, что для академического института было крайне редким случаем, и оставил партийную работу. Представленная здесь фотография – из анкеты 1954 г.

В период 1948–1950 гг. Михаил Федорович много времени проводил на Базе № 10 (ныне ПО «Маяк») в составе бригады РИАН по пуску первого радиохимического завода. Именно он в 1949 г. «нашел» в стоках с крыши в подвале этого завода первую промышленную партию плутония, которую выкинуло через сдв-

ку (газоочистки тогда еще не было), чем избавил многих от угрозы ареста. С тех пор у него установились прочные связи с этим предприятием.

Докторскую диссертацию Михаил Федорович защитил в 1959 г. по докладу и очень долго был в институте единственным доктором технических наук, когда кругом все были химики и физики. Особая направленность его деятельности с охватом всего – от базовых научных исследований до аппаратуры по реализации технологии, комплексный подход были для него весьма характерны, и этому он учил нас всех: если занимаешься делом, не бывает главных и второстепенных вопросов. Очень часто на научные исследования он смотрел как на отходы технологических разработок, для того чтобы в конце концов было понятно, что и зачем мы делаем, где граница того или иного практического действия.

И здесь я хотел бы вспомнить два момента. Я под непосредственным руководством Валентина Георгиевича Шумкова в первый же год в Радиевом институте (1959 г.) стал работать на опытной установке, которая не отвечала никаким санитарным правилам, что, впрочем, по тем временам было обычным явлением – с авариями, загрязнениями и со всем прочим. Один раз у нас лопнул гидрозатвор на стеклянной колонне, когда в ней было около грамма плутония. Ни один стеклодув не мог бы взяться за его ремонт. Мы позвонили Пушленкову («Михаил Федорович, что делать?»). Он нас, так сказать, слегка приласкал, взял ручную стеклодувную горелку и пришел на установку, а нас выгнал, чтобы не глядели под руку. Минут сорок он пел песню без слов, которую иначе как якутской я назвать не могу (она была заунывная и какая-то очень длинная), и терпеливо коптящим пламенем отжигал это место, потом заварил его, а выйдя, сказал: «Ну, вы, турки, бутылку-то мне поставите или нет? И больше не ломайте».

Второй момент относится к окончанию этой же работы. Когда я освоил ее и до некоторой степени стал технологом, он прогнал меня по всем аналитическим группам осваивать трудоемкие и достаточно рутинные методы химического анализа. В какой-то момент я взвыл: «Михаил Федорович, но я же никогда не буду аналитиком!» Он

сказал: «Правильно, Борис, когда-нибудь ты будешь начальником. Но помни, работа руководителя радиохимической бригады, а тем более лаборатории, - работа очень коллективная, особенно если это технологическая работа. И если кто-нибудь в бригаде заболел или напился, его должен заменить руководитель, и значит знать доподлинно, кто что на каждом месте должен делать. А по большому счету, если не хочешь впоследствии, чтобы подчиненные тебе лапшу на уши вешали, принося экспериментальные данные, так будь добр, знай все сам и будь готов поймать их на ошибке в любой незапланированный момент». Вот эти слова Михаила Федоровича мне глубоко врезались в память, и жизнь показала, что он был абсолютно прав.

Он был очень мудрый и честный человек. Как-то я был свидетелем его разговора с директором завода 235 (ПО «Маяк») Михаилом Васильевичем Гладышевым, которому Михаил Федорович доказывал необходимость проведения каких-то глубоко научных исследований, не имеющих прямого отношения к внедрению технологии и даже к комплексным испытаниям на заводе. Михаил Васильевич его аккуратно спросил: «Ну а мне-то это зачем? И тебе зачем?». И услышал в ответ: «Михаил Васильевич, должен я обеспечивать занятость коллектива, особенно когда они не работают у тебя? Или ты хочешь, чтобы в свободное от командировок время они пьянствовали?». Ну вот на таком уровне и было достигнуто научное понимание задачи и смычка науки с производством.

На снимке 1982 года (юбилейный год 60-летия Радиевого института) присутствует лишь часть лаборатории; народу здесь мало, остальные в командировках на радиохимических заводах. Никогда ни на одно фотографирование в связи с победой в соцсоревновании лаборатория не могла собраться в полном составе – всегда 20–30 % людей отсутствовало. Таким был стиль нашей работы, и хотя мы всерьез занимались наукой, это удавалось делать только урывками между поездками. Поэтому здесь уместно привести фамилии сотрудников, отсутствующих на юбилейной фотографии, но в разные годы с пользой работавших в лаборатории Михаила Федоровича: В. Г. Воден, В. Г. Шумков, Е. В. Комаров, Г. П. Никитина, Е. М. Михайлова, Г. А. Куманева, Е. К. Лобанова, М. Е. Обухова, В. Н. Усачев, А. И. Скобло, Н. А. Васильева, А. Б. Шкаленко, В. С. Федоров, Л. Я. Поверкова, Т. И. Савонова, Л. Б. Шпунт, А. З. Шпунт, Е. Д. Шмагина, Б. Я. Галкин, А. А. Аляпышев, Т. Н. Бабонина, В. П. Егорова, К. П. Ларина, А. Н. Лужанская, В. Н. Крылов, В. Н. Комаров, Ю. Е. Иванов, Ю. А. Копейкин, С. М. Куликов, В. М. Лякин, В. А. Старченко, Л. В. Сытник, Н. С. Тихонов, А. А. Чайхорский, А. Р. Колкер, А. А. Ахматов, Д. Н. Кухарев, А. Ю. Шадрин. Всего численность лаборатории М. Ф. Пушленкова доходила до 42 человек, а прошло через лабораторию около 70 человек.

Михаил Федорович был в прикладных вопросах очень смелым и беззаветно преданным своему делу; он считал, что работа должна делаться при всех обстоятельствах, никаких запретов быть не должно (в том числе и запретов по технике безопасности). У него самого не было нескольких фаланг, поскольку когда-то он добровольцем участвовал в изготовлении первых очень мощных радий-бериллиевых источников и пожег пальцы радием.

Нашу лабораторию неоднократно пытались закрыть в пользу лаборатории Виктора Борисовича Шевченко (ВНИИНМ). Один раз, это было в 1962 г., нам удалось рассекретить через зам. министра А. И. Чурина и опубликовать на 3-й Женевской конференции по тем временам совершенно закрытые материалы по экстракционной переработке облученного уранового топлива с использованием экстрагента ТБФ – CCl_4 [2]. Михаилу Федоровичу тогда даже удалось один раз съездить в капи-

талистическую страну. Там произошел очень забавный эпизод. Кто-то из иностранцев спросил его, как мы режем твэлы реакторов атомных станций – вдоль, как англичане, или поперек, как французы. Михаил Федорович ответил полупристойной шуткой, что мы их режем крест-накрест. Но самое смешное, что через несколько лет отечественные разработки крестообразной рубки ТВС гильотиной (в отличие от всего мира) оказались самыми эффективными. Вот даже такие шутки Михаила Федоровича (в обиходе – Михфед) были до мозга костей талантливо. Можно даже сказать, что он был более талантлив, чем сам это осознавал.



Лаборатория 72 (1982 г.)

*1 ряд (слева направо): Т. И. Ефремова, Р. Н. Киселева, М. Ф. Пушленков, Л. И. Котович, Е. С. Бобакова,
2 ряд: В. А. Игнатов, Н. Н. Щепетильников, О. Н. Шувалов, А. Л. Ясновицкая, С. Л. Титов,
3 ряд: Б. Я. Зильберман, А. Н. Тимофеев, Е. Н. Мишин, В. А. Бабаин, Ю. С. Федоров, В. В. Зименков.
4 ряд: И. В. Смирнов, В. Ф. Сапрыкин, М. Н. Макарычев-Михайлов, А. Г. Горский, А. М. Белов*

Вот таким он и был. Он до конца дней писал с орфографическими ошибками, пропускал подлежащие и сказуемые, но при этом был исключительно начитанным и эрудированным человеком, находился в курсе самых последних новинок науки. У него была богатейшая библиотека, в которой я время от времени пасся, находя там уникальные книги, которые не мог нигде найти, в частности, очень мало известные книги по истории войны.

Михаил Федорович был человеком своего времени, может быть даже в какой-то степени его знаменем или эмблемой. По существу, он был человеком науки и действия одновременно.

Михаил Федорович очень хорошо разбирался в людях, умел их использовать, поощрять и подавлять их волю, поддерживая дух коллективизма и конкуренции одновременно. Он создал огромную научную школу. Здесь представлен список лиц, защитивших под его руководством в Радиевом институте, на ГХК и в НИИАР кандидатские диссертации – всего 22 человека. Еще несколько “чужих” аспирантов защитились в лаборатории под его началом. Два человека сумели подготовить докторские диссертации в период, когда Михаил Федорович заведовал лабораторией.

**Кандидаты и доктора наук, аттестованные под началом
М. Ф. Пушленкова**

**Кандидаты наук, защитившие диссертации под руководством
М. Ф. Пушленкова**

РИ (примерно в порядке очередности)

В. Г. Шумков, О. Н. Шувалов, Б. Я. Зильберман, Г. П. Никитина, В. С. Федоров, Н. Н. Щепетильников, В. Н. Крылов, Л. Б. Шпунт, В. Н. Комаров, М. Е. Обухова, Н. С. Тихонов, В. А. Игнатов, Л. В. Сытник, В. В. Зименков, А. Р. Колкер.

ГХК

Е. И. Микерин, Г. А. Демидов, Ю. А. Ревенко, Ю. Г. Кривицкий, О. А. Боков.

НИИАР – Г. И. Кузнецов, Ф. Д. Касимов

**Другие сотрудники лаборатории М. Ф. Пушленкова,
ставшие кандидатами наук в РИ.**

В. Г. Воден, Е. В. Комаров, О. А. Голубовская, В. А. Бабаин, И. В. Смирнов, Ю. С. Федоров, А. Ю. Шадрин, М. Н. Макарычев-Михайлов

Сотрудники лаборатории М. Ф. Пушленкова, ставшие докторами наук в РИ

Е. В. Комаров, Б. Я. Зильберман, Ю. С. Федоров, А. Ю. Шадрин

Сам он начал работу над кандидатской диссертацией по химии благородных газов еще до войны у Н. Н. Семенова, потом занимался ими у Б. А. Никитина, и это газовое направление, казалось бы, совершенно не имевшее отношения к его основной деятельности, он, как хобби, поддерживал до конца с очень незаурядными результатами, в какой-то момент дошедшими даже до внедрения.

Михаил Федорович в РИАН сразу начал работать по оружейному плутониевому проекту (точнее, по экстракции плутония и урана) и ничем другим всю свою жизнь в Радиевом институте не занимался. Когда созданное им направление уже переключилось на топливо АЭС, и когда на новых задачах потребовалось сохранить им же созданный комплексный подход – эта планка для него оказалась слишком высока. К этому времени ему исполнилось уже 80 лет. В лаборатории начались шатания, и он сам не смог соответствовать тому тону, тому уровню, который задал. В 1986 году Михаил Федорович долго болел и вынужден был оставить заведование лабораторией, она перешла под мое начало, а Михаил Федорович перешел в консультанты. В связи с этим я бы хотел вспомнить два эпизода, касавшихся меня лично.

Когда зашла речь о защите моей докторской диссертации, в коридоре меня остановил Юрий Владимирович Кузнецов: «Борис Яковлевич, зачем тебе так напрягаться, ты можешь защитить диссертацию по докладу, мы все тебя знаем и поддер-

жим». Я пришел с этим к Михаилу Федоровичу: «Вот есть такое предложение, что Вы мне скажете?». Его ответ был совершенно неожиданным, и вообще, когда Михаил Федорович говорил с ходу, он говорил очень мудро и всегда правду. Если он задумывался, прежде чем ответить, то и ответ нужно было воспринимать, тоже подумав. И мне он сказал без запинки следующее: «Ты можешь поступать, как хочешь. На год, который тебе нужен, чтобы написать полную диссертацию, я тебе свободного времени не дам (как это тебе трудно ни будет). С другой стороны, год задержки ничего не изменит и тебя не спасет, но я хочу тебе сказать, что в свое время я сам защитил по докладу. Пишу я очень плохо, ты помнишь, как вы мучились, редактируя мой докторский доклад. По тем временам у меня был идеальный материал для докторской защиты, и ты знаешь, что его хватило даже на Ленинскую премию. Тем не менее, когда Виктор Михайлович настоятельно предложил мне защищать по докладу, я его послушался и такой доклад представил. И каково же было мое удивление, когда через пару лет в коридоре Министерства я шел впереди, а сзади шел Вдовенко с кем-то, и вдруг я слышу его шепот: “Посмотри, *профсоюзный* доктор идет”. Я от обиды аж поперхнулся – сам мне предложил защищать по докладу и сам же говорит такое! У тебя ситуация еще сложнее. Ты не начальник лаборатории, за тобой нет опыта партийной работы, ты должен пробиваться сам. Никогда не подводи итог и не будь в долгу перед кем-либо. Пусть они всегда будут должны тебе! Я тебе сказал, что думаю, а поступай, как знаешь». Я прислушался к совету Михаила Федоровича и убедился, что он был провидцем и был абсолютно прав, за что ему большое спасибо.

Когда мне пришлось принять лабораторию, Михаил Федорович, как я его ни уговаривал, не захотел остаться в ней консультантом. Он с частью сотрудников перешел в другую лабораторию и при этом высказал мне: «Ты разве не видишь, что работа себя исчерпала, лаборатория обречена, и ты вряд ли что-нибудь сможешь сделать в этом плане». Я ему ответил: «Знаете, Михаил Федорович, давайте вернемся к этому вопросу года через три». Через три-четыре года Михаил Федорович уже еле ходил с палочкой, встретились мы на крыльце института, и он мне говорит: «Знаешь, Борис, я был неправ». Я в ответ сказал ему: «Михаил Федорович, я Ваш ученик, и если угодно, Ваш последователь, нравится Вам это или нет, но если Вы хотите, я завтра же освобожу Вам Ваш кабинет, чтобы Вы вернулись к нам». «Нет, Борис, уже поздно – видишь, как я с палочкой хожу в институт раз в месяц за зарплатой. Мне большее уже не под силу. Как есть – так и есть. Жизнь обратно не повернешь». А это была очень честная по своему существу и яркая жизнь в науке, жизнь творческая и неповторимая!

Михаил Федорович вырос на земле и всю жизнь был предан земле, у него был такой сад, какого не было ни у кого вокруг. Он был очень хлебосольный хозяин, и в день его рождения мы всегда собирались у него дома, зачастую даже те, кто покинул лабораторию. И поэтому я хочу в заключение показать фотографию Михаила Федоровича с Лидией Михайловной в саду (этот снимок можно назвать «осень патриарха»).

Хочу особо подчеркнуть, что Михаил Федорович был исключительно надежный, верный и преданный человек. Преданный всему – земле, городу Ленинграду (он не захотел вместе с Институтом химфизики переехать в Москву), своей лаборатории, своей семье. Эту его преданность и надежность ценили во всей отрасли. Все знали, что если Пушленков взялся за дело, он никогда и никого не подведет. И нас он учил тому же самому, хотя он не щадил в этой работе ни себя, ни нас, доходя до крайностей, но, может быть, таким было время и иначе ничего нельзя было бы добиться. По крайней мере, лаборатория, которая была создана более 50 лет назад (в

июне 1954 года), в отличие от многих других лабораторий института, не только жива и сохранила свою среднюю численность (20 с лишним человек), но развивается в том же направлении, для которого она была создана, с теми же научными приоритетами и тем же научно-технологическим подходом и охватом.

Поэтому я хочу закончить свое выступление словами благодарности Михаилу Федоровичу Пушленкову. Вечная ему память!



Последняя фотография М.Ф. Пушленкова (с Л.М. Пушленковой).

Список литературы

1. Зильберман Б. Я., Романовский В. Н. Исследования по экстракции в Радиовом институте им. В.Г. Хлопина // Радиохимия, 2003, т.45, № 3, с. 193-199.
2. Pushlenkov M. F., Shumkov V. G., Zemlyanukhin V. I. et al. Extraction Processing of Irradiated Fuels Using TBP in CCl_4 // Progr. Nucl. Eng., ser.III, Proc. Chem. v. 4, Pergamon Press, London-N.-Y., 1970, p. 215-232.

Remembrance about M. F. Pushlenkov

B. Ya. Zilberman

19.09.2004 was a centenary of Prof. M. F. Pushlenkov, a Head of the Laboratory for extraction reprocessing of irradiated nuclear fuels, the Lenin Prize laureate (died 27.06.1994), who was working in KRI from 1945 up to 1991. M. F. Pushlenkov was a person of manifold gifts and made much for development of the Radium Institute and radiochemical industry. He also built a schools of thought, which proceeds scientific and applied investigations until now.

Содержание

Катион-катионное взаимодействие актиноидов в солевых расплавах. <i>Ю. А. Барбанель, Р. Б. Душин, В. В. Колин, В. П. Котлин, С. Н. Нехорошков</i>	3
Экстракция актиноидов растворами комплексонов в сверхкритическом и жидком диоксиде углерода. <i>А. Ю. Шадрин</i>	20
Полярные разбавители для жидкостной экстракции в радиохимии. <i>В. А. Бабаин</i>	44
Фракционирование долгоживущих радионуклидов экстрагентом на основе циркониевой соли дибутилфосфорной кислоты. <i>О. В. Шмидт, Б. Я. Зильберман, Ю. С. Федоров</i>	60
Исследования в области прикладной радиохимии, проведенные и инициированные академиком А.А. Гринбергом в Радиевом институте. <i>Д. Н. Быховский</i>	74
Экстракционный генератор ^{188}Re . <i>М. П. Зыков, В. Н. Романовский, А. Т. Филянин, А. Ю. Цивадзе, Д. А. Ткачук, Е. А. Колобов, В. В. Бунцев, О. А. Филянин</i>	86
Генератор радиоактивных изотопов ксенона на основе калифорния-252. <i>Ю. В. Дубасов, Н. В. Сквородкин, Е. И. Бирюков, С. А. Пахомов, Н. С. Окунев, В. Н. Селифонов, А. В. Мальшенков</i>	96
Применение метода прецизионной спектрофотометрии с внутренней стандартизацией при аттестации стандартных образцов плутония и плутонийсодержащих материалов. <i>С. А. Никитина, А. В. Степанов, М. Г. Григорьева, Т. Д. Гоголева, Ю. А. Пантелеев</i>	103
Приготовление и аттестация образцов для контроля качества анализа мазковых проб окружающей среды в сети аналитических лабораторий МАГАТЭ. <i>В. Д. Домкин, Л. С. Буляница, Т. П. Макарова, О. В. Николаева, С. А. Никитина, Ю. А. Пантелеев, И. В. Чубинский-Надеждин</i>	111
Аналитические методы определения компонентов жидких радиоактивных отходов. <i>Ю. А. Пантелеев, А. М. Александрук, С. А. Никитина, Т. П. Макарова, Е. Р. Петров, А. Б. Богородицкий, М. Г. Григорьева</i>	123
Влияние биогенного восстановления железа в почвах на миграционное поведение радионуклидов и тяжелых металлов. <i>Е. К. Легин, Ю. И. Трифонов, М. Л. Хохлов, Д. Н. Суглобов, Е. Е. Легина</i>	148
Сорбционно-барьерные свойства гранитоидов и андезито-базальтовых метавулканитов относительно америция(III) и плутония(IV). <i>Е. Б. Андерсон, Ю. М. Rogozin, Е. А. Смирнова, Р. В. Брызгалова, Н. Р. Андреева, С. И. Малимонова, С. И. Шабалев</i>	169
Изучение эффективности предварительной обработки Тс-содержащих отходов и ее влияния на выщелачивание ^{99}Tc из цементного компаунда. <i>А. С. Алой, Е. Н. Коварская, Дж. Харбор, К. Лэнгтон, В. Холшейтер</i>	191
<i>В. И. Вернадский и В. Г. Хлопин: в едином духовном поле. Е. А. Шашуков</i>	198
<i>Жизненный и творческий путь И. Е. Старика. Е. А. Шашуков</i>	207
<i>Воспоминания о М. Ф. Пушленкове. Б. Я. Зильберман</i>	211