

ISSN 0033-8311

Том 66, Номер 2

Март — Апрель 2024



# РАДИОХИМИЯ



НАУКА

— 1727 —

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 66, номер 2, 2024

Фтороглутаратоуранилаты лития, натрия и стронция – строение и некоторые свойства <i>В. Н. Серезжин, М. С. Григорьев, М. В. Сукачева, Д. В. Пушкин, Л. Б. Серезжина</i>	105
Особенности восстановления продуктов озонирования плутония(vi) в щелочных растворах различной природы <i>Д. А. Панкратов, А. Ю. Романчук, С. Н. Калмыков, В. Д. Долженко, Ю. М. Киселев</i>	115
Определение степени окисления $^{99}\text{Tc}$ , сорбированного на поверхности геологических образцов пирротина/пирита и стибнита, методом РФЭС <i>К. И. Маслаков, А. Ю. Тетерин, А. В. Сафонов, А. В. Макаров, Г. Д. Артемьев, Ю. А. Тетерин, С. В. Дворяк</i>	125
О влиянии продолжительности высокотемпературной обработки ОЯТ ВВЭР-1000 на степень отгонки продуктов деления <i>И. Н. Скриган, М. М. Металиди, Р. В. Исмаилов, С. В. Шаповалов, А. Ю. Шадрин, Д. В. Рябков, Р. А. Серебрянских</i>	136
Динамические испытания процесса выделения цезия-137 из модельных щелочных ВАО ПО «Маяк» экстрагентом на основе п-изононилкаликс[6]арена <i>А. З. Юмагуен, Е. С. Бабитова, М. В. Логунов, М. Д. Караван, П. В. Козлов, А. В. Конников, И. В. Смирнов</i>	143
Технология переработки маточно-промывного раствора от кристаллизационной очистки ОЯТ ВТГР <i>Л. И. Ткаченко, В. Л. Виданов, Е. В. Кенф, Н. Ю. Володина, Я. О. Плешаков, А. Ю. Шадрин</i>	157
Получение высокоочищенного оксида графена с помощью метода термической активации трития для использования в бета-вольтаическом элементе ядерной батареи <i>Г. А. Бадун, В. А. Буняев, М. Г. Чернышева</i>	165
Наноалмазы как носители лютеция-177 для ядерной медицины <i>А. Г. Казаков, Ю. С. Бабеня, Т. Ю. Екатова, С. Е. Винокуров, Е. Ю. Хворостинин, И. А. Ушаков, В. В. Зукау, Е. С. Стасюк, Е. А. Нестеров, В. Л. Садкин, А. С. Рогов, Б. Ф. Мясоедов</i>	171
Влияние размеров агрегатов наноалмазов в их суспензиях на эффективность сорбции изотопов $^{90}\text{Y}$ и $^{177}\text{Lu}$ для их последующего использования в ядерной медицине <i>А. Г. Казаков, Ю. С. Бабеня, Т. Ю. Екатова, С. Е. Винокуров, Е. Ю. Хворостинин, И. А. Ушаков, В. В. Зукау, Е. С. Стасюк, Е. А. Нестеров, В. Л. Садкин, А. С. Рогов, Б. Ф. Мясоедов</i>	178
Получение конъюгатов наноалмазов с изотопами скандия для использования в ядерной медицине <i>А. Г. Казаков, Т. Ю. Екатова, С. Е. Винокуров, Е. Ю. Хворостинин, И. А. Ушаков, В. В. Зукау, Е. С. Стасюк, Е. А. Нестеров, В. Л. Садкин, А. С. Рогов, Б. Ф. Мясоедов</i>	185
Диффузия элементов РАО из подземной воды и выщелатов фосфатных матриц в поровом растворе глинистых материалов <i>К. В. Мартынов, Е. В. Захарова</i>	191

# CONTENTS

Vol. 66, № 2, 2024

Lithium, sodium and strontium fluoroglutaratouranylates: structure and some properties <i>V. N. Serezhkin, M. S. Grigoriev, M. V. Sukacheva, D. V. Pushkin, L. B. Serezhkina</i>	105
Specific features of reduction of plutonium(vi) ozonation products in solutions of various nature alkalis <i>D. A. Pankratov, A. Yu. Romanchuk, S. N. Kalmykov, V. D. Dolzhenko, Yu. M. Kiselev</i>	115
XPS determination of the oxidation state of <sup>99</sup> Tc isotope absorbed on the surface of pirrhotite Fe <sub>n</sub> S <sub>n+1</sub> and stibnite Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> <i>K. I. Maslakov, A. Yu. Teterin, A. V. Safonov, A. V. Makarov, G. D. Artemiev, Yu. A. Teterin, S. V. Dvoriak</i>	125
Effect of high-temperature VVER-1000 snf processing duration on the extent of fission product removal <i>I. N. Skrigan, M. M. Metalidi, R. V. Ismailov, S. V. Shapovalov, A. Yu. Shadrin, D. V. Ryabkov, R. A. Serebryanskikh</i>	136
Dynamic tests of cesium-137 recovery from the mayak model alkaline HLW using p-isononylcalix[6]arene based extractant <i>A. Z. Yumaguen, E. S. Babitova, M. V. Logunov, M. D. Karavan, P. V. Kozlov, A. V. Konnikov, I. V. Smirnov</i>	143
Technology for reprocessing mother liquor and washing solution from crystalization purification of HTGR SNF <i>L. I. Tkachenko, V. L. Vidanov, E. V. Kenf, N. Yu. Volodina, Ya. O. Pleshakov, A. Yu. Shadrin</i>	157
Preparation of high-labeled graphene oxide by tritium thermal activation method for application in the betavoltaic cell of a nuclear battery <i>G. A. Badun, V. A. Bunyaev, M. G. Chernysheva</i>	165
Nanodiamonds as lutetium-177 carriers for nuclear medicine <i>A. G. Kazakov, J. S. Babenya, T. Y. Ekatoeva, S. E. Vinokurov, E. Y. Khvorostinin, I. A. Ushakov, V. V. Zukau, E. S. Stasyuk, E. A. Nesterov, V. L. Sadkin, A. S. Rogov, B. F. Myasoedov</i>	171
The influence of the sizes of nanodiamond aggregates in their suspensions on the efficiency of sorption of <sup>90</sup> Y and <sup>177</sup> Lu isotopes for their subsequent use In nuclear medicine <i>A. G. Kazakov, J. S. Babenya, T. Y. Ekatoeva, S. E. Vinokurov, E. Y. Khvorostinin, I. A. Ushakov, V. V. Zukau, E. S. Stasyuk, E. A. Nesterov, V. L. Sadkin, A. S. Rogov, B. F. Myasoedov</i>	178
Preparation of nanodiamond conjugates with scandium isotopes for use in nuclear medicine <i>A. G. Kazakov, T. Y. Ekatoeva, S. E. Vinokurov, E. Y. Khvorostinin, I. A. Ushakov, V. V. Zukau, E. S. Stasyuk, E. A. Nesterov, V. L. Sadkin, A. S. Rogov, B.F. Myasoedov</i>	185
Diffusion of radioactive waste elements from underground water and leachates of phosphate waste forms in pore solution of clay materials <i>K. V. Martynov, E. V. Zakharova</i>	191

УДК 548.31

## ФТОРОГЛУТАРАТОУРАНИЛАТЫ ЛИТИЯ, НАТРИЯ И СТРОНИЦЯ — СТРОЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. В. Н. СЕРЕЖКИН<sup>а, \*</sup>, М. С. ГРИГОРЬЕВ<sup>б</sup>, М. В. СУКАЧЕВА<sup>а</sup>,  
Д. В. ПУШКИН<sup>а</sup>, Л. Б. СЕРЕЖКИНА<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева,  
443011, Самара, ул. Акад. Павлова, д. 1

<sup>б</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4  
\*e-mail: serezhkin@samsu.ru

Получена 04.12.2023, после доработки 25.01.2024, принята к публикации 31.01.2024

С помощью рентгеноструктурного анализа впервые изучено строение кристаллов  $\text{Li}(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_2\text{F}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (I),  $\text{NaUO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (II) и  $\text{Sr}(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_2\text{F}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (III). Урансодержащими структурными единицами в кристаллах I являются 1D комплексы  $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]^{0.5-}$  с кристаллохимической формулой  $\text{AQ}^{0.5}\text{M}_{0.5}^2\text{M}^1$ , где  $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Q}^{0.5} = \text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{M}^2 = \text{F}^-$ ,  $\text{M}^1 = \text{H}_2\text{O}$ , а в II и III — одинаковые по составу и строению 1D комплексы  $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}]^-$  с кристаллохимической формулой  $\text{AQ}^0\text{M}^2$ . Во всех соединениях атомы U(VI) реализуют гексагонально-бипирамидальную координацию, образуя координационные полиэдры  $\text{UO}_2\text{FO}_5$  (I) или  $\text{UO}_2\text{F}_2\text{O}_4$  (II и III). Выяснено, что давно охарактеризованный фтороглутарат уранила {UJUBEG}, для которого ошибочно указан состав  $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , противоречащий принципу электронейтральности, следует рассматривать как  $(\text{H}_3\text{O})[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ .

**Ключевые слова:** комплексы уранила, глутараты, фториды, кристаллическая структура, полиэдры Вороного–Дирихле.

DOI: 10.31857/S0033831124020018

Систематический анализ структурных группировок, образованных атомами U(VI), F и O, независимо от природы, состава и строения кислородсодержащих экваториальных лигандов, был проведен только недавно [1]. Выяснилось, что в большинстве из почти 200 охарактеризованных комплексов  $\text{UO}_b\text{F}_c$  при  $b \geq 2$  и  $c \neq 0$  атомы U(VI) проявляют координационное число (КЧ) 7 и образуют координационные полиэдры (КП) в виде пентагональной бипирамиды, на главной оси которой находятся атомы кислорода практически линейного иона  $\text{UO}_2^{2+}$  с  $d(\text{U}=\text{O}) \approx 1.77 \text{ \AA}$ . При этом КЧ 8 и КП в форме гексагональной бипирамиды, которые долго считались наиболее вероятными для фторсодержащих комплексов U(VI) [2], реализуются очень редко. Так, согласно [1], известно всего три соединения такого рода, а именно:  $\text{UO}_2\text{F}_2$  {31630} [3], фтороглутарат уранила {UJUBEG} [4] и  $(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2)_6[(\text{UO}_2)_5(\text{HPO}_4)_3(\text{PO}_4)\text{F}_4]_2$  {TONDAC} [5]. В фигурных скобках здесь и далее указан числовой или буквенный код соединения соответственно в базе кристаллоструктурных данных [6] или [7].

Недавно [8] были охарактеризованы два новых соединения, содержащих комплексы  $\text{UO}_b\text{F}_c$  с КЧ 8:  $\text{Ba}_2[(\text{UO}_2)_3(\text{suc})_3\text{F}_4]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ba}[(\text{UO}_2)_2(\text{glt})_2(\text{Hgl})\text{F}]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , где *suc* и *glt* — соответственно  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$  (сукцинат-ион) и  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4^{2-}$  (глутарат-ион). Результаты

структурного исследования этих двух соединений с учетом данных для фтороглутарата {UJUBEG} [4] позволили предположить, что образованию оксофторидных комплексов с гексагонально-бипирамидальной координацией атомов U(VI) способствует наличие в составе соединений дикарбоксилат-ионов, для которых характерна квадридентатная (бис-бидентатная) координация ионов уранила, обозначаемая в соответствии с методом [9] как  $\text{Q}^{0.5}$ –44. Именно проверка указанной гипотезы явилась одной из основных целей данной работы, посвященной исследованию строения и некоторых свойств впервое полученных нами фтороглутаратуранилатов  $\text{Li}(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_2\text{F}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (I),  $\text{NaUO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (II) и  $\text{Sr}(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_2\text{F}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (III).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов для синтеза кристаллов были взяты гексагидрат нитрата уранила, глутаровая кислота, фториды лития, натрия и стронция квалификации не ниже ч.д.а.

**Синтез кристаллов I.** Водный раствор гексагидрата нитрата уранила (0.200 г, 0.398 ммоль) и глутаровой кислоты (0.210 г, 1.591 ммоль) нагревали на водяной бане до 90°C. К горячему раствору добавляли десятикратный избыток фторида лития (0.103 г,

3.980 ммоль) по отношению к нитрату уранила и тщательно перемешивали в течение 30 мин. После отделения непрореагировавшего фторида лития раствор подвергали медленному испарению на воздухе. pH раствора был равен 2. Через 5–6 дней из раствора формировались игольчатые желтые кристаллы **I**. По результатам химического анализа:

Найдено, %: U52.4.

Для  $\text{Li}(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_2\text{F}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  вычислено, %: U50.96. Выход около 65%.

**Синтез кристаллов II и III.** Твердые гексагидрат нитрата уранила (0.200 г, 0.398 ммоль), глутаровую кислоту (0.210 г, 1.591 ммоль) и фторид натрия (0.350 г, 3.980 ммоль) (мольное соотношение 1: 4: 10) перетирали. К полученной реакционной смеси добавляли 10 мл воды и нагревали при 90°C при перемешивании до полного растворения осадка. Полученный раствор имел pH, равный 3. Раствор подвергали медленному испарению на воздухе. Через 6–7 дней выделялись желтые игольчатые кристаллы **II**. По результатам химического анализа:

Найдено, %: U47.8.

Для  $\text{NaUO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  вычислено, %: U46.30. Выход около 70%.

Замена фторида натрия фторидом стронция при мольном соотношении  $\text{UO}_2^{2+} : \text{H}_8\text{C}_5\text{O}_4 : \text{SrF}_2$ , равном 2 : 3 : 1, приводила к образованию игольчатых желтых кристаллов **III**. По результатам химического анализа:

Найдено, %: U45.0.

Для  $\text{Sr}(\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  вычислено, %: U44.49. Выход около 55%.

Рентгенодифракционные эксперименты проведены на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker KAPPA APX II при 100(2) и 296(2) К. Параметры элементарных ячеек уточнены по всему массиву данных [10]. В экспериментальные интенсивности рефлексов для структур **I** и **III** внесены поправки на поглощение с использованием программы SADABS [11]. Кристалл **II** представлял собой двойник, в котором второй домен повернут относительно первого на 180° вокруг нормали к плоскости (100). Учет поглощения для этого кристалла был проведен с помощью программы TWINABS-2008/4 [12]. Так как вклад второго домена составлял ~0.25, для расшифровки и уточнения использованы рефлексы, относящиеся только к первому домену. Структуры расшифрованы с помощью программы SHELXT-2018/2 [13] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2018/3 [14]) по  $F_2$  по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов (кроме атомов O разупорядоченных молекул воды в структуре **III**). Атомы водорода глутарат-ионов размещены в геометрически вычисленных позициях с изотропными температурными факторами  $U_{\text{iso}} = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ . В структуре **I** атомы H двух молекул

воды были локализованы из разностного Фурье-синтеза и уточнены с  $U_{\text{iso}} = 1.5U_{\text{eq}}(\text{O})$ , для разупорядоченной по двум позициям молекулы воды атомы H не были найдены. Кристалл **II** маленький, двойникование ухудшает качество эксперимента. В результате атомы H объективно не локализованы. Однако в структуре имеется ряд коротких контактов O...O, которые могут быть отнесены к H-связям молекул воды. Атомы O1w и O2w имеют по два контакта с расстояниями соответственно 2.84 и 2.82 Å с атомами O3w молекул кристаллизационной воды. В свою очередь, атом O3w имеет контакт 2.82 Å с атомом O3 глутарат-иона и контакт O3w...O3w 2.76 Å, соответствующий H-связи с участием разупорядоченного атома H. В структуре **III** все молекулы воды входят в окружение атома Sr и разупорядочены, уточнение заселенностей их позиций дает КЧ, близкое к 8.

Параметры рентгеноструктурного эксперимента и окончательные значения факторов неустойчивости для кристаллов **I–III** приведены в табл. 1, характеристики основных длин связей и валентных углов КП атомов U(VI) — в табл. 2. КЧ всех атомов в структурах рассчитаны с помощью метода пересекающихся сфер [15]. Координаты атомов и величины температурных параметров депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номерами CCDC2309759, 2309760 и 2309761 для **I**, **II** и **III** соответственно.

ИК спектры записаны на ИК Фурье спектрометре ФТ-801 при комнатной температуре в области 500–4000  $\text{cm}^{-1}$ . Образцы готовили прессованием таблеток с KBr.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллы **I–III** относятся соответственно к триклинной, моноклинной и ромбической сингонии и содержат по одному кристаллографически независимому атому U(VI). В структуре **I** они находятся в общих позициях с симметрией  $C_1$ , а в **II** и **III** занимают частные позиции соответственно с точечной симметрией  $C_2$  и  $C_{2v}$ . По данным метода пересекающихся сфер [15], все атомы урана имеют КЧ 8 и образуют КП в виде гексагональных бипирамид. На главной оси этих бипирамид находятся атомы кислорода ионов  $\text{UO}_2^{2+}$ , для которых  $d(\text{U}=\text{O})$  лежат в области 1.745–1.761 Å (табл. 2). Из шести экваториальных атомов в структуре **I** один является фторид-ионом, а остальные пять — атомами кислорода. Четыре из них принадлежат двум глутарат-ионам, а пятый экваториальный атом кислорода (O7) входит в состав молекулы воды и по отношению к урану является монодентатным концевым лигандом (согласно [9], тип координации  $M^1$ ). В структурах **II** и **III** уже два атома экваториальной плоскости являются фторид-ионами, а остальные четыре представляют собой атомы кислорода двух глутарат-ионов. По отношению к атомам урана все фторид-ионы

**Таблица 1.** Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур  $\text{Li}[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_2\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (I),  $\text{Na}[(\text{UO}_2)(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (II) и  $\text{Sr}[(\text{UO}_2)(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (III)

Параметр	I	II	III
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Ромбическая
Простр. группа, $Z$	$P, 1$	$C2/m, 4$	$Immm, 2$
$a, \text{Å}$	7.8422(5)	12.038(2)	7.3031(13)
$b, \text{Å}$	8.4207(5)	17.809(3)	10.0179(16)
$c, \text{Å}$	9.2496(6)	7.3285(12)	18.076(3)
$\alpha$ , град	88.635(2)	90	90
$\beta$ , град	70.991(2)	123.669(7)	90
$\gamma$ , град	75.400(2)	90	90
$V, \text{Å}^3$	557.72(6)	1307.6(4)	1322.5(4)
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	2.782	2.612	2.687
Излучение ( $\lambda$ ; Å)	MoK $\alpha$ ; 0.71073		
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	14.589	12.499	14.319
$T$ , К	100(2)	296(2)	296(2)
Размеры кристалла, мм	$0.34 \times 0.08 \times 0.06$	$0.12 \times 0.04 \times 0.03$	$0.14 \times 0.06 \times 0.04$
Метод уточнения	Полноматричный МНК по $F^2$		
Учет поглощения	Полуэмпирический, по эквивалентам		
$T_{\min}; T_{\max}$	0.083, 0.475	0.315, 0.706	0.239, 0.598
$\theta_{\max}$ , град	29.998	27.491	27.488
Область $h, k, l$	$-11 < h < 11$ $-11 < k < 11$ $-12 < l < 12$	$-16 < h < 16$ $-24 < k < 24$ $-8 < l < 8$	$-9 < h < 9$ $-11 < k < 13$ $-23 < l < 23$
Число отражений: измеренных/независимых ( $N_1$ ), $R_{\text{int}}/c I > 1.96\sigma(I)$ ( $N_2$ )	9949/3225, 0.0268/2959	9713/1544, 0.1607/1131	11324/886, 0.1344/684
Число уточняемых параметров	168	90	62
$R_1$ по $N_2$	0.0209	0.0552	0.0426
$wR_2$ по $N_1$	0.0435	0.1171	0.0898
S	1.041	0.988	1.032
Остаточная электронная плотность (min/max), эл/Å <sup>3</sup>	-0.927/1.066	-1.782/1.804	-1.487/1.325

в I–III являются мостиковыми лигандами, которые связывают два атома урана и, согласно [9], имеют тип координации  $M^2$ . В изученных кристаллах глутарат-ионы проявляют наиболее характерный для них мостиковый квадридентатный (иначе говоря, бис-бидентатный) тип координации  $Q^{02-44}$  [9], при котором каждый анион одновременно образует четырехчленные металлоциклы с двумя атомами урана. Поэтому в структурах I–III четыре экваториальных атома кислорода каждого иона уранила принадлежат двум мостиковым глутарат-ионам. Как известно, глутарат-ионы обладают значительной конформационной гибкостью, для оценки которой можно использовать расстояние между двумя карбоксильными атомами углерода одного дианиона (далее  $d_{C-C}$ ). В трех кристаллографически разных глутарат-ионах

в структурах I–III  $d_{C-C}$  лежит в узком интервале 5.06–5.07 Å, почти совпадающим с верхней границей значений  $d_{C-C}$  (3.79–5.09 Å), известных для глутарат-ионов в соединениях уранила [16].

Экваториальные связи U–O в структурах I–III длиннее (лежат в диапазоне 2.466–2.513 Å), чем связи U–F (2.335–2.344 Å, табл. 2). Объем полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) атомов U(VI), которые имеют форму гексагональной призмы и в структуре I дуальны КП состава  $\text{UO}_2(\text{FO}_5)$ , равен 9.27 Å<sup>3</sup>. Для КП  $\text{UO}_2(\text{F}_2\text{O}_4)$  с цис-размещением атомов F в структурах II и III объем ПВД атомов урана составляет 9.04 и 9.02 Å<sup>3</sup>. Данные для I–III подтверждают, что для гетеролигандных комплексов  $\text{UO}_b\text{F}_c$  при  $b \geq 2$  и  $c \neq 0$  объем ПВД ( $V_{\text{VDP}}$ ) атомов U(VI) закономерно уменьшается с ростом параметра  $\lambda = c/(b + c)$  [1].

**Таблица 2.** Основные геометрические параметры полиэдров урана(VI) и параметры водородных связей в структурах  $\text{Li}[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_2\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (I),  $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (II) и  $\text{Sr}[(\text{UO}_2)(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}]_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (III)

Li[(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> F(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] $\cdot$ 4H <sub>2</sub> O (I)						
Связь	<i>d</i> , Å	$\Omega$ , %*		Угол	$\omega$ , град	
Гексагональные бипирамиды UO <sub>7</sub> F						
U–O1	1.761(3)	21.89		O1UO2	178.72(13)	
U–O2	1.755(3)	21.81		O3UO4	51.45(8)	
U–O3	2.494(2)	8.88		O4UO6	63.71(8)	
U–O4	2.510(2)	8.77		O5UO6	50.74(9)	
U–O5	2.477(3)	8.75		O3UO7	62.79(9)	
U–O6	2.513(3)	8.63		O5UF	65.87(7)	
U–O7	2.466(3)	9.69		O7UF	66.03(7)	
U–F	2.335(16)	11.37				
Параметры водородных связей (BC)**						
D–H $\cdots$ A	Расстояние, Å			Угол D–H $\cdots$ A, град	$\Omega$ (D–H), %	$\Omega$ (H $\cdots$ A), %
	D–H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A			
O7–H1 $\cdots$ O8	0.843	1.968	2.797	167.09	31.66	14.17
O7–H2 $\cdots$ O5	0.840	1.825	2.657	170.74	32.48	22.32
O8–H3 $\cdots$ O3	0.851	1.982	2.820	168.14	31.92	19.55
O8–H4 $\cdots$ O2	0.838	2.801	3.407	130.75	31.43	10.90
C2–H6 $\cdots$ O1	0.990	2.773	3.617	143.58	28.08	11.01
C3–H8 $\cdots$ O10	0.990	2.678	3.554	147.66	27.98	12.14
C4–H9 $\cdots$ O1	0.990	2.479	3.417	158.09	28.12	15.44
C4–H10 $\cdots$ O1	0.990	2.631	3.448	139.93	28.09	13.69
Na[UO <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> )F] $\cdot$ 4H <sub>2</sub> O (II)						
Связь	<i>d</i> , Å	$\Omega$ , %*		Угол	$\omega$ , град	
Гексагональные бипирамиды UO <sub>6</sub> F <sub>2</sub>						
U–O1 $\times$ 2	1.747(9)	21.79		O1UO1	179.9(6)	
U–O2 $\times$ 2	2.502(8)	8.39		O2UO3	51.3(2)	
U–O3 $\times$ 2	2.489(7)	9.19		O3UO3	67.6(3)	
U–F $\times$ 2	2.337(8)	10.63		O2UF	64.3(2)	
				FUF	62.1(4)	
Параметры водородных связей (BC)**						
D–H $\cdots$ A	Расстояние, Å			Угол D–H $\cdots$ A, град	$\Omega$ (D–H), %	$\Omega$ (H $\cdots$ A), %
	D–H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A			
C2–H1 $\cdots$ O1	0.970	2.581	3.440	147.64	27.98	14.08
C2–H1 $\cdots$ O3	0.970	2.895	3.713	143.64	27.98	10.10
C2–H2 $\cdots$ O1	0.970	2.840	3.636	139.91	27.99	10.41
C3–H3 $\cdots$ O6	0.970	2.959	3.804	146.26	27.87	10.32
Sr[(UO <sub>2</sub> )(C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> )F] <sub>2</sub> $\cdot$ 8H <sub>2</sub> O (III)						
Связь	<i>d</i> , Å	$\Omega$ , %*		Угол	$\omega$ , град	
Гексагональные бипирамиды UO <sub>6</sub> F <sub>2</sub>						
U–O1 $\times$ 2	1.745(10)	22.01		O1UO1	178.4(7)	
U–O2 $\times$ 2	2.477(9)	8.88		O3UO3	65.6(3)	
U–O3 $\times$ 2	2.507(8)	8.51		O2UO3 $\times$ 2	51.9(3)	
U–F $\times$ 2	2.344(4)	10.59		FUF	62.4(4)	
				O2UF $\times$ 2	64.1(3)	

Окончание таблицы 1 на стр. 111

Таблица 1 (окончание)

Li[(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> F(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·4H <sub>2</sub> O (I)						
Связь	<i>d</i> , Å	Ω, %*		Угол		ω, град
Параметры водородных связей (ВС)**						
D–H···A	Расстояние, Å			Угол D–H···A, град	Ω(D–H), %	Ω(H···A), %
	D–H	H···A	D···A			
C2–H1···O1	0.970	2.581	3.440	147.64	27.98	14.08
C2–H1···O3	0.970	2.895	3.713	143.64	27.98	10.10

\*Ω — телесный угол (выражается в процентах от 4π ср), под которым общая грань ПВД соседних атомов видна из ядра любого из них.  
 \*\*Представлены ВС с *d*(H···A) < 3 Å, углом D–H···A > 130° и Ω > 10%.

Заметим, что в работе [1] на примере семи типов комплексов UO<sub>b</sub>F<sub>c</sub> с КЧ 7 или 8 с разной величиной λ в диапазоне от 0 до ≈0.72 была выявлена линейная зависимость

$$V_{\text{VDP}} = 9.23 - 0.896\lambda \quad (1)$$

с достоверностью аппроксимации  $R^2 = 0.84$ . При этом выяснилось, что значительное отклонение от линии регрессии (1) отвечает только единственной точке для комплексов UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, без учета которой величина  $R^2$  увеличивается до 0.98. С учетом результатов работы [8] и полученных сведений для II и III к настоящему времени установлены характеристики уже восьми (а не трех, как в работе [1]) кристаллографически разных комплексов UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, для которых среднее  $V_{\text{VDP}} = 9.15 \text{ \AA}^3$ . При учете этого значения (вместо исходного  $9.21 \text{ \AA}^3$ ) обсуждаемая линейная зависимость для комплексов UO<sub>b</sub>F<sub>c</sub> приобрела вид:

$$V_{\text{VDP}} = 9.24 - 0.919\lambda \quad (2)$$

с  $R^2 = 0.90$  (рис. 1).

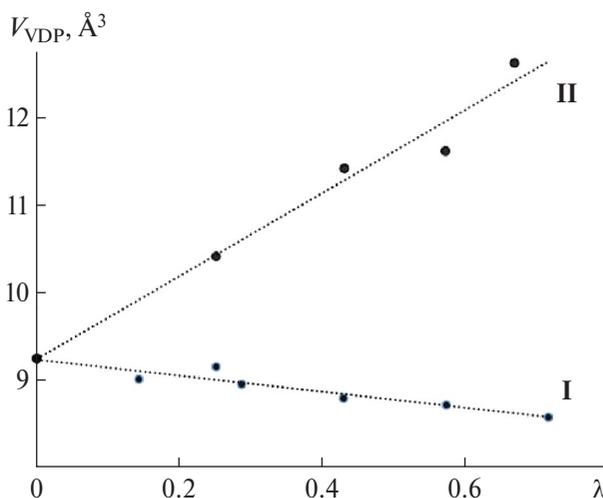


Рис. 1. Зависимость объема ПВД ( $V_{\text{VDP}}$ ) атомов U(VI) в комплексах UO<sub>b</sub>F<sub>c</sub> (I) и UO<sub>b</sub>Cl<sub>c</sub> (II) от λ, где  $\lambda = c/(b+c)$ . Линии регрессии для UO<sub>b</sub>F<sub>c</sub> отвечает уравнение (2). Для UO<sub>b</sub>Cl<sub>c</sub> использованы данные работы [17].

Уранилсодержащими группировками в изученных кристаллах I являются 1D ленты состава [UO<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>)F<sub>0.5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>0.5-</sup> с кристаллохимической формулой AQ<sup>02</sup>M<sub>0.5</sub><sup>2+</sup>M<sup>1</sup>, где A = UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Q<sup>02</sup> = C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, M<sup>2</sup> = F<sup>-</sup>, а M<sup>1</sup> = H<sub>2</sub>O (рис. 2), тогда как в структурах II и III содержатся одинаковые по составу

и строению 1D ленты состава [UO<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>)F]—с кристаллохимической формулой AQ<sup>02</sup>M<sup>2</sup> (рис. 3).

Как видно из рис. 2 и 3, оба типа лент содержат по две электронейтральных полимерных уранилглютаратных цепи [UO<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>)], которые обрамляют внешнюю границу лент. В этих цепях каждый

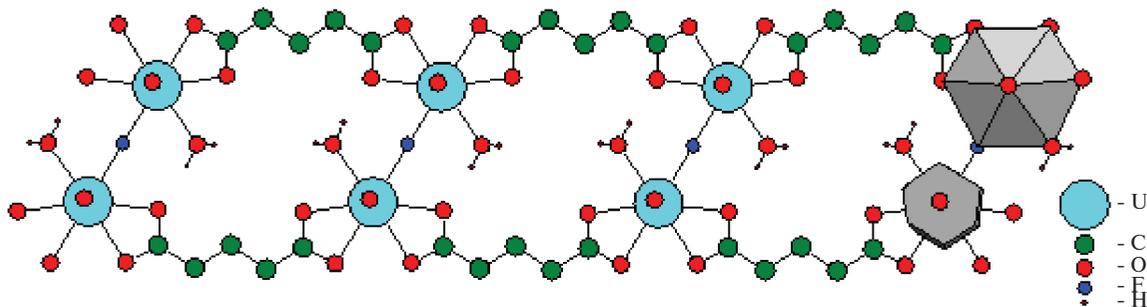


Рис. 2. Фрагмент ленты [UO<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>)F<sub>0.5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>0.5-</sup> с кристаллохимической формулой AQ<sup>02</sup>M<sub>0.5</sub><sup>2+</sup>M<sup>1</sup> в структуре I. Для упрощения рисунка указаны атомы H только молекул воды. Для атомов U на правом конце фрагмента указана проекция КП — гексагональной бипирамиды (вверху) и дуального ПВД — гексагональной призмы (внизу).

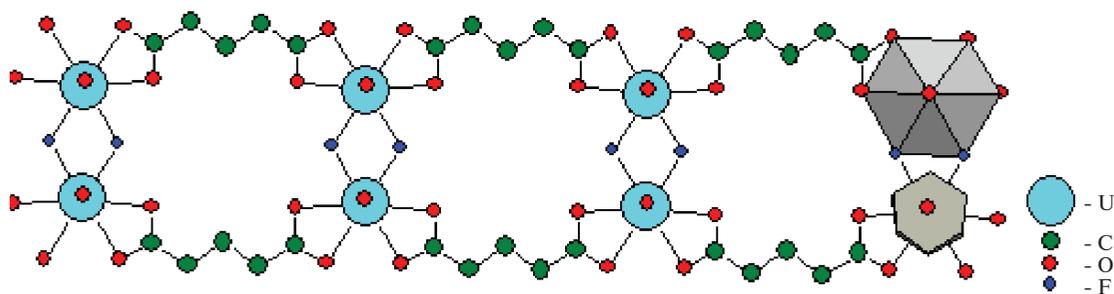


Рис. 3. Фрагмент ленты  $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}]$ —с кристаллохимической формулой  $\text{AQ}^{02}\text{M}^2$  в структуре II или III. Атомы H глутарат-ионов для упрощения рисунка исключены. Для атомов U на правом конце фрагмента указана проекция КП — гексагональной бипирамиды (вверху) и дуального ПВД — гексагональной призмы (внизу).

ион уранила координирует по две карбоксильные группы двух соседних глутарат-ионов, атомы кислорода которых сообща занимают по четыре позиции в экваториальной плоскости иона уранила. Две оставшиеся вакантные позиции (далее — □) в координационной сфере каждого иона уранила располагаются между соседними цепями, состав которых можно описать формулой  $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\square_2]$ . Если бы все позиции □ были заселены концевыми лигандами (например, молекулами воды, тип  $\text{M}^1$ ), то показанные на рис. 2 и 3 ленты распались бы на гипотетические изолированные электронейтральные цепочки состава  $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_{2/1}] = [\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Ситуация изменяется при наличии в реакционной среде мостиковых лигандов, например фторид-ионов, способных связывать сразу два атома урана (тип координации  $\text{M}^2$ ). При высокой концентрации таких лигандов в процессе комплексообразования они могут заполнить все имеющиеся позиции □. В этом случае вещество приобретает состав  $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{F}_{2/2})]^- = [\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}]^-$ , а возникшие сшитые цепи (т.е. ленты) будут иметь строение, показанное на рис. 3. Если же концентрация мостиковых лигандов  $\text{M}^2$  недостаточно высокая, то возможна ситуация, при которой они занимают только половину позиций □, а другую половину заполняют концевые лиганды  $\text{M}^1$  (например, молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ). В этом случае вещество приобретает состав  $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{F})_{1/2}(\text{H}_2\text{O})_{1/1}]^{0.5-} = [\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]^{0.5-}$ , а возникшие сшитые цепочки (т.е. ленты) будут иметь строение, показанное на рис. 2.

Имеющиеся данные позволяют считать, что выбор возможной структуры лент, указанных на рис. 2 или рис. 3, зависит не только от концентрации фторид-ионов в исходном водном растворе, но и от природы и заряда внешнесферных катионов R, способных участвовать в образовании координационных связей  $\text{R}-\text{OH}_2$  или  $\text{R}-\text{F}$  и влиять на степень заполнения позиций □ фторид-ионами. Так, при синтезе I и II исходные концентрации компонентов совпадают, хотя возникают разные структуры, тогда как в случае II и III структура и состав лент одинаковы, хотя концентрации фторид-ионов различаются. Хочется

надеяться, что влияние природы катионов R на способ заполнения позиций □ в цепях  $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\square_2]$  лигандами разной природы со временем удастся выяснить.

В структурах I—III урансодержащие ленты (рис. 2, 3) связаны в трехмерный каркас электростатическими взаимодействиями с внешнесферными катионами R ( $\text{R} = \text{Li}^+, \text{Na}^+$  или  $\text{Sr}^{2+}$ ), а также совокупностью координационных связей  $\text{R}-\text{O}(\text{F})$  и водородных связей  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ . Из-за статистического размещения некоторых атомов (Li и O в I, H и O в II и III) использовать метод молекулярных ПВД [18] для детального анализа супрамолекулярной структуры фтороглутаратуранилатов невозможно. Поэтому в табл. 2 указаны характеристики только наиболее значимых координационных и водородных связей в структурах I—III.

Таблица 3. Отнесение полос поглощения в ИК спектрах  $\text{Li}[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_2\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (I),  $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (II) и  $\text{Sr}[(\text{UO}_2)(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (III)

Волновое число, $\text{cm}^{-1}$ <sup>a</sup>			Отнесение
I	II	III	
3384 с.ш.	3424 с.ш.	3435 ср.	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
2919 сл.	2951 сл. 2917 сл.	2922 сл. 2853 сл.	$\nu(\text{CH}_2)$
1641 ср.	1631 ср.	1631 ср.	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
1532 с.	1542 с.	1536 с.	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
1458 с. 1406 ср.	1456 с. 1407 ср.	1455 с. 1405 ср.	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
1365 ср.	1360 ср.	1384 сл. 1365 сл.	$\delta(\text{CH}_2)$
1226 сл.	1224 сл.	1228 сл.	$\omega(\text{CH}_2)$
1066 сл.	1068 сл.	1064 сл.	$\nu(\text{CC})$
939 с.	934 с.	923 с.	$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$
754 ср.	755 ср. 728 ср.	756 сл.	$\delta(\text{CH}_2), \delta(\text{COO})$

<sup>a</sup>Интенсивность полос: с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, ш. — широкая.

Интересно, что уранилглутаратные ленты, обнаруженные в структурах **II** и **III** (рис. 3), присутствуют и в давно известной структуре фтороглутарата уранила {UJUBEG}, для которого как в исходной статье [4], так и в Кембриджской базе данных [7] указана формула  $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Отметим, что такой состав противоречит принципу электро-нейтральности химических соединений, поскольку имеющиеся данные указывают на присутствие в структуре кристаллов {UJUBEG} катионов уранила  $\text{UO}_2^{2+}$  и анионов  $\text{F}^-$  и  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4^{2-}$  в соотношении 1 : 1 : 1. Поскольку авторы работы [4] не определили позиции атомов H молекул воды в {UJUBEG}, на наш взгляд, одну молекулу воды в «дигидрате» следует считать ионом гидроксония. В этом случае состав вещества можно описать формулой  $(\text{H}_3\text{O})[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}]\cdot \text{H}_2\text{O}$  (**IV**), которая удовлетворяет требованию электро-нейтральности.

Дополнительный анализ показал, что периоды повторяемости ( $t$ ) вдоль оси лент  $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}]^-$  (рис. 3) в структурах **II**, **III** и **IV** практически совпадают (соответственно  $t = 10.040, 10.018$  и  $10.003 \text{ \AA}$ ) и не зависят от природы или заряда внешнесферного катиона R ( $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+}$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$ ). При этом в моноклинных **II** и **IV**, которые кристаллизуются в пространственной группе  $\text{C}2/m$ , ленты  $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}]^-$  распространяются вдоль направления [101], тогда как в ромбическом **III** они проходят вдоль [010].

Предположительное отнесение колебаний в ИК спектрах **I–III** (табл. 3) предложено с учетом литературных данных [19, 20] и согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа монокристаллов. В спектрах присутствуют группы полос, связанные с колебаниями таких функциональных группировок в составе соединений, как глутарат-ионы, ионы уранила и молекулы воды. Координация глутарат-иона атомом урана(VI) сопровождается исчезновением полосы, отвечающей неионизированной глутаровой кислоте ( $1707 \text{ см}^{-1}$  для свободной кислоты [21]), и появлением полос валентных колебаний аниона. Антисимметричные и симметричные валентные колебания глутарат-ионов проявляются в областях, отвечающих их характеристическим колебаниям (табл. 3). Высокохарактеристические антисимметричные валентные колебания уранильной группы, наблюдающиеся в узкой области  $923\text{--}939 \text{ см}^{-1}$ , не выходят за диапазон частот, характерных для линейной и симметричной уранильной группы в окружении атомов кислорода.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгеноструктурный анализ соединений был выполнен с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (номер проекта 122011300061–3).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сережкин В.Н., Пушкин Д.В., Сережкина Л.Б.* // *Радиохимия*. 2022. Т. 64. № 4. С. 359. <https://doi.org/10.31857/S0033831122040037>
2. *Chernyaev I.I.* Complex Compounds of Uranium. New York: Devy, 1966.
3. *Zachariasen W.H.* // *Acta Crystallogr.* 1948. Vol. 1. P. 277.
4. *Kim J.-Y., Norquist A.J., O'Hare D.* // *Dalton Trans.* 2003. P. 2813. <https://doi.org/10.1039/B306733P>
5. *Deifel N.P., Holman K.T., Cahill C.L.* // *Chem. Commun.* 2008. P. 6037.
6. *Inorganic Crystal Structure Database.* Gmelin-Institut für Anorganische Chemie & FIC Karlsruhe, 2022.
7. *Cambridge Structural Database System.* Cambridge Crystallographic Data Centre. 2022.
8. *Сережкин В.Н., Григорьев М.С., Сукачева М.В., Сережкина Л.Б.* // *ЖФХ*. 2023. Т. 97. № 4. С. 535. <https://doi.org/10.31857/S0044453723040283>
9. *Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Smirnova E.S., Grachova E.V., Ostrova P.V., Antipin M. Yu.* // *Acta Crystallogr., Sect. B.* 2009. Vol. 65. Part 1. P. 45. <https://doi.org/10.1107/S0108768108038846>
10. *SAINT-Plus (Version 7.68).* Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2007.
11. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2015. Vol. 48. Part 1. P. 3.
12. *Sheldrick G.M.* TWINABS. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2008.
13. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 2015. Vol. 71. № 1. P. 3.
14. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr., Sect. C.* 2015. Vol. 71 N1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
15. *Сережкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А.* // *ЖНХ*. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.
16. *Novikov S.A., Serezhkina L.B., Grigoriev M.S., Serezhkin V.N.* // *Polyhedron*. 2018. Vol. 141. P. 147. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.11.031>
17. *Сережкина Л.Б., Григорьев М.С., Розалева Е.Ф., Сережкин В.Н.* // *Радиохимия*. 2021. Т. 63. № 4. С. 337. <https://doi.org/10.31857/S0033831121040043>

18. Serezhkin V.N., Yu Lian, Savchenkov A.V. // Cryst. Growth Des. 2022. Vol. 22. P. 6717.
19. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2009. Part B. 419 p.
20. Arjunan V., Marchewka M.K., Raj Arushma, Yang Haifeng, Mohan S. // Spectrochim. Acta. Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2015. Vol. 135. P. 540.
21. Tarakeshwar P., Manogaran S. // J. Mol. Struct. (Theochem.). 1996. Vol. 362. P. 77.  
[https://doi.org/10.1016/0166-1280\(95\)04375-6](https://doi.org/10.1016/0166-1280(95)04375-6)

## LITHIUM, SODIUM AND STRONTIUM FLUOROGLUTARATOURANYLATES: STRUCTURE AND SOME PROPERTIES

© V. N. Serezhkin<sup>a, \*</sup>, M. S. Grigoriev<sup>b</sup>, M. V. Sukacheva<sup>a</sup>, D. V. Pushkin<sup>a</sup>, L. B. Serezhkina<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Samara National Research University, Samara, 443011 Russia

<sup>b</sup>Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia

\*e-mail: serezhkin@samsu.ru

Received December 4, 2023; revised January 25, 2023; accepted January 31, 2023

Using X-ray diffraction analysis, the structure of the crystals of  $\text{Li}(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_2\text{F}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (I),  $\text{NaUO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (II) and  $\text{Sr}(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_2\text{F}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (III) was studied for the first time. The uranium-containing structural units in crystals of I are 1D complexes  $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]^{0.5-}$  with the crystal chemical formula  $\text{AQ}^{02}\text{M}_{0.5}^2\text{M}^1$ , where  $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Q}^{02} = \text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{M}^2 = \text{F}^-$ ,  $\text{M}^1 = \text{H}_2\text{O}$ , and in II and III, 1D complexes of the same composition and structure  $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}]^-$  with the crystal chemical formula  $\text{AQ}^{02}\text{M}^2$ . In all compounds, the U(VI) atoms implement hexagonal-bipyramidal coordination, forming coordination polyhedra  $\text{UO}_2\text{FO}_5$  (I) and  $\text{UO}_2\text{F}_2\text{O}_4$  (II and III). It was found that the long-characterized uranyl fluoroglutarate {UJUBEG}, for which the composition  $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  was erroneously indicated, contradicting the principle of electrical neutrality, should be considered as  $(\text{H}_3\text{O})[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ .

**Keywords:** uranyl complexes, glutarates, fluorides, crystal structure, Voronoi–Dirichlet polyhedra.

УДК 546.798.226+227+228:546.726:546.214, 544.431

## ОСОБЕННОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ ОЗОНИРОВАНИЯ ПЛУТОНИЯ(VI) В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

© 2024 г. Д. А. Панкратов\*, А. Ю. Романчук, С. Н. Калмыков,  
В. Д. Долженко, Ю. М. Киселев

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

*\*e-mail: pankratov@radio.chem.msu.ru*

Получена 13.07.2023, после доработки 29.01.2024, принята к публикации 05.02.2024

Методом спектрофотометрии в видимом диапазоне излучения с применением модифицированного нелинейного метода наименьших квадратов изучены процессы разложения гидроксосоединений плутония, которые образуются в условиях озонирования в растворах МОН ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) различной концентрации. Обнаружено влияние природы щелочи на кинетику и механизмы спонтанного восстановления щелочных растворов гидроксосоединений плутония(VII). Показано, что это влияние, а также «аномалии» спектров в видимой области излучения для озонированных растворов плутония связаны с присутствием в коммерческих реагентах LiOH, NaOH и KOH марок ч.д.а, х.ч. и ос.ч. примесей соединений железа. Даже следовые количества примеси в щелочных растворах соединений плутония изменяют механизмы их восстановления посредством активного участия железа в окислительно-восстановительных процессах. Они включают окисление железа до феррата(VI) ионов  $\text{FeO}_4^{2-}$  с последующим восстановлением до  $\text{Fe}^{3+}$ . Вероятно, эти процессы протекают через стадию образования интермедиата с гидроксопроизводным плутония(VI). В результате анализа больших массивов спектральной информации выделены спектры индивидуальных компонентов, соответствующие соединениям плутония(VI, VII) и железа(VI).

**Ключевые слова:** плутоний(VII), феррат(VI), озон, щелочные растворы, высшие степени окисления.

**DOI:** 10.31857/S0033831124020026

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из факторов, определяющих многообразие химии элементов, является вариативность проявляемых ими степеней окисления [1–4]. Она задается электронным строением элементов, что является фундаментальным свойством, лежащим в основе многих законов химии и физики [5–8]. Установление предельно достижимых степеней окисления в соединениях всегда считалась одной из ключевых задач для развития химии элементов [9–14]. Однако такого рода исследования, как правило, сопровождаются существенными осложнениями на экспериментальном (специфические, часто агрессивные реагенты и среды), аппаратно-техническом (температура, давление, количество), диагностическом (доступные методы регистрации, время), аналитическом (верификация и интерпретация результатов) уровнях. Это может быть причиной ошибочных выводов. Например, ранее сообщалось о получении соединений железа в степенях окисления выше +6 [15], однако после взвешенного анализа результатов наблюдений было предложено описание спектральных данных в рамках общепринятых знаний [16]. Этот пример указывает на важность обеспечения независимого подтверждения данных любых исследований, а особенно потенциально

влияющих на фундаментальные законы естествознания. К таким исследованиям относится недавняя серия публикаций, в которых сообщается о возможности образования в щелочных растворах плутония под действием озона помимо соединений Pu(VII) также и производных Pu(VIII) [17–20]. Вопрос о существовании соединений Pu(VIII), хотя и был поставлен еще в 1960-е гг. [21, 22], но до сих пор остается актуальным [23–26]. В качестве основного метода идентификации различных ионных форм плутония, в частности высокоокисленных соединений Pu(V–VII) [27], как правило, применяется метод спектрофотометрии. В кислых плутонийсодержащих растворах это легко реализуется, так как их спектры содержат характеристичные узкие полосы поглощения, отвечающие различным ионным формам плутония [27, 28]. Однако в щелочных средах спектры Pu(VI) и Pu(VII) характеризуются очень широкими полосами поглощения [28, 29], которые содержат множество сателлитов, в заметной мере накладывающихся друг на друга [30, 31]. Кроме того, в растворах могут сосуществовать комплексы плутония в одной и той же степени окисления, но с различным координационным окружением [32]. Все это усложняет разложение спектров на парциальные компоненты, отнесение их к конкретным ионным формам

плутония и, как итог, интерпретацию результатов эксперимента. Поиск в таких сложных с точки зрения спектроскопии системах дополнительных полос поглощения, которые могли бы относиться к производным плутония в экстремально высоких степенях окисления, очевидно, должен требовать аккуратной интерпретации экспериментальных спектральных данных [33–35]. Таким образом, становится актуальной проблема выделения парциальных спектров различных соединений плутония, которые могут существовать в щелочных средах, что позволит судить о действительном составе плутонийсодержащих растворов и протекающих в них превращениях.

Для решения этой проблемы в данной работе предлагается использовать методику, аналогичную ранее опробованной при исследовании равновесных процессов в растворах комплексонов родия(III) —  $[\text{Rh}(\text{ЭДТА})(\text{H}_2\text{O})]^- \leftrightarrow [\text{Rh}(\text{ЭДТА})]^-$  [36]. Для этого следует получить массивы спектральных данных для спонтанно восстанавливающихся соединений плутония в высших состояниях окисления, которые, как указано в монографии [21], образуются в щелочных растворах различной природы в условиях озонирования и далее, очевидно, восстанавливаются. Выделение спектральных компонентов, соответствующих индивидуальным формам соединений, проводится с использованием модифицированной методики нелинейного метода наименьших квадратов (нМНК) [37]. Этот метод позволяет выделять парциальные спектры из спектров в видимой области излучения для растворов, содержащих все ионные формы соединений в различных соотношениях, при наличии образца индивидуального спектра хотя бы одного компонента. При этом информация о природе и свойствах других компонентов может отсутствовать. Очевидно, что изучаемая система спонтанно разлагающихся соединений плутония вполне удовлетворяет указанным условиям.

В настоящей работе с применением методики нМНК исследованы озонированные щелочные растворы плутония с целью установления закономерностей восстановления соединений плутония в высших степенях окисления и определения роли природы щелочи в этих процессах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для решения поставленной задачи мы подробно изучили серии спектров растворов соединений плутония в высших степенях окисления спонтанно восстанавливающихся водой (гидроксид-ионами), которые получали посредством озонирования щелочных растворов Pu(VI). Согласно данным литературы [21, 38], подобные превращения протекают с образованием в качестве продуктов реакции также гидроксокомплексов Pu(VI).

Для получения исходного раствора Pu(VI) азотнокислый раствор плутония ( $^{239}\text{Pu}$  98.1,  $^{238}\text{Pu}$  1.9% по

активности) упаривали с концентрированной хлорной кислотой при нагревании в течение нескольких часов. Полноту окисления плутония до Pu(VI) контролировали методом спектрофотометрии по полосам поглощения соединений плутония в кислых средах: Pu(VI) —  $\lambda = 830$  и  $623$  нм, Pu(V) —  $\lambda = 569$  нм, Pu(IV) —  $\lambda = 470$  и  $653$  нм [39]. После полного окисления к почти сухому остатку Pu(VI) добавляли предварительно приготовленный раствор щелочи нужной концентрации. Изучали растворы плутония с концентрациями  $3 \times 10^{-5}$ – $5 \times 10^{-3}$  М. В отдельных экспериментах в эти растворы вносили дополнительно aliquоту раствора нитрата железа(III).

Растворы гидроксидов натрия и калия (марок ч.д.а., х.ч. и ос.ч.) различных концентраций (в интервале 1–7 М) получали растворением соответствующих навесок в тридистиллированной воде. Также растворы NaOH готовили из коммерчески доступного 50%-ного раствора гидроксида натрия (марка ос.ч.). В случае гидроксида лития сначала готовили его насыщенный раствор, который отделяли от осадка карбоната лития центрифугированием. Концентрацию щелочных растворов контролировали по плотности. Рассмотрение более концентрированных растворов щелочей было признано неоправданным, так как это усложняет решение поставленной задачи: соединения Pu(VII) при этом гораздо более стабильны [31] и их разложение длится несколько суток, из-за чего становятся значимыми процессы радиолиза [40, 41].

Изучаемые растворы обрабатывали кислородно-озоновой смесью (стеклянный барботер, концентрация озона до 100 мг/л) в течение 100 и более минут при комнатной температуре. По окончании озонирования растворы в случае необходимости отделяли от осадка центрифугированием (требовалось в тех случаях, когда в растворы дополнительно вводили соединения железа) и переносили в герметично закрытые полиэтиленовой крышкой пластиковые спектрофотометрические кюветы ( $l = 1$  см). В экспериментах, не требовавших операции центрифугирования, время между окончанием озонирования и началом записи спектров не превышало 1 мин.

Спектры поглощения растворов регистрировали на спектрофотометре марки UV-1800 производства фирмы Shimadzu (Япония) в интервале длин волн 400–1000 нм с интервалом между сканированиями от 3.5 до 60 мин (раствор сравнения — тридистиллированная вода).

Изотопный состав растворов определяли методом  $\alpha$ -спектрометрии с использованием спектрометрической системы с полупроводниковым ион-имплантированным кремниевым детектором (Ametek, США). Измерение радиоактивности проводили методом ЖСС (TriCarb 2700TR, Canberra Packard Ind., США).

Содержание железа в применяемых в работе реактивах гидроксидов щелочных металлов определяли

методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с помощью оптико-эмиссионного спектрометра Agilent 5100 ICP-OES (Agilent Technologies, США). Для этого из реактивов готовили 30–50%-ные растворы с использованием дегазированной тридистиллированной воды. Погрешность измерения содержания железа в щелочи не превышала 24%.

#### Методика обработки спектров поглощения

Любая серия спектров поглощения для растворов, содержащих несколько индивидуальных реагентов в различных соотношениях (например, полученных по мере спонтанных превращений в растворе одних реагентов в другие) и поглощающих в заданном интервале длин волн, может быть описана суммой конечного числа спектров с различной их долей для каждого из компонентов смеси:

$$Y_{i,j} = \sum_{k=1}^N \delta_{j,k} F_{i,k},$$

где  $Y_{i,j}$  — величина поглощения в  $i$ -й точке  $j$ -го спектра,  $k$  — порядковый номер индивидуального компонента,  $\delta_{j,k}$  — доля  $k$ -го компонента в  $j$ -м спектре,  $F_{i,k}$  — величина поглощения в  $i$ -й точке спектра  $k$ -го компонента.

В работе спектры чистых компонент  $F_{i,k}$  и их содержание в каждом из спектров  $\delta_{j,k}$  находили оптимизацией функционала

$$\Delta = \sum_{i,j} \left( Y_{i,j} - \sum_{k=1}^N \delta_{j,k} F_{i,k} \right)^2.$$

Реализация нМНК в данном виде не требует больших вычислительных затрат, поскольку для всех частных производных существует аналитический вид, а большинство их равно нулю.

Метод не требует включения дополнительной информации о химических превращениях в исследуемой системе, однако при этом имеет ряд ограничений.

1. При использовании метода предполагается соблюдение закона Бугера–Ламберта–Бера для всех компонентов смеси и во всем исследуемом интервале длин волн и концентраций.

2. Единственное решение существует только для двухкомпонентной системы. Для большего числа компонентов в смеси может быть найден только локальный минимум для данного начального приближения.

3. Спектры разных компонент могут быть получены с точностью до коэффициента пропорциональности, и в общем случае процессы  $\mathbf{A} = \mathbf{B}$  и  $\mathbf{A} = 2\mathbf{B}$  неразличимы. При наличии дополнительной информации о химической взаимосвязи между компонентами и их концентрациях возможно получение коэффициентов экстинкции.

Отметим, что из серии спектров, содержащих  $N$  равновесных компонентов, т.е. для всех спектров, в которых соблюдается условие  $\sum_{k=1}^N \delta_{j,k} = 1$ , невоз-

можно выделить спектры индивидуальных компонентов, если нет спектра хотя бы одного из них. В простейшем случае при наличии только двух компонентов, находящихся в равновесии ( $\mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{B}$ ), если в серии спектров содержание компонента  $\mathbf{A}$  изменяется от  $x_1$  до  $(1 - x_2)$ , то содержание компонента  $\mathbf{B}$  изменяется от  $(1 - x_1)$  до  $x_2$ . Любой спектр серии может быть представлен в виде линейной комбинации:  $F_A \delta + F_B(1 - \delta)$ , где  $\delta$  — доля компонента  $\mathbf{A}$ , а  $F_A$  и  $F_B$  — спектры компонентов с точностью до постоянного множителя. Тот же спектр можно получить и линейной комбинацией «крайних» спектров:

$$[F_A x_1 + F_B(1 - x_1)] \varepsilon + [F_A(1 - x_2) + F_B x_2](1 - \varepsilon),$$

где  $\varepsilon$  и  $(1 - \varepsilon)$  — доли «крайних» спектров,  $\varepsilon = (\delta + x_2 - 1)/(x_1 + x_2 - 1)$ .

Эти же соображения можно обобщить на  $N$ -компонентов, находящихся в равновесии.

4. Если спектры серии описываются уравнением:

$$Y_{i,j} = \sum_{k=1}^N \delta_{j,k} F_{i,k} + fon_i,$$

где  $fon_i$  — спектр неизменяемого компонента раствора, то  $fon_i$  может быть внесен под знак суммирования:

$$Y_{i,j} = \sum_{k=1}^N \delta_{j,k} (F_{i,k} + fon_i),$$

и в результате оптимизации будут найдены не  $F_{i,k}$ , а  $(F_{i,k} + fon_i)$ , причем без дополнительной информации выделить  $fon_i$  из полученных спектров невозможно.

5. При использовании данной методики существует проблема выбора числа компонентов. В литературе описаны математические критерии [42], позволяющие оценить число компонентов с применением статистического подхода. Эти критерии неплохо работают для малого числа компонентов, но при увеличении их числа критерии дают различные результаты, что требует привлечения дополнительной информации о системе. Кроме того, релеевское и томсоновское рассеяние света на взвешенных частицах также являются независимыми компонентами, если их вклад в серии спектров изменяется.

Таким образом, рассматриваемый подход может быть использован с учетом указанных ограничений. Полученный результат требует дополнительной проверки, например с применением независимого метода определения содержания различных компонентов системы (аналогично [33]).

### Анализ серий спектров

При обработке серий спектров возникает ряд осложнений при определении числа компонентов, выборе нулевого приближения и оптимизации  $\Delta$ . При наличии в системе только двух компонентов эти проблемы отсутствуют, так как в этом случае существует единственный минимум суммы квадратов отклонений:

$$\Delta = \sum (Y_{i,j} - F_{i,1}\delta_{j,1} - F_{i,2}\delta_{j,2})^2,$$

где  $Y_{i,j}$  — величина поглощения в  $i$ -й точке  $j$ -го спектра,  $F_{i,k}$  — поглощение  $k$ -го компонента в  $i$ -й точке,  $\delta_{j,k}$  — доля  $k$ -го компонента в  $j$ -м спектре. В других случаях требуется выработка критерия выбора оптимального числа компонентов системы. В настоящей работе для определения числа компонентов использовали индикаторную функцию SD(IND) [37, 42], полученную из анализа сингулярных чисел.

Для выбора нулевого приближения использовали модифицированный метод главных компонент, в котором на каждой итерации оптимизировали значение суммы  $\sum_{i,j} \rho_{i,j}$ , где

$$\rho_{i,j} = \begin{cases} (d_{i,j,n} - F_{n,i}\delta_{n,j})^2, & d_{i,j,n} - F_{n,i}\delta_{n,j} > 0 \\ \lambda(d_{i,j,n} - F_{n,i}\delta_{n,j})^2, & d_{i,j,n} - F_{n,i}\delta_{n,j} < 0 \end{cases}$$

здесь  $n$  — номер итерации,  $d_{i,j,n}$  — невязка предыдущей итерации метода главных компонент ( $d_{i,j,1} = y_{i,j}$ ),  $\lambda$  — положительное число больше 1 (при  $\lambda = 1$  метод вырождается в стандартный метод главных компонент). Параметр  $\lambda$  подбирали таким образом, чтобы сумма квадратов невязок последнего компонента была минимальной. Используя в качестве нулевого приближения полученные величины поглощений компонентов, оптимизировали сумму квадратов отклонений  $\sum_{i,j} (Y_{i,j} - \sum_k F_{n,i}\delta_{n,j})^2$  методом Ньютона—Рафсона.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Было проведено более 20 серий экспериментов по изучению методом спектрофотометрии спонтанного разложения озонированных щелочных растворов соединений плутония различных концентраций. При этом варьировали как природу щелочного реагента (LiOH, NaOH, KOH), так и их концентрации (от 1 до 15 М). Исходные спектры поглощения растворов, полученные сразу же после озонирования, соответствуют данным литературы для соединений Pu(VII), существующих в щелочных средах [43], либо интерпретируются как суперпозиция спектров соединений Pu(VII) и Pu(VIII) [17]. Далее по мере разложения окисленных соединений плутония оптическая плотность растворов уменьшается, причем финальный спектр приближается к виду, характерному для комплексов Pu(VI) [44]. Однако динамика

изменения спектров для растворов щелочей различной природы и происхождения оказалась различной.

Так, на рис. 1 представлена типичная серия спектров поглощения в видимом диапазоне излучения для спонтанно разлагающихся озонированных растворов соединений плутония в растворах NaOH или KOH. Из рисунка видно, что скорость разложения высокоокисленных соединений плутония не постоянна, и можно выделить четыре этапа превращения изученных систем. Так, сразу после прекращения барботирования озона оптическая плотность раствора во времени значительно изменяется. Затем (в данном примере через ~20 мин) изменение спектров внезапно замедляется, но через некоторое время наблюдается резкое ускорение процесса разложения, сопровождаемое падением оптической плотности раствора, особенно в интервале 450–650 нм. После «второго» резкого уменьшения оптической плотности наблюдается период очень медленного ее уменьшения вплоть до формирования соединений Pu(VI) [31, 45]. При этом на спектрах полоса поглощения при 870 нм не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии в растворе полимерных форм Pu(VI). Это позволяет считать, что Pu(VI) находится в растворе только в форме гидрокомплексов  $[\text{PuO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$  [31, 44].

Описанные эффекты наблюдали только для растворов соединений плутония в NaOH или KOH независимо от концентрации плутония или щелочи. Отметим, что для указанных особенностей разложения озонированных растворов плутония не выявлено какой-либо зависимости от условий синтеза или съемки спектров (температура, время озонирования, общий объем растворов и т.п.). В то же время в экспериментах с LiOH описанные явления не наблюдали, а оптическая плотность в них убывает относительно равномерно (рис. 2).

Все серии спектров поглощения самопроизвольно разлагающихся озонированных щелочных растворов соединений плутония при различных условиях (природа и концентрация щелочи, концентрация плутония, содержание примесей железа, времени озонирования и т.п.) проанализированы с помощью нМНК. Типичные результаты математической обработки на примере серии спектров разложения озонированных растворов соединений плутония в 5 М NaOH представлены на рис. 3. Показаны спектры индивидуальных компонент (рис. 3, а) и изменение их содержания во времени (рис. 3, б). При этом содержание каждой компоненты нормировано на 1.

Для растворов, приготовленных с использованием NaOH или KOH, с помощью нМНК надежно установлено наличие в спектрах минимум трех компонентов. Два из них безусловно относятся к комплексам плутония(VI) и (VII) [21, 29, 31, 43, 44]. Третий компонент, судя по характерному спектру, с большой вероятностью относится к иону феррата(VI) —  $\text{FeO}_4^{2-}$  [46]. Кроме того, при

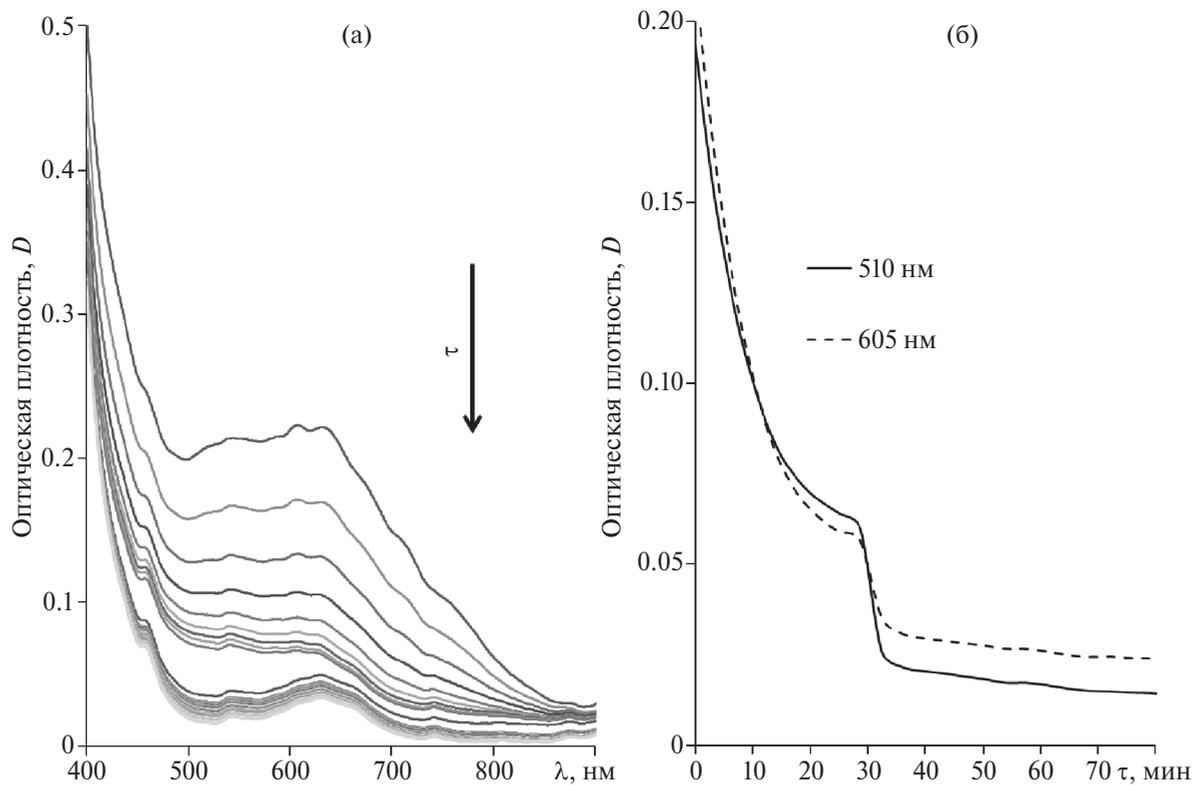


Рис. 1. Изменения спектров поглощения для спонтанно восстанавливающихся после озонирования гидроксокомплексов плутония (при  $C_{Pu} = 1.5 \times 10^{-3}$  М) в растворе 5 М NaOH, записанные с интервалом 3.6 мин (а), и оптической плотности растворов при 510 и 605 нм (б) во времени.

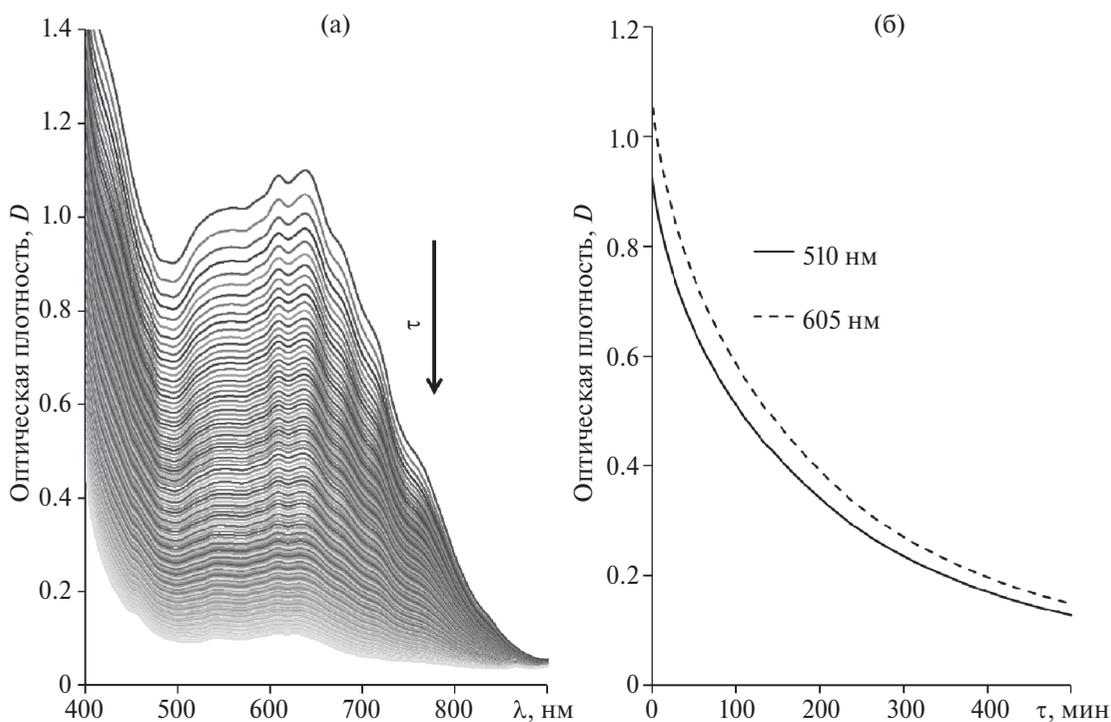
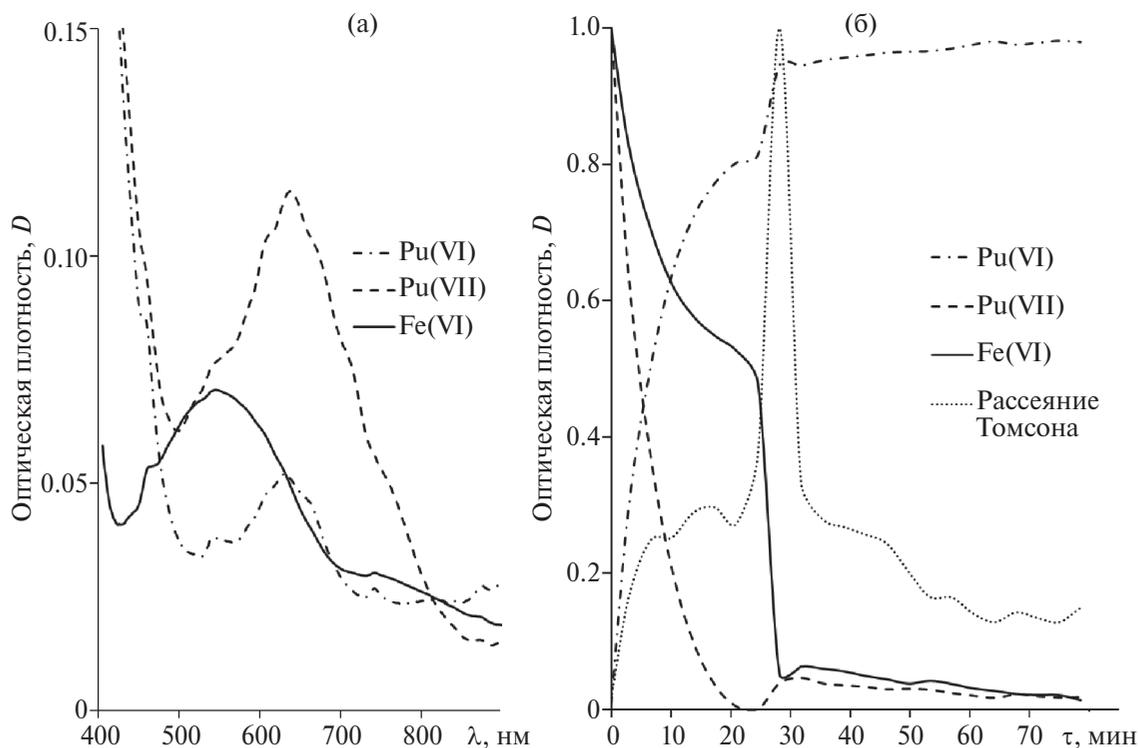


Рис. 2. Изменения спектров поглощения для спонтанно восстанавливающихся после озонирования гидроксокомплексов плутония (при  $C_{Pu} = 2.4 \times 10^{-3}$  М) в растворе 2 М LiOH, записанные с интервалом ~4 мин (а), и оптической плотности растворов при 510 и 605 нм (б) во времени.



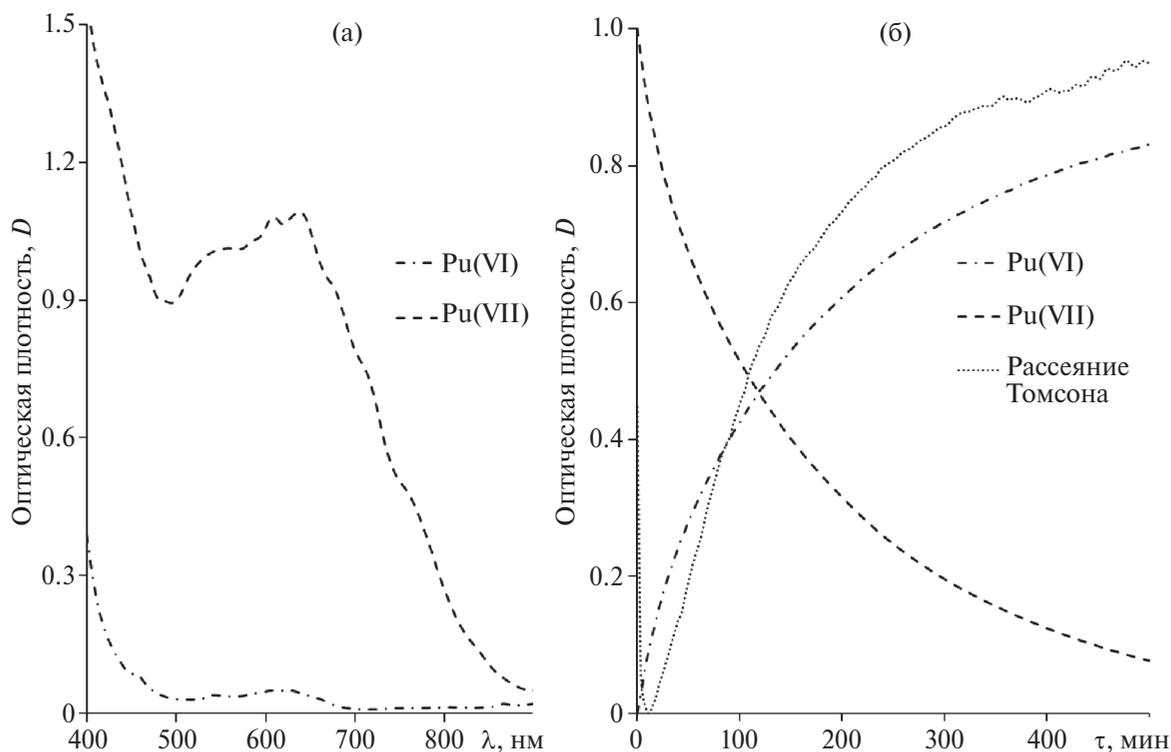
**Рис. 3.** Результаты математического разложения серии спектров поглощения для спонтанно восстанавливающихся после озонирования растворов гидроксокомплексов плутония в NaOH ( $C_{\text{Pu}} = 1.5 \times 10^{-3}$  M,  $C_{\text{NaOH}} = 5$  M) на спектры индивидуальных компонентов (а) и изменение содержания компонентов во времени (б).

математическом разложении спектров учитывалось рассеяние на взвешенных частицах (томсоновское рассеяние), что обусловлено выделением в процессе разложения газа (кислорода) и образованием зелей, что также фиксировалось визуально. Необходимости учета рэлеевского рассеяния света в данном примере (и примере ниже) не возникало.

Очевидно, что резкое изменение интенсивности поглощения в спектрах обусловлено именно присутствием в щелочных растворах феррат(VI)-ионов и их быстрым восстановлением. Специально поставленными экспериментами было показано, что источниками железа в растворах являются коммерческие реагенты гидроксидов щелочных металлов. Так, содержание железа в реактивах КОН составило 2.6 и 4.0 ppm (марки х.ч. и ч.д.а. соответственно), а в реактивах NaOH — 1.8 и 5.1 ppm (кристаллический реактив ос.ч. и раствор ос.ч. соответственно). Таким образом, в коммерчески доступных препаратах NaOH и КОН даже высокой чистоты содержатся примеси железа, достаточные для проявления указанного эффекта. Очевидно, что под действием озона практически бесцветные при таких низких концентрациях гидроксокомплексы железа(III) окисляются до ионов феррата(VI) [46, 47], которые в конце концов вновь восстанавливаются до производных железа(III). При этом найденное содержание железа в применяемых препаратах гидроксидов щелочных

металлов согласуется с фиксируемой в экспериментах методом спектрофотометрии концентрацией феррат-ионов ( $\epsilon_{510} = 1150 \pm 25$  л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$  [48]).

Очевидно, что окислительно-восстановительные реакции с участием соединений железа протекают параллельно и одновременно с таковыми для соединений плутония. Более того, они явно оказывают влияние друг на друга. Так, на начальном этапе концентрации Pu(VII) и Fe(VI) быстро уменьшаются (рис. 3) при возрастании содержания Pu(VI). Далее изменение концентраций Fe(VI) и Pu(VI) замедляется на некоторый индукционный период, после чего наблюдается резкое падение содержания Fe(VI) с выделением кислорода и резким возрастанием концентрации Pu(VI) с незначительным ростом содержания Pu(VII) (рис. 3). Видно, что резкие изменения концентраций ионов железа и плутония коррелируют между собой (рис. 3). При этом замедление изменений концентраций соединений Pu(VI) и Fe(VI) при продолжающемся снижении концентрации Pu(VII) может свидетельствовать об образовании интермедиата со спектром поглощения, близким к «ферратному». По мере восстановления Pu(VII), поддерживающего потенциал системы на уровне Fe(VI), происходит накопление интермедиата. Возможно, что после снижения концентрации Pu(VII) ниже критической интермедиат Fe(VI)–Pu(VI) быстро разлагается с выделением



**Рис. 4.** Результаты математического разложения серии спектров поглощения для спонтанно восстанавливающихся после озонирования растворов гидроксокомплексов плутония в LiOH ( $C_{Pu} = 2.4 \times 10^{-3}$  М,  $CLiOH = 2$  М) на спектры индивидуальных компонентов (а) и изменение содержания компонентов во времени (б).

в раствор Pu(VI) и частичным его окислением до Pu(VII). Дальнейшее монотонное восстановление Pu(VII) сопровождается монотонным возрастанием концентрации Pu(VI). Подобные результаты были получены практически для всех наблюдаемых серий растворов NaOH и KOH, отличаясь только длительностью каждого из четырех этапов разложения озонированных растворов. Экспериментально установить характер влияния концентрации плутония, железа и щелочи на длительность каждого из этапов разложения в настоящей работе не удалось.

Описанные выше явления немонотонного изменения концентраций соединений плутония в различных состояниях окисления в растворах гидроксида лития не наблюдались. Также в этих сериях не было зафиксировано наличия видимых количеств феррат-ионов. Действительно, разложение растворов Pu(VII) в гидроксиде лития протекает медленнее и без особенностей, как это видно из данных рис. 2 и рис. 4, б. При этом удается выделить индивидуальные компоненты, относящиеся только к соединениям Pu(VI) и Pu(VII). В этом случае томсоновская компонента также присутствует, но сам процесс рассеяния во времени наблюдается без экстремумов на всем временном интервале, кроме начального периода, где выделяются растворившиеся в процессе озонирования газы. Повторим, что компонента, которую в аналогичных растворах NaOH и KOH мы

относим к феррату(VI), в экспериментах с LiOH не наблюдалась. В свою очередь, это позволило получить для растворов с LiOH, по-видимому, более полный спектр индивидуального компонента, относящегося к соединению Pu(VII) (на рис. 3, а и рис. 4, а соответствующие подспектры различаются). Очевидно, что в растворах NaOH и KOH вследствие наложения близко расположенных широких полос поглощения ионов феррата и Pu(VII) из подспектра соединения плутония при выделении индивидуальных компонентов соответствующая полоса поглощения вычиталась, формально завышая содержание феррат-ионов в растворе из-за одновременного присутствия Pu(VII).

Таким образом, в серии экспериментов показано, что кинетика и механизмы спонтанного разложения щелочных озонированных растворов плутония зависят прежде всего не от природы щелочного катиона, а от содержащихся в гидроксидах щелочных металлов примесей гидроксокомплексов Fe(III). Отметим, что наличие ионов  $FeO_4^{2-}$  вполне уверенно фиксируется спектрально в плутонийсодержащих растворах NaOH (или KOH) разной концентрации. При этом замечено, что при повышении чистоты применяемых исходных реагентов гидроксидов щелочных металлов (кроме лития, гидроксид которого, очевидно, в соответствии с технологией получения не содержит заметных количеств примесей

железа) интенсивность полос поглощения ионов  $\text{FeO}_4^{2-}$  в спектрах понижается, но отчетливо фиксируется даже в случае  $\text{NaOH}$  марки ос.ч. Ранее при изучении свойств супероксокомплексов платины(IV) [49, 50] или иридия [51], образующихся в аналогичных условиях, наличия ионов железа замечено не было, хотя совместное окисление гидроксо соединений платины(IV) и железа(III) озоном в щелочных средах изучалось отдельно [52]. Возможно, это связано со значительно большим относительным содержанием соединений  $5d$ -элементов в растворах. Заметим, что в изученных системах, по данным как химического анализа, так и математического разложения спектров, концентрации железа и плутония вполне сопоставимы.

Интересно, что многочасовое озонирование исходных растворов щелочи не приводит к образованию и фиксации осязательных количеств феррат(VI)-ионов [46, 47]. Кроме того, добавляя в растворы щелочей следовые количества плутония —  $C_{\text{Pu}} \sim 10^{-5}$  М, мы также не смогли зафиксировать образования феррат(VI)-ионов. В связи с этим можно полагать, что минорные количества соединений железа(III) окисляются только в присутствии значительных количеств плутония и этот эффект не является каталитическим.

К сожалению, сделать более определенные выводы о механизме «участия феррата» не представляется возможным из-за ряда методических осложнений. Действительно, (1) в условиях эксперимента регистрируется только одно интенсивно окрашенное соединение железа (феррат-ион), так как ион  $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$  в исследуемом интервале длин волн поглощает слабо. (2) Полосы поглощения для соединений  $\text{Pu}(\text{VII})$  и  $\text{Fe}(\text{VI})$  накладываются, маскируя друг друга, при этом (3) они сосуществуют в растворе. (4) Растворы щелочей высокой концентрации имеют собственное поглощение в исследуемой области («крыло» от интенсивной полосы поглощения в УФ области спектра), причем в рассматриваемой системе оно является фоновым, т.е. не может быть учтено при разложении на индивидуальные компоненты. Оказалось, что (5) продукты разложения по своей природе отличаются от исходного комплекса плутония (VI), кроме того, (6) разложение протекает в течение суток, за это время накапливаются продукты радиолиза и коллоидные частицы. (7) Разложение  $\text{FeO}_4^{2-}$  и соединений плутония с высших степеней окисления сопровождается выделением газа, в частности при резком увеличении скорости разложения  $\text{FeO}_4^{2-}$  наблюдается помутнение раствора (томсоновское рассеяние).

Отметим, что, хотя в работе были выделены спектры индивидуальных компонентов, отнесенные к соединениям  $\text{Pu}(\text{VI})$ ,  $\text{Pu}(\text{VII})$  и  $\text{Fe}(\text{VI})$ , мы не можем с уверенностью утверждать, что в рассматриваемой серии спектров соотношение интенсивностей разных частей спектров строго воспроизводится, так

как математическая задача плохо обусловлена. Тем не менее сама методика рекомендуется нами для применения при интерпретации спектров поглощения для растворов сложных систем, в том числе содержащих актиниды [53].

Таким образом, с помощью модифицированного нМНК проанализированы массивы спектральных данных для спонтанно разлагающихся озонированных щелочных растворов плутония. Показано, что природа щелочи оказывает драматическое влияние на механизмы спонтанного восстановления растворов соединений плутония в высших степенях окисления. Установлено, что в основе этих наблюдений лежат не свойства щелочного катиона, а содержащиеся в щелочах примеси соединений железа. Доказано, что железо, содержащееся в коммерчески доступных  $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$ , в присутствии сопоставимых количеств плутония при озонировании окисляется до  $\text{FeO}_4^{2-}$  и является полноценным агентом, изменяющим механизмы разложения соединений плутония в высших степенях окисления. Игнорирование этого факта может являться причиной ошибочной интерпретации аналогичных экспериментальных данных. Не исключено, что незначительные примеси ионов других переходных металлов в щелочах также могут оказывать заметное влияние на механизмы и кинетику как рассмотренных, так и других окислительно-восстановительных процессов, в том числе и с участием ионов актинидов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотруднику ГЕОХИ РАН М.В. Никонову за предоставленные образцы гидроксидов щелочных металлов и конструктивную критику результатов настоящей работы.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственной темы МГУ им. М.В. Ломоносова № 122030200324-1: «Решение задач ядерной энергетики и безопасности окружающей среды, а также диагностика материалов с использованием ионизирующих излучений».

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chan W.T K., Wong W.-T. // *Polyhedron*. 2013. Vol. 52. P. 43.
2. Johnson D.A., Nelson P.G. // *Found. Chem*. 2018. Vol. 20. P. 15.
3. Ma Sh., Zhao L., Li Sh., Ga T., Peng F. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2023. Vol. 25. P. 6726.

4. Kiselev Yu.M. // *Russ. Chem. Rev.* 2009. Vol. 78. P. 1.
5. Pyykkö P. // EPJ Web of Conf. 2016. Vol. 131. AN.01001.
6. Umemoto K., Saito S. // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1996. Vol. 65. P. 3175.
7. Meek T.L., Allen L.C. // *Chem. Phys. Lett.* 2002. Vol. 362. N 5–6. P. 362.
8. Cao C., Vernon R.E., Schwarz W.H.E., Li J. // *Front. Chem.* 2021. Vol. 8. P. 813.
9. Mamykin A.V., Masyagutova G.A., Ostakhov S.S., Khursan S.L. // *J. Solid State Chem.* 2020. Vol. 290. Article 121554.
10. Graham L., Graudejus O., Jha N.K., Bartlett N. // *Coord. Chem. Rev.* 2000. Vol. 197. N 1. P. 321.
11. Selig H., Claassen H.H., Chernick C.L., Malm J.G., Huston J.L. // *Science.* 1964. Vol. 143. P. 1322.
12. Wang G., Zhou M., Goettel J.T., Schrobilgen G.G., Su J., Li J., Schlöder T., Riedel S. // *Nature.* 2014. Vol. 514. P. 475.
13. Düllmann Ch.E., Bröchle W., Dressler R., Eberhardt K., Eichler B., Eichler R. et al. // *Nature.* 2002. Vol. 418. P. 859.
14. Chen W., Shimada S., Tanaka M. // *Science.* 2002. Vol. 295. P. 308.
15. Dedushenko S.K., Kholodkovskaya L.N., Perfiliev Yu.D., Kiselev Yu.M., Saprykyn A.A., Katozin P.N., Lemesheva D.G. // *J. Alloys Comp.* 1997. Vol. 262–263. P. 78.
16. Pankratov D.A. // *Inorg. Mater.* 2014. Vol. 50. P. 82.
17. Nikonov M.V., Myasoedov B.F. // *Radiochemistry.* 2010. Vol. 52. P. 17.
18. Никонов М.В., Гоголев А.В., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф. // *Радиохимия.* 2004. Т. 46. № 4. С. 312.
19. Tananaev I.G., Nikonov M.V., Myasoedov B.F., Clark D.L. // *J. Alloys Comp.* 2007. Vol. 444. P. 668.
20. Nikonov M.V., Myasoedov B.F. // *Radiochemistry.* 2014. Vol. 56. P. 227.
21. Крот Н.Н., Гельман А.Д., Мефодьева М.П., Шилов В.П., Перетрухин В.Ф., Спицын В.И. Семивалентное состояние нептуния, плутония, америция / Под ред. В.С. Колтунова. М.: Наука, 1977. 149 с.
22. Крот Н.Н., Гельман А.Д., Захарова Ф.А., Перетрухин В.Ф., Пикаев А.К. // *Радиохимия.* 1972. Т. 14. № 3. С. 890.
23. Tsushima S. // *J. Phys. Chem. B.* 2008. Vol. 112. N 41. P. 13059.
24. Huang W., Xu W.-H., Schwarz W.H.E., Li J. // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55. N9. P. 4616.
25. Lu J.-B., Jiang X.-L., Wang J.-Q., Hu H.-Sh., Schwarz W.H.E., Li J. // *J. Comp. Chem.* 2023. Vol. 44. N 3. P. 190.
26. Kovács A. // *Struct. Chem.* 2020. Vol. 31. N 4. P. 1247.
27. Милюкова М.С., Гусев Н.И., Сентюрин И.Г., Склярченко И.С. Аналитическая химия плутония. М.: Наука. 1965. 455 с.
28. Varlashkin P.G. PhD Thesis. Knoxville: Univ. of Tennessee, 1985. 120 p.
29. Nitshe H., Roberts R., Becraft K., Prussin T., Keeney D., Carpenter S.A., Hobart D.E. Report LA-13017-MS, UC-802. US Department of Energy, 1995.
30. Sinkov S.I. Report PNNL-16844, WTP-RPT-165. US Department of Energy, 2007.
31. Peretrukhin V.F., Shilov V.P., Pikaev A.K. Contract DE-ACOS-87RL10930, WHC-EP-0817, UC-601. US Department of Energy, 1995.
32. Тананаев И.Г., Розов С.П., Миронов В.С. // *Радиохимия.* 1992. Т. 34. № 3. С. 88.
33. Antonio M.R., Williams C.W., Sullivan J.A., Skanthakumar S., Hu Y.J., Soderholm L. // *Inorg. Chem.* 2012. Vol. 51. N 9. P. 5274.
34. Shilov V.P., Gogolev A.V., Fedosseev A.M., Ershov B.G. // *Russ. Chem. Bull.* 2016. Vol. 65. P. 2351.
35. Fedosseev A.M., Bessonov A.A., Shilov V.P. // *Radiochim. Acta.* 2022. Vol. 110. N 12. P. 955.
36. Долженко В.Д., Беззубов С.И., Киселев Ю.М. // *ЖАХ.* 2012. Т. 67. № 2. С. 176.
37. Shashilov V.A., Lednev I.K. // *Chem. Rev.* 2010. Vol. 110. P. 5692.
38. Мефодьева М.П., Крот Н.Н. Соединения трансурановых элементов. М.: Наука, 1987. 302 с.
39. *The chemistry of the Actinide and Transactinide Elements* / Eds L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger, J.J. Katz. Dordrecht: Springer, 2011. 4th ed. 4514 p.
40. Пикаев А.К., Шилов В.П., Гоголев А.В. // *Успехи химии.* 1997. Т. 66. № 9. С. 845.
41. Pikaev A.K., Gogolev A.V., Shilov V.P. // *Radiat. Phys. Chem.* 1999. Vol. 56. P. 483.
42. Elbergali A., Nygren J., Kubista M. // *Anal. Chim. Acta.* 1999. Vol. 379. P. 143.
43. Clark D.L., Hecker S.S., Jarvinen G.D., Neu M.P. Plutonium // *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements* / Eds. L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger. Springer, 2006. P. 813.
44. Reilly S.D., Neu M.P. // *Inorg. Chem.* 2006. Vol. 45. P. 1839.
45. Тананаев И.Г. // *Радиохимия.* 1989. Т. 31. № 1. С. 46.
46. Perfiliev Yu.D., Benko E.M., Pankratov D.A., Sharma V.K., Dedushenko S.K. // *Inorg. Chim. Acta.* 2007. Vol. 360. N 8. P. 2789.
47. Шилов В.П., Гоголев А.В. // *ЖОХ.* 2010. Т. 80. № 5. С. 725.
48. Sharma V.K., Mácová Z., Bouzek K., Millero F.J. // *J. Chem. Eng. Data.* 2010. Vol. 55. N 12. P. 5594.
49. Киселев Ю.М., Панкратов Д.А., Езерская Н.А., Киселева И.Н., Шундрин Л.А., Попович М.П. // *ЖНХ.* 1994. Т. 39. № 8. С. 1340.

50. Киселев Ю.М., Панкратов Д.А., Шундрин Л.А., Киселева И.Н. // ЖХХ. 1996. Т. 41. № 12. С. 2069.
51. Pankratov D.A., Kiselev Yu.M., Komozin P.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. Vol. 56. N 11. P. 1794.
52. Pankratov D.A., Kiselev Y.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. Vol. 54. N 9. P. 1451.
53. Shilov V.P., Ershov B.G. // Radiochemistry. 2020. Vol. 62. P. 433.

## SPECIFIC FEATURES OF REDUCTION OF PLUTONIUM(VI) OZONATION PRODUCTS IN SOLUTIONS OF VARIOUS NATURE ALKALIS

D. A. Pankratov\*, A. Yu. Romanchuk, S. N. Kalmykov, V. D. Dolzhenko, Yu. M. Kiselev

*Department of Chemistry, Moscow State University, Leninskie gory 1, str. 3, Moscow, 119991 Russia*

*\*e-mail: pankratov@radio.chem.msu.ru*

Received July 13, 2023; revised January 29, 2024; accepted February 5, 2024

The decomposition processes of plutonium hydroxo compounds formed under ozonation conditions in MOH (M = Li, Na, K) solutions of various concentrations were studied by UV–Vis spectroscopy using a modified nonlinear least squares method. The influence of the nature of alkali on the kinetics and mechanisms of spontaneous reduction of alkaline solutions of hydroxo compounds of plutonium(VII) was discovered. This influence and the “anomalies” in the UV–Vis spectra for ozonized plutonium solutions are associated with the presence in the systems of iron compounds in the form of impurities in commercially available LiOH, NaOH and KOH (analytically pure, chemically pure, and ultrapure grade). Even trace amounts of impurities in alkaline solutions of plutonium compounds change the mechanisms of their reduction through the active participation of iron in redox processes. They include the oxidation of iron to ferrate(VI) ions  $\text{FeO}_4^{2-}$ , followed by reduction to  $\text{Fe}^{3+}$ , probably through the stage of formation of an intermediate with a hydroxo derivative of plutonium(VI). As a result of the analysis of large arrays of spectral data, the spectra of individual components corresponding to compounds of plutonium(VI, VII) and iron (VI) were isolated.

**Keywords:** plutonium(VII), ferrate(VI), ozone, alkaline solutions, higher oxidation states.

УДК539.183.3:546.718

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ $^{99}\text{Tc}$ , СОРБИРОВАННОГО НА ПОВЕРХНОСТИ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ ПИРРОТИНА/ПИРИТА И СТИБНИТА, МЕТОДОМ РФЭС

© 2024 г. К. И. Маслаков<sup>а, б</sup>, А. Ю. Тетерин<sup>б, \*</sup>, А. В. Сафонов<sup>в</sup>, А. В. Макаров<sup>в</sup>, Г. Д. Артемьев<sup>в</sup>, Ю. А. Тетерин<sup>а, б</sup>, С. В. Дворяк<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1

<sup>б</sup>НИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

<sup>в</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 117342, Москва, ул. Обручева, д. 40, стр. 1

\*e-mail: antonxray@yandex.ru

Получена 06.10.2023, после доработки 24.01.2024, принята к публикации 29.01.2024

Проведена оценка иммобилизации пертехнетата пирротином/пиритом  $\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$  (I) и стибнитом  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (II) из дистиллированной воды в аэробных условиях. Коэффициенты распределения составляли 185 и 223  $\text{см}^3/\text{г}$  соответственно. Методом РФЭС изучено химическое состояние  $^{99}\text{Tc}$  на геологических образцах и установлено, что на поверхности стибнита присутствует  $\text{Tc(IV)}$ , а на поверхности пирротина/пирита, кроме  $\text{Tc(IV)}$ , обнаружена примесь (13%)  $\text{Tc(VII)}$ . При этом достоверных свидетельств, подтверждающих наличие сульфидных технециевых фаз, не обнаружено. Таким образом, основной причиной иммобилизации пертехнетата на пирротине и стибните является его восстановление сурьмой и железом, а не образование сульфидов технеция, как предполагалось ранее.

**Ключевые слова:** технеций, сорбция, пирротин/пирит  $\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$  и стибнит  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , метод РФЭС.

DOI: 10.31857/S0033831124020039

### ВВЕДЕНИЕ

Изотоп технеция  $^{99}\text{Tc}$  с периодом полураспада 213 тыс. лет, образующийся в атомных реакторах, имеет низкую сорбционную способность и высокую подвижность в аэробных условиях, является одним из наиболее экологически опасных радионуклидов [1–4]. В связи с этим возникают проблемы с захоронением радиоактивных отходов, содержащих технеций [5–7]. Поэтому необходимо создание новых материалов, обеспечивающих надежную и долговременную локализацию технеция в системе инженерных барьеров [5, 7–9]. В качестве модификаторов для инженерных барьеров (бентонитовых, цементных и др.) перспективными являются угли, органические добавки, а также различные природные железо- и серосодержащие материалы и различные виды железосодержащих шлаков [7, 10–17], способные иммобилизовать технеций как за счет включения в минеральный каркас [18–20], так и за счет восстановления до малорастворимой формы  $\text{TcO}_2$  [21]. Большое внимание также уделяется сульфидно-железистым минералам, способным восстанавливать пертехнетат, а также включать его в сульфидные фазы в виде малорастворимого сульфида технеция [21–32]. В работах [23, 30–32] отмечено, что перспективным для прочной фиксации технеция является пирротин. Пирротин предлагали

добавлять к цементным компаундам [23] и другим типам матриц [24] для иммобилизации технеция. Также сульфидными минералами, перспективными для иммобилизации технеция, являются стибнит ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) и другие минералы, содержащие сурьму [30, 33]. Вероятно, высокие коэффициенты распределения, полученные авторами, можно объяснить восстановлением пертехнетата или его включением в сульфидные фазы. Механизм образования сульфидных технециевых фаз подробно описан в работе [26], где был предложен восстановительный механизм образования полисульфидных (тримерных) комплексов технеция (VI), связанных через  $\text{S}^0$ , в отличие от предложенных ранее сульфидных форм  $\text{Tc(VII)}$  в виде  $\text{Tc}_2\text{S}_7$ .

Таким образом, пирротин и стибнит широко распространены в природе и могут быть перспективными для иммобилизации технеция за счет наличия в них восстановленной серы, железа и других примесей. Поэтому целью данной работы являлась оценка степени окисления технеция при взаимодействии с этими минералами методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Метод РФЭС ранее успешно использовался при определении степени окисления технеция и железа на природных минеральных фазах [1, 5, 34–37].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

## Материалы

В работе использованы геологические образцы стибнита (Кочкарское месторождение, Челябинская область) и смеси пирротина/пиррита (Мурманская область, Печенгский район) из коллекции ИФХЭ РАН.

В дополнительных материалах приведены порошковые дифрактограммы исследуемых образцов. Рентгенограммы фазового анализа образцов удовлетворительно согласуется с данными из базы данных ICDD — PDF2 database, которые были использованы для расшифровки дифрактограмм. Фазовый состав образцов приведен в табл. 1.

**Таблица 1.** Минеральный состав образцов, по данным рентгенофазового анализа

Образец	Минерал	Доля, %
Пирротин/пиррит	Пирротин 4M Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub>	54
	Пиррит	22
	Кварц	24
Стибнит	Кварц	20
	Стибнит	80

В исследуемых природных образцах, помимо основных фаз, были обнаружены сопутствующие минералы, такие как кварц (до 24%) и пирит (до 22%) у пирротина и до 20% кварца у стибнита.

## Сорбционные эксперименты

Сорбционные эксперименты проводили в полипропиленовых флаконах из дистиллированной воды с исходной концентрацией пертехнетата калия (KTcO<sub>4</sub>)  $4 \times 10^{-6}$  моль/л, время контакта фаз составило 28 сут. К навескам исследуемых образцов массой 0.5 г приливали по 20 мл рабочего раствора, содержащего <sup>99</sup>Tc (Т : Ж = 1 : 40). Условия проведения экспериментов: температура 293 ± 2 К, атмосферное давление и среда воздуха. Для определения удельной активности раствора по истечении заданного времени контакта жидкую фазу декантировали центрифугированием при 5000 об/мин в течение 10 мин. Измерение концентрации технеция проводили с использованием жидкостно-сцинтилляционного спектрометра Tri-Carb-3180 TR/SL (Perkin Elmer, США) в сцинтилляционной жидкости Optiphase Hisafe 3 (Perkin Elmer, США) в соотношении сцинтиллятор: аликвота = 10 : 1.

По полученным данным рассчитывали значения степени сорбции (*S*) и коэффициента межфазового распределения (*K<sub>d</sub>*) по формулам:

$$S = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%,$$

где *C<sub>0</sub>* и *C* — соответственно начальная и конечная удельная активность радионуклида в растворе, Бк/мл;

$$K_d = \frac{N}{C} = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot \frac{V}{m},$$

где *N* — количество радионуклида в образце, Бк/г; *V* — объем жидкой фазы, мл; *m* — масса образца, г.

## Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

**Приготовление образцов для РФЭС.** Образцы I (пирротин/пирит Fe<sub>n</sub>S<sub>n+1</sub> + Tc) и II (стибнит Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + Tc) были получены при контакте 10 мл водной фазы, содержащей пертехнетат калия с удельной активностью по Tc  $5 \times 10^5$  Бк/л, в течение месяца в аэробных условиях с порошкообразными сульфидными минералами фракции 0.16–1 мм.

После контакта фаз образцы декантировали центрифугированием при 5000 г в течение 5 мин до полного разделения фаз и сушили при комнатной температуре. После этого сухие образцы наносили в виде тонкодисперсного порошка, впрессованного в индий на подложке из стали диаметром 1 см, для анализа РФЭС.

Спектры РФЭС были получены на спектрометре Kratos Axis Ultra DLD (Kratos Analytical Ltd., Великобритания) с AlK<sub>α</sub> (1486.6 эВ) монохроматизированным рентгеновским излучением в вакууме  $5 \times 10^{-7}$  Па при комнатной температуре и с низкоэнергетической пушкой для компенсации зарядки образца. Область анализа поверхности образцов составляла около  $300 \times 700$  мкм<sup>2</sup>. Разрешение спектрометра, измеренное как ширина на полувысоте линии Au 4f<sub>7/2</sub>-электронов, равно 0.7 эВ. Энергии связи электронов приведены в шкале, в которой величина энергии связи C1s-электронов диффузионного слоя на поверхности образцов равна E<sub>b</sub>(C1s) = 285.0 эВ. Погрешность при измерении величин энергий связи и ширины линий электронов равна ±0.1 эВ, а при измерении относительных интенсивностей — ±10%. Величины ширины линий на их полувысоте Γ (эВ) приведены по отношению к величине Γ(C1s) = 1.3 эВ. Спектральный фон, обусловленный упруго рассеянными электронами, для спектров РФЭС вычитали по методу Ширли [38]. Деление спектров на отдельные компоненты выполняли с использованием стандартной программы SPRO-3/0, описание которой приведено в работе [39].

Элементный количественный анализ поверхности (толщиной ~3–5 нм [40]) проводили с использованием соотношения:

$$n_i/n_j = (I_i/I_j)(\sigma_j/\sigma_i)[(h\nu - E_{b2})/(h\nu - E_{b1})]^{1/2}, \quad (1)$$

где *n<sub>i</sub>/n<sub>j</sub>* — относительная концентрация изучаемых атомов, *I<sub>i</sub>/I<sub>j</sub>* — относительная интенсивность (площадь) линий электронов основных оболочек этих атомов, *σ<sub>j</sub>/σ<sub>i</sub>* — отношение сечений фотоэффекта

электронов  $i$  и  $j$  оболочек атомов. Для сечений фотоэффекта использовались значения  $\sigma$  (кбарн) [41]: 13.60 (C1s), 40.00 (O 1s), 86.90 (Tc 3p<sub>3/2</sub>), 44.20 (Tc 3p<sub>1/2</sub>), 87.30 (Tc 3d<sub>5/2</sub>), 60.30 (Tc 3d<sub>3/2</sub>), 13.20 (Tc 4p<sub>3/2</sub>), 6.82 (Tc 4p<sub>1/2</sub>), 221.80 (Fe 2p), 376.00 (Sb 3d), 22.71 (S2p).

#### Рентгенофазовый анализ (XRD)

Образцы анализировали на порошковом рентгеновском дифрактометре Panalytical Aeris (Malvern, Великобритания, <https://www.malvernpanalytical.com/en>) порошкового рентгеновского дифрактометра с CuK $\alpha$  анодом при 40 кВ и 15 мА в Центре коллективного пользования Института физической химии и электрохимии РАН. Для проведения рентгенофазового анализа после высушивания образцы измельчали в корундовой ступке до состояния порошка. Съемку проводили в диапазоне углов 2 $\theta$  от 2° до 65° с шагом 0.002° и щелью 1/4 рад. Полученные результаты интерпретировали с помощью программы HighScore Plus <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/category/software/x-ray-diffraction-software/highscore-with-plus-option> с использованием базы данных PDF2 (<https://www.icdd.com/pdf-2/>). Общее количество фаз оценивали по методу Ритвельда.

#### Рентгенофлуоресцентный анализ

Для оценки содержания железа в образцах применялся вакуумный рентгенофлуоресцентный спектрометр последовательного действия AxiosAdvanced

(PANalytical, Нидерланды, с дисперсией по длине волны). Количественный анализ проводили с использованием программного обеспечения SuperQANalytical. При калибровке спектрометра использовали государственные стандартные образцы химического состава силикатных и карбонатных горных пород.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Оценка сорбции технеция

Оценка сорбции пертехнетата пирротином/пиритом и стибнитом из дистиллированной воды показала, что оба материала способны извлекать технеций из раствора в окислительных условиях. Коэффициенты распределения технеция на материалах составили 185 и 223 см<sup>3</sup>/г соответственно. При этом степень сорбции на 28-е сутки для пирротина/пирита составила 91%, для стибнита — 95%.

### Описание спектров РФЭС пирротина/пирита и стибнита с технецием

Методом РФЭС в интервале энергий связи от 0 до 1250 эВ были изучены два образца минералов пирротина/пирита (I) и стибнита (II), на поверхности которых был адсорбирован технеций. На основании интенсивностей линий с учетом формулы (1) был

**Таблица 2.** Степень окисления  $N(\text{Tc}^{N+})$ , энергии связи электронов ( $E_b^a$ , эВ) и ширины линий ( $\Gamma^b$ , эВ)

Образец	$N(\text{Tc}^{N+})$	Tc 3d <sub>5/2</sub>	Tc 3p <sub>3/2</sub>	Fe 2p <sub>3/2</sub>	Sb 3d <sub>5/2</sub>	S2p <sub>3/2</sub>	O 1s
I	+4 [2.8] <sup>c</sup> +7 [6.7]	256.7(2.0) 259.7(2.0)	430.2(3.0) 433.2(3.0)	711.3(4.5) 8 sat <sub>1</sub> 18 sat <sub>2</sub>		162.7(2.7) 168.5(3.3)	530.2(1.9) 531.4(1.9) 532.5(1.9)
II	+4 [3.0]	256.8(2.0)	430.4(3.0)		529.4(1.3) 531.0(1.6)	162.0(1.1)	531.2(1.8)
Tc <sub>мет.</sub> <sup>b</sup>	0 [0.1]	254.6(1.0)	428.3(2.7)				
Tc(IV) <sup>г</sup>	+4 [2.8]	256.7					
TcO <sub>2</sub> <sup>г</sup>	+4 [3.2]	257.0					
KTcO <sub>4</sub> <sup>b</sup>	+7 [6.7]	259.7(1.8)	433.1(3.5)				
Na <sub>2</sub> S <sup>д</sup>						162.0	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>д</sup>						168.9	532.3
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> <sup>д</sup>					529.9		
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>д</sup>					530.7		

<sup>a</sup>Энергии связи [1, 42] приведены относительно  $E_b(\text{C1s}) = 285.0$  эВ, насыщенных углеводородов.

<sup>b</sup>Величины  $\Gamma$ (эВ) приведены в круглых скобках.

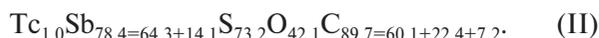
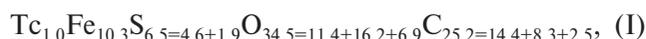
<sup>c</sup>Данные [1].

<sup>г</sup>Средняя величина для Tc(IV) 256.7 эВ [1] и 256.8 эВ [5].

<sup>д</sup>Данные [43].

<sup>e</sup>Величины степени окисления, найденные на основе выражения (3).

определен состав поверхности изученных образцов (I, II) относительно одного атома технеция:



В этих выражениях члены суммы отражают число атомов с возрастанием степени их окисления. Энергии связи остовных электронов и ширины их линий приведены в табл. 2.

В обзорном спектре РФЭС образца I наблюдались линии железа, серы, технеция, углерода, кислорода, индия подложки и отсутствовали интенсивные линии никеля (рис. 1).

В высокоэнергетической части спектра наблюдалась структура, связанная с электронами C *KLL*, O *KLL* и Fe *LMM* Оже-спектров углерода, кислорода и железа. В низкоэнергетической части спектра наблюдался дублет In *3d*-электронов индия подложки. Аналогичный спектр был получен и для образца II ( $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{Tc}$ ), в котором вместо железа наблюдались интенсивные линии сурьмы (табл. 2). Линии подложки из индия наблюдались при: 17.9(1.8) (In *4d*), 440.3(1.6) (In *3d*<sub>5/2</sub>) и 447.9(1.6) эВ (In *3d*<sub>3/2</sub>). Это связано с тем, что из-за относительно крупных частиц минералов при их прессовании в индиевую подложку между гранулами выдавливался на поверхность индий. Интенсивность линий электронов технеция позволяет сделать надежное заключение о его химической форме на поверхности образца I. Отметим,

что из-за низкой концентрации технеция на поверхности образца II в его обзорном спектре наблюдались менее интенсивные линии технеция.

**Спектры валентных электронов.** В спектре низкоэнергетической области образца I наблюдались линии электронов валентных МО от 0 до ~50 эВ (рис. 2). В диапазоне энергий от 0 до ~10 эВ наблюдалась структура спектра электронов внешних валентных МО (ВМО), а в диапазоне от ~15 до ~50 эВ — электронов внутренних валентных МО (ВВМО). Интенсивность внешней валентной полосы в значительной степени обусловлена Fe *3d*-электронами, а также Tc *4d*-электронами. Можно оценить вклад Tc *4d*-электронов в интенсивность полосы ВМО. Поскольку валентная электронная конфигурация атома технеция  $\text{Tc}4s^24p^64d^55s^26S_{3/4}$ , то с учетом сечений фотоэффекта [41] можно найти, что вклад Tc *4d*<sup>5</sup>*5s*<sup>2</sup>-электронов в интенсивность полосы электронов ВМО вдвое меньше вклада (площади) в интенсивность спектра Tc *4p*-электронов (рис. 2).

Максимумы при 10.9 и 13.7 эВ связаны с присутствием на поверхности карбонатных ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) групп. Спектр O *2s*-электронов имеет сложную структуру и наблюдался при ~23 эВ. Величины энергий связи O *2s*-электронов, равные 21.9, 23.4 и 25.2 эВ и соответствующие энергиям 530.2, 531.4 и 532.5 эВ O *1s*-электронов, найдены в приближении, что разность энергий связи O *1s*- и O *2s*-электронов в атоме равна 508.3 эВ (см. 8-й столбец в табл. 2). При 41.7 и 44.2 эВ наблюдались максимумы размытого

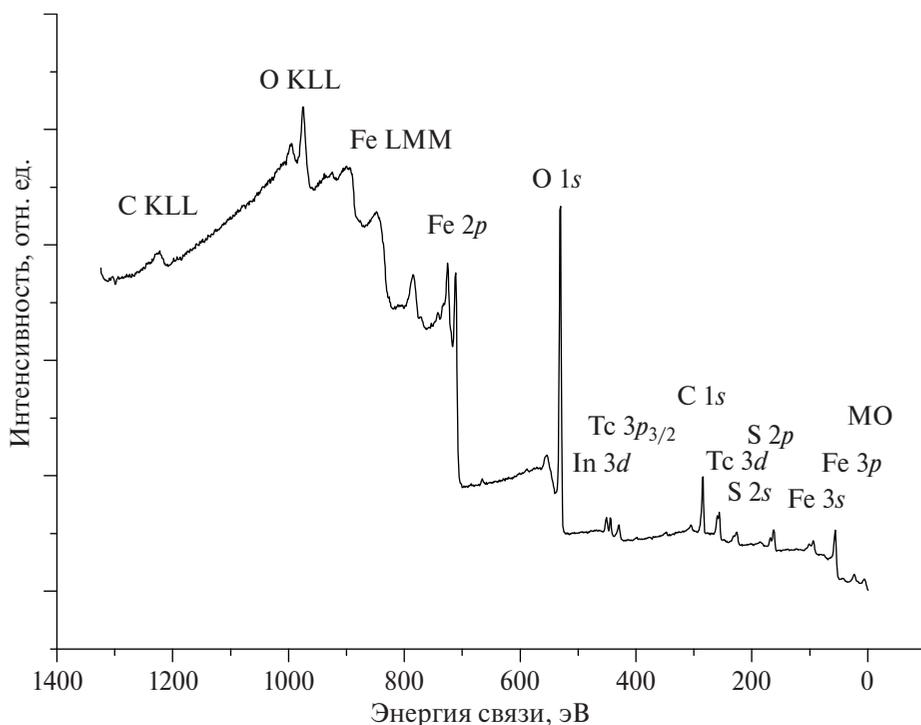


Рис. 1. Обзорный спектр РФЭС образца I.

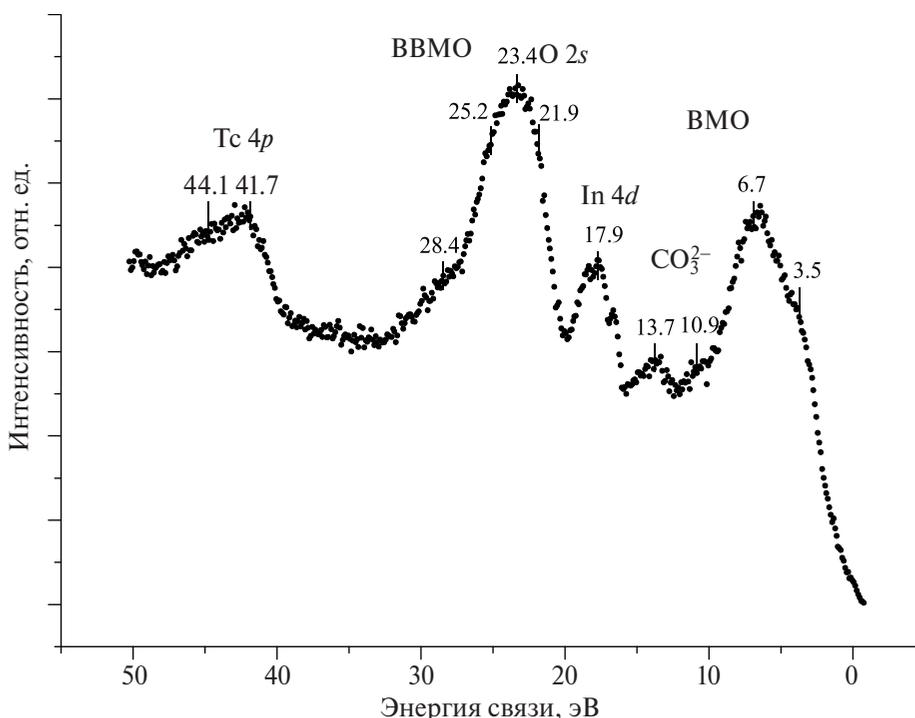


Рис. 2. Спектр РФЭС валентных электронов образца I.

дублета Tc 4p-электронов. Размытие дублета связано с участием Tc 4p-электронов в химической связи.

Для образца II в этой области наблюдался сложный спектр, состоящий из наложившихся спин-дублетов Sb 4d<sub>5/2,3/2</sub> при 33.3 и 34.6 эВ от Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и 34.8 и 36.3 эВ от Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Спектры остовных электронов. Спектры C1s-электронов образцов I, II состоят из основных линий со стороны больших энергий связи рядом с которой находится плечо при ~1.0 эВ и линия при 288.9 эВ, связанная с присутствием на поверхности карбонатных групп.

Спектр O 1s-электронов образца I имел сложный характер. Уширенная линия O 1s-электронов может быть разделена на три компоненты, наблюдаемые при 530.2, 531.4 и 532.5 эВ. Величина 530.2 эВ характерна для оксидов металлов, 531.4 эВ — для гидроксильной и карбонатной групп, а 532.6 эВ — для адсорбированной воды. В приближении октаэдрического окружения атомов металлов кислородом можно оценить длины связи, соответствующие этим энергиям, с учетом выражения [44]:

$$R_{Э-О} = 2.27(E_b - 519.4)^{-1}. \quad (2)$$

Так, средние длины связи R<sub>Э-О</sub> (элемент–кислород) равны: 0.210 нм (530.2 эВ); 0.189 нм (531.4 эВ) и 0.173 нм (532.5 эВ). Средняя длина связи R<sub>Tc-O</sub> = 0.1714 нм для Tc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [45]. Это соответствует энергии связи кислорода в Tc<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, равной 532.6 эВ. Можно предположить, что средняя длина связи в Tc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> сравнима с соответствующей величиной для KTCO<sub>4</sub>.

Средняя длина связи R<sub>Tc-O</sub> = 0.1849 нм для TcO<sub>2</sub> [46] соответствует энергии связи кислорода в TcO<sub>2</sub>, равной 531.7 эВ.

Степень окисления технеция. Спектр Tc 3d-электронов образца I наблюдался в виде спин-дублета с ΔE<sub>sl</sub>(Tc 3d) = 3.7 эВ при E<sub>b</sub>(Tc 3d<sub>5/2</sub>) = 256.7 эВ с Γ(Tc 3d<sub>5/2</sub>) = 1.9 эВ (рис. 3, табл. 2). Также наблюдался дублет с ΔE<sub>sl</sub>(Tc 3p) = 19.7 эВ для Tc 3p-электронов при E<sub>b</sub>(Tc 3p<sub>3/2</sub>) = 430.2 эВ (рис. 4, табл. 2). Компонента дублета Tc 3p<sub>1/2</sub>-электронов накладывается на линию In 3d<sub>3/2</sub>-электронов (рис. 1).

В приближении, что степень окисления технеция пропорциональна энергии связи E<sub>b</sub> Tc 3d<sub>5/2</sub>-электронов, ранее [34] было получено уравнение (3):

$$N(Tc^{N+}) = 1.2888E_b(Tc 3d_{5/2}) - 328 (R_{xy} = 0.99991), \quad (3)$$

где N(Tc<sup>n+</sup>) — степень окисления технеция, а R<sub>xy</sub> — коэффициент корреляции по Пирсону. Энергия связи электронов должна быть измерена в шкале, в которой энергия связи C 1s-электронов насыщенных углеводородов на поверхности образца равна 285.0 эВ. Это уравнение позволяет только приближенно оценить степень окисления технеция. Соответствующие величины N(Tc<sup>N+</sup>), найденные с использованием уравнения (3) для рассматриваемых ионов технеция, приведены в таблице в квадратных скобках. Для сравнения приведены величины энергий связи для Tc<sub>мет</sub> [1], усредненной величины для ионов Tc(IV) кислородсодержащих соединений [1], которая согласуется со средней величиной

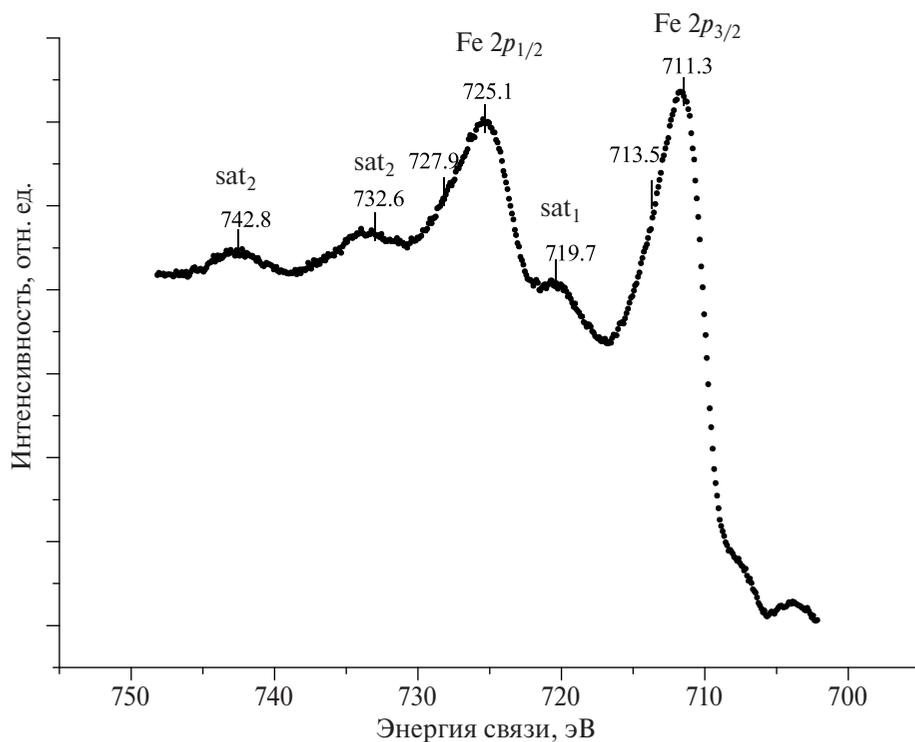


Рис. 3. Спектр РФЭС Тс 3d-электронов образца I

256.8 эВ [5], и для КТсО<sub>4</sub> [1]. Это позволило более корректно предположить степень окисления технеция в изученных образцах I, II (табл. 2).

**Сульфидные фазы технеция.** Важно отметить, что в спектрах исследуемых образцов не наблюдалось линий, характерных для сульфидных фаз

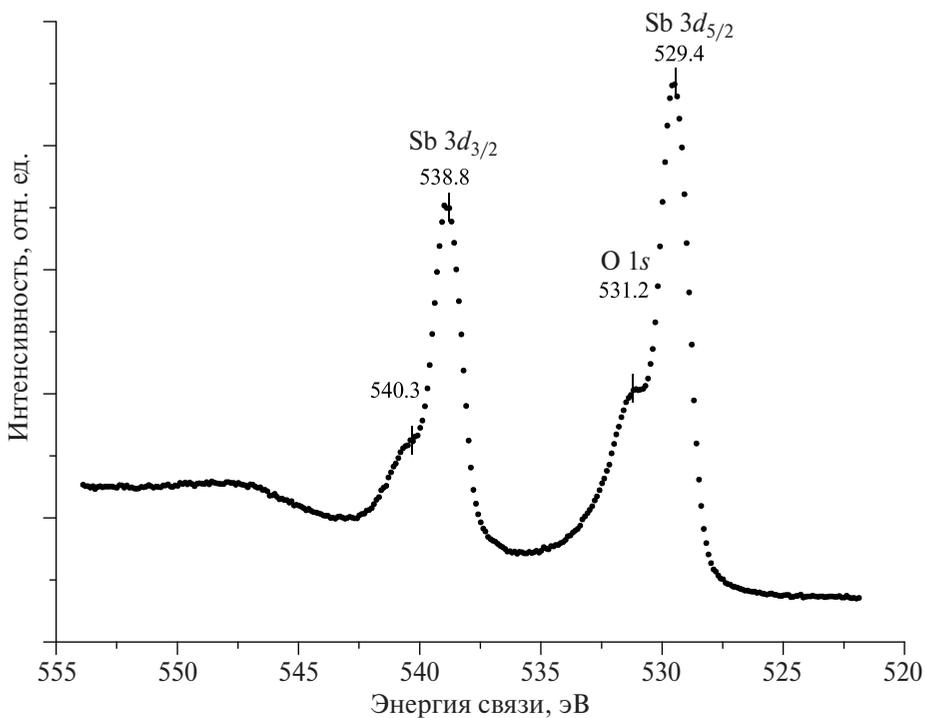


Рис. 4. Спектр РФЭС Тс 3p<sub>3/2</sub>-электронов образца I.

технеция. Согласно работе [42], для  $\text{Tc}_2\text{S}_7$  энергия связи  $\text{Tc } 3d_{5/2}$ -электронов равна 254.7 эВ [23]. В работе [47] показано, что для  $\text{TcS}_x$  энергия связи  $\text{Tc } 3d_{5/2}$ -электронов равна 253.8 эВ.

**Степень окисления железа.** Энергии связи и сложная структура спектра  $\text{Fe } 2p$ -электронов пирротина/пирита были характерны в основном для  $\text{Fe(III)}$  [48]. Параметры сложной структуры спектра  $\text{Fe } 2p$ -электронов образца I и расстояния до shake-up спутников характерны для иона  $\text{Fe}^{3+}$  [49] (рис. 5). В случае  $\text{Fe}^{3+}$  shake-up спутники наблюдаются со стороны больших энергий связи от основных линий при  $\sim 8$  эВ, а в спектре  $\text{Fe}^{2+}$  — при  $\sim 6$  эВ [50–52].

В спектре парамагнитного  $\text{Fe(II)}$  shake-up спутники наблюдаются при 6 эВ, а в спектре диамагнитного  $\text{Fe(II)S}$  линии спин-дублета  $\text{Fe } 2p$ -электронов очень узкие и нет сложной структуры, что говорит о невысоком содержании  $\text{Fe(II)}$  на поверхности пирротина/пирита. Эти данные свидетельствуют о количественном окислении железа на поверхности пирротина/пирита в условиях эксперимента и могут быть доказательством важной роли железа в восстановлении технеция в кислородных условиях.

В стибните из-за невысокого содержания железа надежно идентифицировать его линии не представлялось возможным.

**Степень окисления серы.** В спектре  $\text{S}2p$ -электронов образца пирротина/пирита наблюдались две уширенные линии с малым разрешением при 162.7 и 168.5 эВ. Первая линия относится

к сере, связанной с металлом, а вторая — к группе  $\text{SO}_4^{2-}$  (табл. 2). Спин-дублет  $\text{S}2p$ -электронов образца стибнита наблюдался при  $E_b(\text{S}2p_{3/2}) = 162.0$  эВ и  $\Delta E_{sl}(\text{S}2p) = 1.4$  эВ. Таким образом, сера на обоих образцах находилась преимущественно в восстановленной форме. При этом в обоих образцах отмечено поверхностное окисление сульфидной серы до сульфата, что также может способствовать восстановлению пертехнетата при контакте с ними в аэробных условиях. В целом известно, что пирротин в окислительных условиях отличается невысокой стабильностью и легко переходит в другие формы.

**Степень окисления сурьмы.** Поскольку спектр  $\text{O } 1s$ -электронов накладывается на высокоэнергетическую компоненту  $\text{Sb } 3d_{5/2}$ -электронов, это позволяет определить интенсивность линии  $\text{O } 1s$ -электронов. Спектр  $\text{Sb } 3d$ -электронов на стибните состоит из двух дублетов, на которые накладывается линия  $\text{O } 1s$ -электронов при 531.2 эВ (рис. 6) (табл. 2).

Низкоэнергетический дублет можно отнести к  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $E_b(\text{Sb } 3d_{5/2}) = 529.4$  эВ, а высокоэнергетический — к  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  или соответствующей ей гидратированной форме,  $E_b(\text{Sb } 3d_{5/2}) = 531.0$  эВ (табл. 2). Из спектра  $\text{Sb } 3d_{3/2}$ -электронов можно найти, что он состоит из 73%  $\text{Sb(III)}$  и 27%  $\text{Sb(V)}$ .

Таким образом, можно достоверно установить роль окислительно-восстановительных процессов в восстановительной иммобилизации технеция на стибните, связанных в первую очередь с окислением сурьмы.

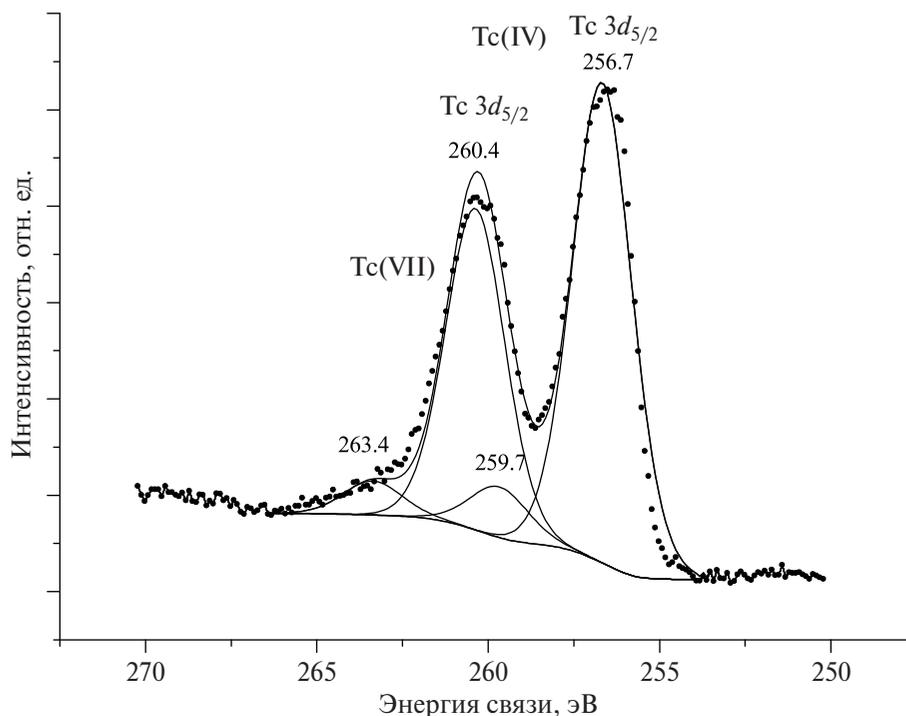


Рис. 5. Спектр РФЭС  $\text{Fe } 2p$ -электронов образца I.

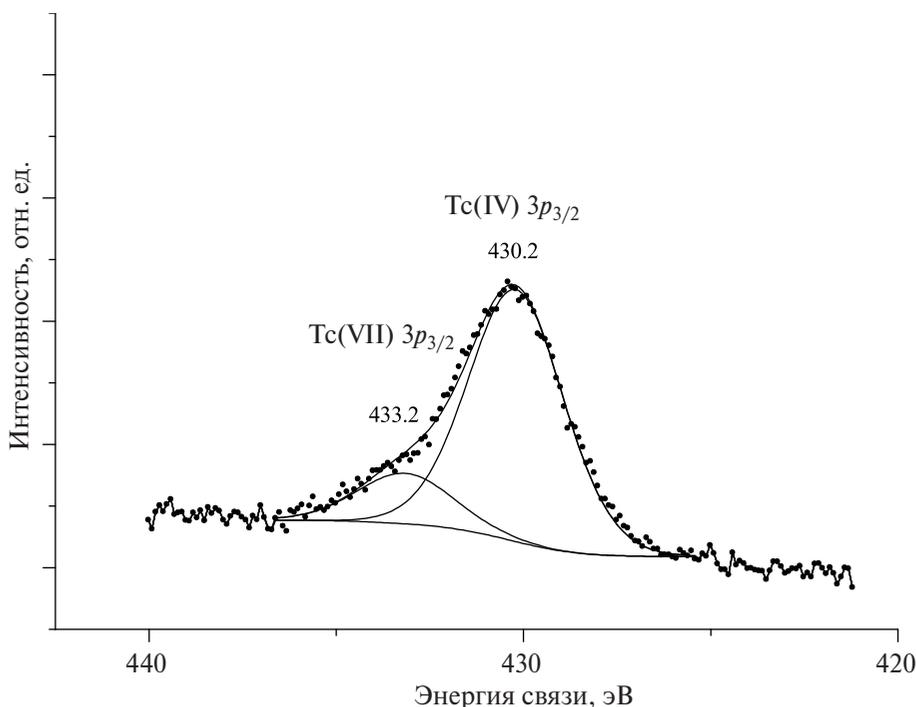


Рис. 6. Спектр РФЭС Sb 3d-электронов образца II (Tc/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в окислительных условиях коэффициенты распределения технеция на поверхности геологических образцов пирротина/пирита и стибнита составляли 185 и 223 см<sup>3</sup>/г соответственно, что сопоставимо с результатом работ [30, 31]. Важно отметить, что в работе [30] сорбция проводилась также в кислородных условиях. Авторы [30] предложили, что механизмом иммобилизации технеция было образование сульфида Tc<sub>2</sub>S<sub>7</sub>. При этом, поскольку в работе [30] по сорбции технеция на стибните не был проведен анализ валентного состояния технеция, вывод о единственном механизме иммобилизации технеция в виде окисленных сульфидных технециевых фаз не имеет необходимой доказательной базы. Поэтому нами для установления химического состояния Tc на поверхности минералов был использован метод РФЭС, успешно используемый для анализа сложных минеральных фаз. Было установлено, что на поверхности изученных образцов присутствуют в основном ионы Tc(IV), содержание которых на поверхности образца, представленного смесью пирротина и пирита в 5.7 раз больше, чем на поверхности стибнита. Таким образом, мы полагаем, что основным механизмом иммобилизации технеция на исследуемых геологических образцах был восстановительный. Для пирротина роль восстановителя играло железо, о чем свидетельствует наличие значительного количества окисленного железа на поверхности образца. Известно, что пирротин в отличие от пирита является довольно нестабильным сульфидом и легко переходит в другие формы,

поэтому в данном геологическом образце именно наличие химически активного пирротина и, возможно, его новообразованных форм играет наиболее важную роль в иммобилизации пертехнетата. В то же время нельзя исключать роли сульфидной серы в образовании полисульфидов восстановленного технеция [26]. В случае стибнита с высокой долей вероятности восстановителем являлась сурьма(III). Доказательством участия сурьмы в восстановительной иммобилизации технеция являлось наличие на поверхности стибнита высокой доли (23%) сурьмы(V). На основании данных рентгенофазового анализа отдельных железистых фаз в стибните, содержащем железо в виде примеси (41 г/кг), обнаружено не было. Железо в данном геологическом образце может находиться в виде оксидных пленок, вероятно, в виде Fe(II), поэтому исключать его роль в восстановительной иммобилизации технеция полностью нельзя. Для уточнения механизма иммобилизации технеция, в частности оценки роли серы в восстановлении пертехнетата, на исследуемых нами материалах необходимо проведение дополнительных исследований с использованием подходов рентгено-абсорбционной спектроскопии в режиме реального времени.

Полученные результаты показывают перспективность использования геологических образцов стибнита и пирротина в смеси с пиритом без дополнительной подготовки как в качестве добавки для иммобилизации технеция в барьерных материалах при захоронении технецийсодержащих отходов, так и для очистки технецийсодержащих стоков.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития МГУ им. М.В. Ломоносова и при поддержке программы Минобрнауки № АААА-А16-11611091001.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chatterjee S., Hall G.B., Jonson I.E., Du Y., Walter E.D., Washon N.M., Levitskaia T.G. // *Inorg. Chem. Front.* 2018. Vol. 5. P. 2081.  
<https://doi.org/10.1039/C8QI00219C>
2. Meena A.H., Arai Y. // *Environ. Chem. Lett.* 2017. Vol. 15. N 2. P. 241–263.  
<https://doi.org/10.1007/s10311-017-0605-7>
3. Garcia-Leon M. // *J. Nucl. Radiochem. Sci.* 2005. Vol. 6. N3. P. 253–259.  
[https://doi.org/10.14494/jnrs2000.6.3\\_253](https://doi.org/10.14494/jnrs2000.6.3_253)
4. Попова Н.Н., Тананаев И.Г., Ровный С.И., Мясоедов Б.Ф. // *Успехи химии.* 2003. Т. 72, № 2. С. 115–137.  
<https://doi.org/10.1070/RC2003v072n02ABEH000785>
5. Makarov A.V., Safonov A.V., Konevnik Yu.V., Teterin Yu.A., Maslakov K.I., Teterin A. Yu. et al. // *J. Hazard. Mater.* 2021. Vol. 401. Article 123436  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123436>
6. Pegg I.L. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2015. Vol. 305. P. 287–292.  
<https://doi.org/10.1007/s10967-014-3900-9>
7. Westsik J.H., Cantrell K.J., Serne R.J., Qafoku N.P. Technetium Immobilization Forms Literature Survey, PNNL-23329, EMSP-RPT-023 Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA, 2014.  
<https://doi.org/10.2172/1130666>
8. Katorny D.A., Safonov A.V., Boldyrev K.A., Abramova E.S., Tyupina E.A., Gorbunova O.A. // *J. Nucl. Mater.* 2021. Vol. 557. N 7. Article 153295.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153295>
9. Laverov N.P., Yuditsev S.V., Konovalov E.E., Mishchik T.O., Nikonov B.S., Omel'yanenko B.I. // *Dokl. Chem.* 2010. Vol. 431. P. 71–75.  
<https://doi.org/10.1134/S0012500810030031>
10. Makarov A., Safonov A., Sitanskaia A., Martynov K., Zakharova E., Kulyukhin S. // *Prog. Nucl. Energy.* 2022. Vol. 152. Article 104398.  
<https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2022.104398>
11. Safonov A., Novikov A., Volkov M., Sitanskaia A., German K. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2023. Vol. 332. P. 2195–2204.  
<https://doi.org/10.1007/s10967-023-08830-7>
12. Cantrell K.J., Williams B.D. // *J. Nucl. Mater.* 2013. V. 437, N 1–3. P. 424–431.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.02.049>
13. May T., Matlack K.S., Muller I.S., Pegg I.L., Joseph I. Improved Technetium Retention in Hanford LAW Glass—Phase 1 Final Report. RPP-RPT-45887, Rev 0. Richland, WA: Washington River Protection Solutions, LLC.
14. Um W., Chang H.S., Icenhower J.P., Lukens W.W., Serne R.J., Qafoku N. et al. // *Environ. Sci. Technol.* 2011. Vol. 45. N 11. P. 4904–4913.  
<https://doi.org/10.1021/es104343p>
15. Um W., Chang H.S., Icenhower J.P., Lukens W.W., Serne R.J., Qafoku N. et al. // *J. Nucl. Mater.* 2012. Vol. 429. N 1–3. P. 201–209.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.06.004>
16. Singh B.K., Mahzan N.S., Abdul Rashid N.S., Isa S.A., Hafeez M.A., Saslow S., Um W. // *Environ. Sci. Technol.* 2023. Vol. 57. N 17. P. 6776–6798.  
<https://doi.org/10.1021/acs.est.3c00129>
17. Arai Y., Powell B.A., Kaplan D.I. // *J. Hazard. Mater.* 2018. Vol. 342. P. 510–518.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.08.049>
18. Luksic S.A., Riley B.J., Schweiger M., Hrma P. // *J. Nucl. Mater.* 2015. Vol. 466. P. 526–538.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.08.052>
19. Skomurski F.N., Rosso K.M., Krupka K.M., McGrail B.P. // *Environ. Sci. Technol.* 2010. Vol. 44. P. 5855–5861.  
<https://doi.org/10.1021/es100069x>
20. Smith F.N., Um W., Taylor C.D., Kim D.S., Schweiger M.J., Kruger A.A. // *Environ. Sci. Technol.* 2016. Vol. 50. N 10. P. 5216–5224.  
<https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00200>
21. McBeth J.M., Lloyd J.R., Law G.T.W., Livens F.R., Burke I.T., Morris K. // *Mineral. Mag.* 2011. Vol. 75. N 4. P. 2419–2430.  
<https://doi.org/10.1180/minmag.2011.075.4.2419>
22. Pearce C.I., Icenhower J.P., Asmussen R.M., Tratnyek P.G., Rosso K.M., Lukens W.W., Qafoku N.P. // *ACS Earth Space Chem.* 2018. Vol. 2. N 6. P. 532–547.  
<https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.8b00015>
23. El-Waer S., German K.E., Peretrukhin V.F. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1992. Vol. 157. P. 3–14.  
<https://doi.org/10.1007/BF02039772>
24. Chen Z., Zhang P., Brown K.G., van der Sloot H.A., Meeussen J.C., Garrabrants A.C. et al. // *J. Hazard. Mater.* 2023. Vol. 449. Article 131004.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131004>
25. Pearce C.I., Moore R.C., Morad J.W., Asmussen R.M., Chatterjee S., Lawter A.R. et al. // *Sci. Total Environ.* 2020. Vol. 716. ID132849.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.195>

26. German K.E., Shiryaev A.A., Safonov A.V., Obruchnikova Y.A., Ilin V.A., Tregubova V.E. // *Radiochim. Acta*. 2015. Vol. 103. N 3. P. 199.  
<https://doi.org/10.1515/ract-2014-2369>
27. Fan D., Anitori R.P., Tebo B.M., Tratnyek P.G., Lezama Pacheco J.S., Kukkadapu R.K. et al. // *Environ. Sci. Technol.* 2014. Vol. 48. N 13. P. 7409–7417.  
<https://doi.org/10.1021/es501607s>
28. Rodriguez D.M., Mayordomo N., Schild D., Azzam S.S.A., Brendler V., Mueller K., Stumpf T. // *Chemosphere*. 2021. Vol. 281. Article 130904.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130904>
29. Hatfield A.C. Aqueous geochemistry of rhenium and chromium in saltstone: Implications for understanding technetium mobility in saltstone: Doctoral Dissertation. Clemson Univ., 2013.
30. Peretroukhine V., Sergeant C., Devès G., Poulain S., Vesvres M.H., Thomas B., Simonoff M. // *Radiochim. Acta*. 2006. Vol. 94. N 9–11. P. 665–669.  
<https://doi.org/10.1524/ract.2006.94.9-11.665>
31. German K.E., Peretruxhin V.F., Belyaeva L.I., Kuzina O.V. // 4th Int. Conf. “Technetium and Rhenium in Chemistry and Nuclear Medicine,” Tc’94, Padua, Italy, Sept. 1994; *J. Nucl. Biol. Med.* 1994. Vol. 38. N 3. P. 406.
32. German K.E., Peretruxhin V.F., Belyaeva L.I., Kuzina O.V. // *Technetium and Rhenium Chemistry and Nuclear Medicine 4* / Eds. M. Nicolini, G. Bandoli, U. Mazzi. SGEditionali, 1994. P. 93–97.
33. Zhuang H.E., Zheng J.S., Xia D.Y., Zhu Z.G. // *Radiochim. Acta*. 1995. Vol. 68. N 4. P. 245–250.  
<https://doi.org/10.1524/ract.1995.68.4.245>
34. Данилов С.С., Фролова А.В., Тетерин А.Ю., Маслаков К.И., Тетерин Ю.А., Куликова С.А., Винокуров С.Е. // *Радиохимия*. 2021. Т. 63. № 6. С. 582.  
<https://doi.org/10.31857/S0033831121060101>
35. Герасимов В.Н., Крючков С.В., Кузина А.Ф., Кулаков В.М., Пирожков С.В., Спицын В.И. // *ДАН СССР*. 1982. Т. 266. С. 148.
36. Wester D.W., White D.H., Miller F.W., Dean R.T., Schreifels J.A., Hunt J.E. // *Inorg. Chim. Acta*. 1987. Vol. 131. N 2. P. 163.  
[https://doi.org/10.1016/s0020-1693\(00\)96019-5](https://doi.org/10.1016/s0020-1693(00)96019-5)
37. Thompson M., Nunn A.D., Treher E.N. // *Anal. Chem.* 1986. Vol. 58. P. 3100.  
<https://doi.org/10.1021/AC00127A041>
38. Shirley D.A. // *Phys. Rev. B*. 1972. Vol. 5. P. 4709.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709>
39. Панов А.П. Пакет программ обработки спектров SPRO и язык программирования SL: Препринт ИАЭ-6019/15. М.: Ин-т атом. энергии, 1997. 31 с.
40. Немошкаленко В.В., Алешин В.Г. Электронная спектроскопия кристаллов. Киев: Наук. думка, 1976. 336 с.
41. Band I.M., Kharitonov Yu.I., Trzhaskovskaya M.B. // *At. Data Nucl. Data Tables*. 1979. Vol. 23. P. 443.  
[https://doi.org/10.1016/0092-640X\(79\)90027-5](https://doi.org/10.1016/0092-640X(79)90027-5)
42. Gerasimov V.N., Kryutchkov S.V., German K.E., Kulakov V.M., Kuzina A.F. // *Technetium and Rhenium in Chemistry and Nuclear Medicine*. Vol. 3 / Eds. M. Nicolini, G. Bandoli, U. Mazzi. New York: Raven, 1990. P. 231–252.
43. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: Справочник. М.: Химия, 1984. 256 с.
44. Sosulnikov M.I., Teterin Yu.A. // *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 1992. Vol. 59. P. 111.  
[https://doi.org/10.1016/0368-2048\(92\)85002-O](https://doi.org/10.1016/0368-2048(92)85002-O)
45. Childs B.C., Braband H., Lawler K., Mast D.S., Bigler L., Stalder U. et al. // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55. N 20. P. 10445.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01683>
46. Rodriguez E.E., Poineau F., Llobet A., Sattelberger A.P., Bhattacharjee J., Waghmare U.V. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129. P. 10244.  
<https://doi.org/10.1021/ja0727363>
47. Rodriguez D.M., Mayordomo N., Scheinost A.C., Schild D., Brendler V., Müller K., Stumpf T. // *Environ. Sci. Technol.* 2020. 54. P. 2678–2687.  
<https://doi.org/10.1021/acs.est.9b05341>
48. Bagus P.S., Nelin C.J., Brundle C.R., Crist B.V., Lahiri N., Rosso K.M. // *J. Chem. Phys.* 2021. Vol. 154. Article 094709.  
<https://doi.org/10.1063/5.0039765>
49. Zimmerman R., Steiner P., Claessen R., Reinert F., Hüfner S., Blaha P., Dufek P. // *J. Phys. Condens. Matter*. 1999. Vol. 11. P. 1657.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/7/002>
50. Miedema P.S., Borgatti F., Offi F., Panaccione G., Groota F.M.F. // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 2015. Vol. 203. P. 8.  
<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2015.05.003>
51. Biesinger M.C., Payne B.P., Grosvenor A.P., Lau L.W.M., Gerson A.R., Smart R. St.C. // *Appl. Surf. Sci.* 2011. Vol. 257. P. 2717.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>
52. Droubay T., Chambers S.A. // *Phys. Rev. B*. 2001. Vol. 64. Article 205414.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.205414>

# XPS DETERMINATION OF THE OXIDATION STATE OF $^{99}\text{Tc}$ ISOTOPE ABSORBED ON THE SURFACE OF PYRRHOTITE $\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$ AND STIBNITE $\text{Sb}_2\text{S}_3$

K. I. Maslakov<sup>a, b</sup>, A. Yu. Teterin<sup>a, \*</sup>, A. V. Safonov<sup>c</sup>, A. V. Makarov<sup>c</sup>, G. D. Artemiev<sup>c</sup>,  
Yu. A. Teterin<sup>a, b</sup>, S. V. Dvoriak<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Radiochemistry Division, Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

<sup>b</sup>NRC "Kurchatov Institute", Kurchatov sq. 1, Moscow, 123182 Russia

<sup>c</sup>Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,  
Obrucheva st. 40, Moscow, 117342 Russia

\*e-mail: antonxray@yandex.ru

Received October 6, 2023; revised January 24, 2024; accepted January 29, 2024

Sorption of pertechnetate on pyrrhotite  $\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$  (I) and stibnite  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (II) from distilled water was evaluated. The distribution coefficients were found to be 185 and 223  $\text{cm}^3/\text{g}$ , respectively. The XPS study of the chemical state of  $^{99}\text{Tc}$  absorbed on the surface of pyrrhotite and stibnite from aqueous solution of potassium pertechnetate ( $\text{KTcO}_4$ ) was carried out. It was found that Tc(IV) ions are present mostly on the surface of the studied samples, their concentration was 5.7 times higher on the surface of pyrrhotite compared to that on the surface of stibnite. A 13% admixture of Tc(VII) ions on the surface of pyrrhotite was observed.

**Keywords:** technetium, sorption, pyrrhotite  $\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$ , stibnite  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , XPS.

УДК 621.039.59

## О ВЛИЯНИИ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ ОЯТ ВВЭР-1000 НА СТЕПЕНЬ ОТГОНКИ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ

© 2024 г. И. Н. Скриган<sup>\*а</sup>, М. М. Металиди<sup>а</sup>, Р. В. Исмаилов<sup>а</sup>, С. В. Шаповалов<sup>а</sup>,  
А. Ю. Шадрин<sup>б</sup>, Д. В. Рябков<sup>а</sup>, Р. А. Серебрянских<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург,  
2-й Мурунский пр., д. 28

<sup>б</sup>Частное учреждение «Наука и инновации», 115035, Москва, Кадашевская наб., д. 32/2, стр. 1

\*e-mail: ilya.skrigan@khlopin.ru

Получена 06.10.2023, после доработки 08.02.2024, принята к публикации 15.02.2024

Проведены эксперименты по высокотемпературной обработке ОЯТ ВВЭР-1000 с глубиной выгорания 47 ГВт·сут/тU с целью определения зависимости степени отгонки полуплетучих продуктов деления от времени обработки ОЯТ в окислительной среде для последующей оптимизации технологических режимов данного процесса. Установлено, что в результате выдержки ОЯТ при 1200°C в течение 8 ч происходит отгонка более 30% Mo, 90% Cs, 100% Ru и Tc.

**Ключевые слова:** высокотемпературная обработка, отработавшее ядерное топливо, полуплетучие продукты деления, степень отгонки.

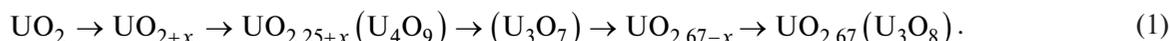
DOI: 10.31857/S0033831124020042

### ВВЕДЕНИЕ

Увеличение эффективности использования атомной энергии приводит к необходимости повышения глубины выгорания ядерного топлива и уменьшения времени выдержки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) перед переработкой. В этой связи промышленная гидрометаллургическая технология переработки ОЯТ на основе общепринятого ПУРЕКС-процесса имеет ряд недостатков, обусловленных радиационно-химическими процессами в водной и органических средах. Снижение радиационной нагрузки на водно-органические фазы может быть

достигнуто за счет высокотемпературной обработки (ВТО) ОЯТ [1]. Исследование данного процесса для внедрения в качестве одной из головных операций переработки ОЯТ ведутся довольно давно [2–4].

Процесс ВТО может быть реализован в две стадии – низкотемпературную и высокотемпературную. На первой стадии происходит окислительная реакция (>300°C), скорость которой определяется температурой и парциальным давлением кислорода с образованием промежуточных оксидов U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> и U<sub>3</sub>O<sub>7</sub> и далее с образованием конечного продукта октаоксида триурана U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Схема основных фазовых превращений имеет следующий вид:



Трансформация кубической кристаллической решетки UO<sub>2</sub> a = 0.547 нм в интервале 320–360°C в орторомбическую α-модификацию U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> с параметрами a = 0.67, b = 0.398, c = 0.414 нм происходит через окисление метастабильных тетрагональных фаз U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> и U<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, что сопровождается уменьшением плотности от 10.96 г/см<sup>3</sup> для UO<sub>2</sub> до 8.39 г/см<sup>3</sup> для U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> и приводит к увеличению объема материала при окислении на ~30% [5]. Вследствие этих процессов происходит разрушение структуры керамического оксидного топлива UO<sub>2</sub> и превращение его в мелкодисперсную форму U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> с большей удельной поверхностью. Вместе с увеличением площади

поверхности и контакта топлива с кислородом происходит интенсификация процесса окисления. На данной стадии из ОЯТ высвобождаются такие элементы, как тритий – до 99%, иод-129 – около 50%, углерод-14 – до 50%, криптон – 85% и незначительная часть цезия – менее 1% [6, 7]. Образование порошка U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> после волоксации позволяет улучшить условия растворения ОЯТ и получить высококонцентрированный по урану раствор (500–800 г/л) при относительно невысокой кислотности (1 моль/л HNO<sub>3</sub>). Данный процесс должен быть реализован в технологической схеме 2-го пускового комплекса ОДЦ ФГУП «ГХК» [8].

Вторая стадия ВТО проводится при температуре 1000–1200°C в окислительной среде. При этом, в основном за счет увеличения давления паров с повышением температуры, происходит высвобождение таких элементов, как Cs, Ru, Rh, Tc, Te, Mo, преимущественно в виде оксидов [9–11]. Указанные ПД в зарубежной литературе принято называть «полуполетучими», так как их высвобождение из ОЯТ происходит при температуре ВТО более 600°C. Проведение данной стадии позволяет значительно снизить радиационную и тепловую нагрузку на последующие радиохимические переделы за счет отгонки из ОЯТ высокорadioактивных ПД, а также при успешной реализации селективного улавливания удаляемых ПД позволит реализовать фракционирование высокоактивных отходов (ВАО) на головной стадии переработки.

В настоящей работе исследована двухстадийная высокотемпературная обработка ОЯТ ВВЭР-1000 с целью отгонки полуполетучих ПД.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования процесса ВТО ОЯТ была разработана и изготовлена опытная установка двухстадийной волоксидации. Установка включает в себя тигель для загрузки ОЯТ (рис. 1, а), реактор из жаропрочного сплава для размещения тигля (рис. 1, б), узел индукционного нагрева реактора, оборотную систему водяного охлаждения, узел обеспечения контролируемой атмосферы, локальную (камерную) систему газоочистки (СГО) и систему доочистки отходящего газа. На рис. 2 представлена упрощенная схема установки двухстадийной волоксидации.

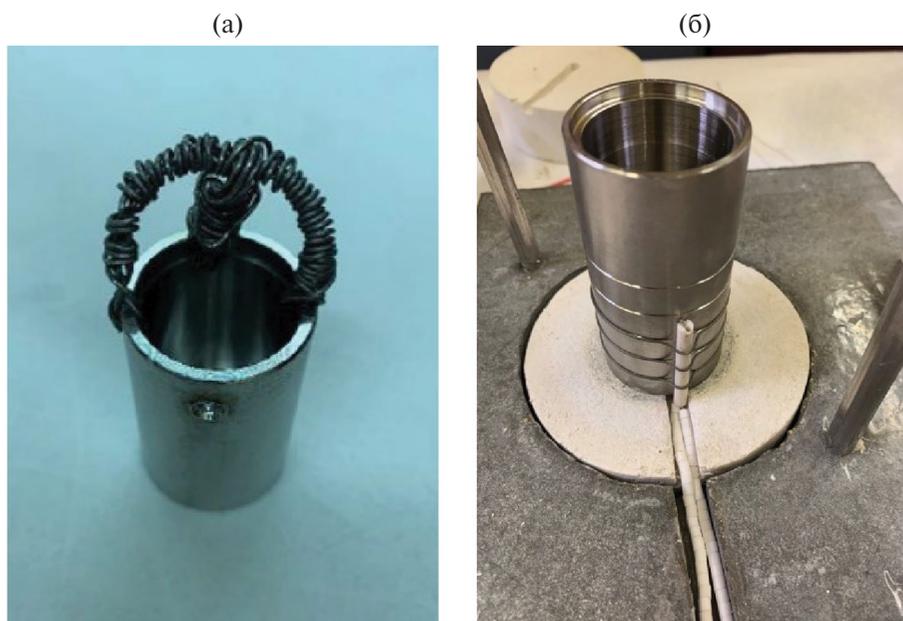
Для контроля проскока «полуполетучих» продуктов деления через СГО газ направлялся в систему доочистки. Данная система состояла из трех последовательных барботеров. Рабочий объем барботеров составлял 150 мл по жидкости. Первый по ходу газа барботер заполнялся раствором азотной кислоты с концентрацией 1 моль/л; последующие два барботера заполнялись раствором гидроксида натрия с концентрацией 1 моль/л.

Для дистанционного управления и контроля процессом ВТО в условиях работы в «горячей» камере была разработана информационно-измерительная система. Контролируемые и управляемые параметры процесса: температура нагрева реактора; давление на входе и выходе СГО; концентрация кислорода на входе и выходе СГО; расход реакционного газа на выходе СГО.

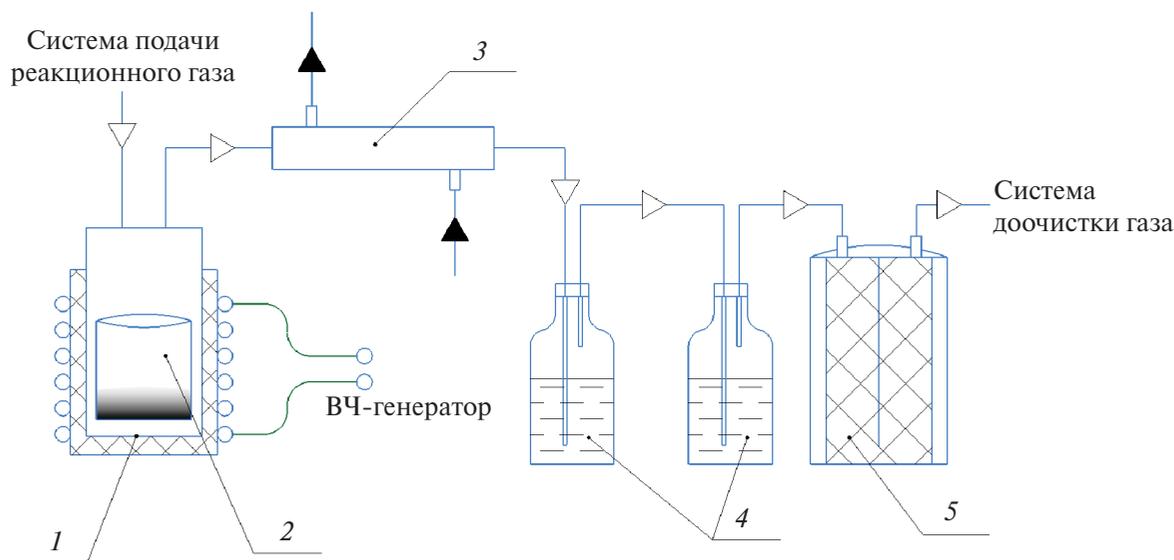
В рамках исследования процесса ВТО ОЯТ было проведено три эксперимента, параметры которых представлены в табл. 1.

**Таблица 1.** Параметры проводимых экспериментальных работ

Номер опыта	Масса образца ОЯТ, г	Температура первой/второй стадий, °С	Выдержка на первой/второй стадии, ч
1	2.25	500–550/1200	2/1
2	3.05		2/4
3	3.03		2/8



**Рис. 1.** Внешний вид тигля для загрузки ОЯТ (а) и реактора (б).



**Рис. 2.** Упрощенная схема опытной установки двухстадийной волоксации. 1 – реактор; 2 – тигель с порошком ОЯТ (масса тигля 51 г); 3 – холодильник; 4 – барботеры; 5 – сепаратор с аэрозольным фильтром на основе алюмосиликатной ваты.

Для экспериментов использовали порошок ОЯТ ВВЭР-1000 со средним выгоранием 47.28 ГВт·сут/тУ. Продолжительность выдержки ОЯТ после окончания кампании в реакторе составила 12.5 лет. Порошок ОЯТ был получен при проведении рубки тепловыделяющего элемента ОЯТ. Использован объединенный порошок от партии массой 4.6 кг ОЯТ, поступившей на рубку. Перед каждым экспериментом проводили взвешивание тигля до и после загрузки порошка ОЯТ на лабораторных электронных весах марки Rexant с точностью взвешивания 0.01 г. Перед каждой серией взвешивания проводили калибровку весов по разновесам.

После загрузки ОЯТ тигель устанавливали в реактор, выполняли монтаж и фиксацию крышки реактора, системы газоочистки и подачи реакционного газа. Перед включением нагрева в системе газоочистки устанавливали разрежение, значение которого фиксировали по показаниям датчика давления, установленного в конце вакуумной линии. Расход воздуха в СГО устанавливали на значении 60 л/ч с помощью регулятора расхода газа, установленного в конце вакуумной линии. Нагрев до температуры 500°C производили за 30 мин, после чего выдерживали ОЯТ в течение 1 ч. Температуру нагрева реактора определяли по показаниям платина-платинородиевой термопары, горячий спай которой был зафиксирован на внешней стенке реактора (рис. 1, б). Далее температуру повышали до 550°C и также выдерживали в течение 1 ч. Описанный температурный режим повторяет режим низкотемпературной волоксации, который обеспечивает отделение конструкционных материалов от топлива и отгонку трития в газовую фазу до 99% на этой стадии [6].

После первой стадии обработки производили подачу  $O_2$  для создания атмосферы кислорода в реакторе, при этом концентрация кислорода на конце вакуумной линии составляла 70–75 об%. Реактор нагревали до температуры  $1200 \pm 10^\circ C$  со скоростью около 20°C/мин. Продолжительность выдержки ОЯТ в данных условиях составляла 1, 4 и 8 ч соответственно.

График зависимости температуры нагрева реактора и концентрации кислорода от времени выдержки ОЯТ, а также внешний вид установки ВТО в эксперименте № 3 представлены на рис. 3 и 4 соответственно. Для экспериментов 1 и 2 представленные зависимости имеют аналогичный характер.

Для определения количества ПД и их распределения в локальной системе газоочистки после каждого эксперимента тигель с обработанным ОЯТ извлекали из реактора и помещали в отдельную емкость для растворения ОЯТ в азотной кислоте (8 моль/л) в течение суток при температуре 80°C. Остатки после растворения ОЯТ отделяли фильтрованием на обеззоленном фильтре «синяя лента». В рамках данной работы нерастворенные остатки не исследовали в связи с их малым количеством. Промывку всех узлов и коммуникаций газоочистки проводили азотнокислым раствором 1 моль/л (двукратно). Образующиеся растворы направляли на определение элементного состава и активности гамма-излучающих нуклидов.

Для проведения сравнения с исходным составом ОЯТ перед экспериментами порцию исходного порошка ОЯТ растворяли в тех же условиях, что и ОЯТ после высокотемпературной обработки.

Содержание рутения, молибдена и технеция в растворенном ОЯТ и промывных растворах СГО

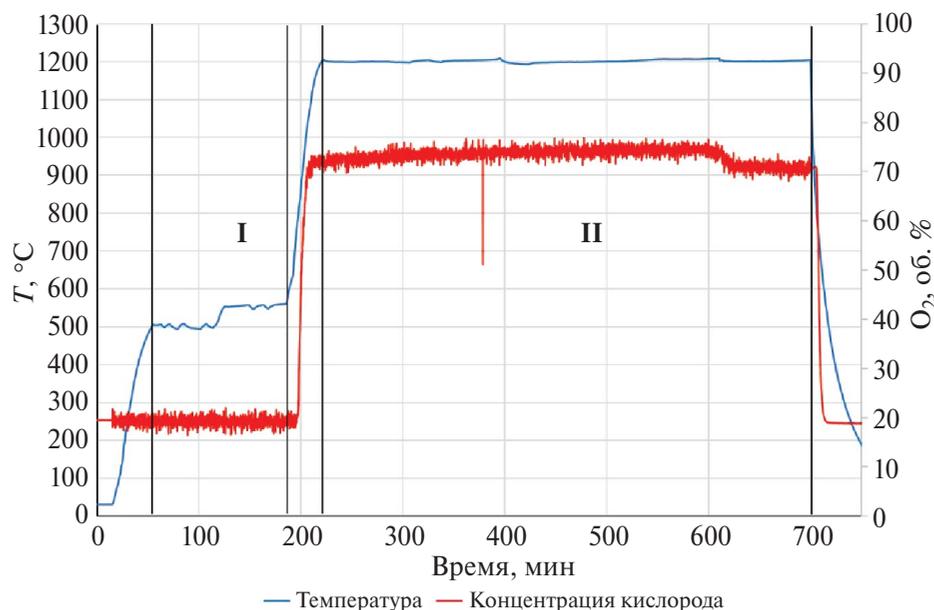


Рис. 3. Зависимость температуры и концентрации кислорода в реакционной зоне от времени.

определяли с использованием спектрометра ICP-QES Prodigy Plus фирмы Teledyne Leeman Labs. Активность гамма-излучающего нуклида  $^{137}\text{Cs}$  определяли  $\gamma$ -спектрометром Canberra. Другие полураспадающие ПД не определяли в виду их малого влияния на последующие технологические переделы переработки ОЯТ.

Эффективность работы системы газоочистки контролировали по абсорбционным растворам системы доочистки газа.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты химического и радиометрического анализа порошка ОЯТ до и после ВТО, а также промывных растворов СГО представлены в табл. 2.

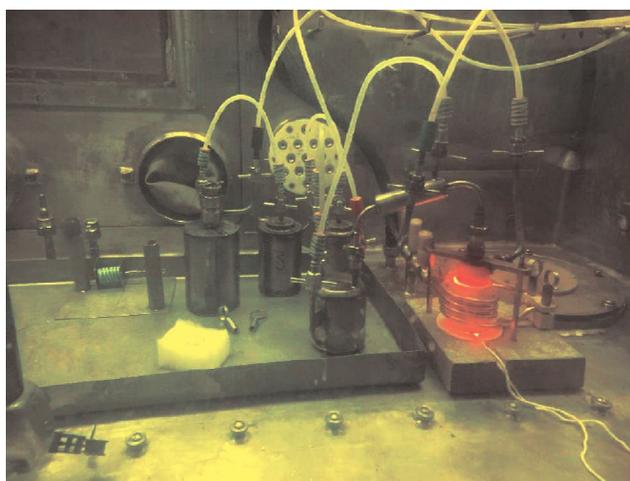


Рис. 4. Внешний вид установки ВТО.

Таблица 2. Содержание полураспадающих ПД в СГО и ОЯТ до и после ВТО

Опыт № 1				
	$^{137}\text{Cs}$ , Бк	Ru, мг	Mo, мг	Tc, мг
Исходное ОЯТ	$6.08 \times 10^9$	7.6	9.5	—
ОЯТ после ВТО	$5.76 \times 10^9$	3.0	9.0	—
СГО	$0.71 \times 10^9$	2.4	1.8	—
Опыт № 2				
	$^{137}\text{Cs}$ , Бк	Ru, мг	Mo, мг	Tc, мг
Исходное ОЯТ	$7.57 \times 10^9$	10.3	12.8	3.2
ОЯТ после ВТО	$1.57 \times 10^9$	$\leq 0.05$	11.2	0.3
СГО	$5.17 \times 10^9$	6.6	2.4	0.6
Опыт № 3				
	$^{137}\text{Cs}$ , Бк	Ru, мг	Mo, мг	Tc, мг
Исходное ОЯТ	$7.52 \times 10^9$	10.3	12.7	3.2
ОЯТ после ВТО	$7.28 \times 10^8$	$\leq 0.05$	8.4	$\leq 0.05$
СГО	$7.71 \times 10^9$	9.9	3.8	0.2

Во всех экспериментах в абсорбционных растворах системы доочистки определено содержание исследуемых «полураспадающих» ПД. Содержание рутения, технеция и молибдена было ниже предела обнаружения  $\leq 0.05$  мг. Цезий-137 определен в системе

доочистки газа в количестве от  $6.0 \times 10^4$  до  $1.0 \times 10^5$  Бк, что более чем на три порядка меньше величин, определенных в ОЯТ и СГО.

Полулетучие ПД, такие как Ru, Mo, Tc, при ВТО ОЯТ в кислородной среде выделяются и попадают в систему газоочистки. Исследование промывных растворов аппаратов и линий СГО показало, что смыв соединений Ru, Mo, Tc с металлической поверхности СГО проходит не полностью. По этой причине проведение полноценного материального баланса в данной системе не представляется возможным. Степень отгонки полулетучих ПД из ОЯТ определяли по следующей формуле:

$$X = \left(1 - \frac{xi}{yi}\right) \cdot 100\%, \quad (2)$$

где  $xi$  – активность/масса элемента ОЯТ после ВТО,  $yi$  – активность/масса элемента в исходном ОЯТ. В качестве допущения принято предположение, что в нерастворенном остатке ОЯТ отсутствуют исследуемые элементы.

В результате выдержки ОЯТ 2 и 1 ч при температурах 500–550 → 1200°C (опыт № 1) соответственно степень отгонки составила 5% для Cs, 61% для Ru и 5% для Mo. Степень отгонки Tc в данном эксперименте не исследовали. Увеличение продолжительности второй стадии ВТО с 1 до 4 ч (опыт № 2) способствует полному удалению Ru, удалению Mo на 13% и увеличению степени отгонки Cs до 80% и Tc до 90%. В опыте № 3 за 8 ч изотермической выдержки ОЯТ при температуре 1200°C степень отгонки Cs составила 90%, Mo – 34%, а Ru и Tc – 100% (рис. 5).

Сравнение полученных результатов с данными работ [9, 12] демонстрирует удовлетворительное совпадение для Cs, Ru и Tc. В ходе проведения ВТО

в среде O<sub>2</sub> при температурах 500 → 950°C в работе [12] были получены следующие степени отгонки: 38% для Cs и более 90% для Ru и Tc. Эти значения коррелируют с полученными значениями из опыта № 3, за исключением Cs, степень отгонки которого оказалась значительно выше (90%) за счет повышения температуры процесса. Отгонка Mo в работах [9, 12] была возможна только при пониженном давлении; степень отгонки составила 32%. Схожее значение степени отгонки Mo (34%) было получено только при увеличении продолжительности второй стадии ВТО до 8 ч. Относительно небольшое значение степени отгонки для Mo можно объяснить образованием Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub> с низким парциальным давлением [9].

Важным вопросом при реализации процесса ВТО в технологии переработки ОЯТ будет формирование требований к степени отгонки тех или иных элементов. По-видимому, целесообразно стремиться к снижению содержания в ОЯТ таких элементов, как Ru и Tc (степень отгонки Cs может быть меньше), после ВТО как минимум на порядок. Как показали проведенные исследования, этого можно добиться для Cs при изотермической выдержке 8 ч. Требование по степени отгонки Mo может определяться уменьшением на стадии растворения ОЯТ количества нерастворенного остатка в виде гидратированного молибдата циркония ZrMo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, который вызывает серьезные проблемы в процессе осветления и экстракционной переработки ОЯТ.

Одна из ключевых на данный момент проблем, ограничивающая развитие технологии ВТО ОЯТ – долговечность работы конструкционного материала реактора при температуре 1200°C в окислительной среде. В связи с этим дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию режимов проведения ВТО с целью уменьшения температуры

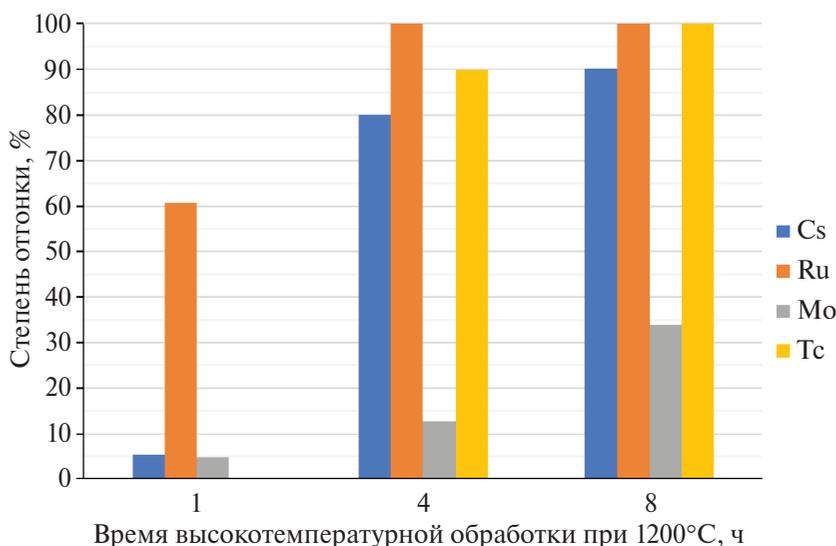


Рис. 5. Степень отгонки полулетучих ПД при ВТО ОЯТ ВВЭР-1000.

ВТО ОЯТ в реакторе при сохранении необходимой степени отгонки долгоживущих ПД. Также необходимо исследовать возможность селективного улавливания полураспадающих ПД для последующего раздельного обращения с высокоактивными отходами (фракционирование).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена высокотемпературная обработка облученного ядерного топлива ВВЭР-1000 с глубиной выгорания 47 ГВт·сут/тU и выдержкой 12.5 лет. В процессе двухстадийной изотермической выдержки при температурах 500–550°C в течение 2 ч и 1200°C в течение 1, 4 и 8 ч определены степени отгонки полураспадающих продуктов деления (Cs, Ru, Mo и Tc). Установлено, что увеличение продолжительности выдержки при температуре 1200°C с 1 до 4 ч способствует полному удалению Ru и росту степени отгонки Cs до 80% и Tc до 90%. Увеличение времени выдержки ОЯТ до 8 ч способствует полной отгонке Tc и Ru, Cs до 90% и Mo до 34%.

Полученные данные подтверждают принципиальную возможность сокращения времени выдержки до 3 лет ОЯТ ВВЭР-1000 с выгоранием вплоть до 70 ГВт·сут/т перед переработкой водно-экстракционными методами на действующем (РТ-1 ПО «Маяк») и планируемом к запуску (ОДЦ ФГУП «ГХК») радиохимическом производстве при реализации процесса ВТО [1].

Дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию режимов ВТО с целью уменьшения времени пребывания ОЯТ в реакторе при сохранении необходимой степени отгонки полураспадающих ПД, а также проверке возможности их селективного улавливания на различных сорбентах с целью фракционирования высокоактивных отходов.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаем благодарность д.т.н. А.С. Алою (Радиевый институт им. В.Г. Хлопина) за инициализацию работ по высокотемпературной обработке ОЯТ, обсуждение результатов экспериментов и помощь в их интерпретации.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Результаты представленной работы были получены в рамках проведения работ по договору № 774/157-Д от 03.12.2020 г. между Частным учреждением «Наука и инновации» и Радиевым

институтом им. В.Г. Хлопина и договору № 313/2688-Д от 03.11.2022 г. между АО «Наука и инновации» и Радиевым институтом им. В.Г. Хлопина. В связи с этим правообладателями результатов интеллектуальной деятельности являются Частное учреждение «Наука и инновации» и АО «Наука и инновации».

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кащеев В.А., Логунов М.В., Шадрин А.Ю., Рыкунова А.А., Шмидт О.В.* // Радиоактивные отходы. 2022. № 2 (19). С. 6–16.
2. *Stone J.A.* // Conf. National Topical Meet. of Fuel Cycles for the 80's. Gatlinburg, Sept. 29–Oct. 2, 1980. P. 15.
3. *Goode J.H., Vaughen C.C.A.* Voloxidation Tests with Irradiated Fuels. ORNL-TM-3723. 1973.
4. *Groenier W.S.* Current Position and Status of the Voloxidation Process at ORNL. ORNL/CF-77/67. 1977.
5. *Воронова Н.М., Софронова Р.М., Войтехова Е.А.* Высокотемпературная химия окислов урана и их соединений. М.: Атомиздат, 1971. С. 360.
6. *Металиди М.М., Исмаилов Р.В., Шаповалов С.В.* // X Рос. конф. с международным участием «Радио-химия 2022»: Тез. докл. СПб., 26–30.09.2022 г. М.: Месол, 2022. С. 292.
7. *Металиди М.М., Шаповалов С.В., Исмаилов Р.В., Скриплев М.И., Безносюк В.И., Федоров Ю.С.* // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 1. С. 86–89.
8. *Fedorov Y.S., Bondin V.V., Anisimov O.P., Zilberman B. Ya., Gavrilov P.M., Revenko Y.A., Kudryavtsev E.G., Khaperskaya A.V.* // Int. Conf. "Global 2011". Nagoya, Sept. 4–9. 2011. P. 2136.
9. *Westphal B.R., Bateman K.J., Lind R.P., Howden K.L., Del Cul G.D.* // Int. Conf. "Global 2005". Tsukuba, Oct. 9–13, 2005. P. 345.
10. *Park J.J., Lee J. W., Shin J. M., Park G.I., Song K.C., Lee J.W.* // Int. Conf. "Global 2009". Paris, Sept. 6–11, 2009. P. 122.
11. *Kim Y.H., Yoon J.S., Park B.S., Jung J.H.* // Int. Conf. "Global 2007". Boise, Sept. 9–13, 2007. P. 615.
12. *Westphal B.R., Bateman K.J., Morgan C.D., Berg J.F., Crane P.J., Cummings D.G., Giglio J.J., Huntley M.W., Lind R.P., Sell D.A.* // Nucl. Technol. 2008. Vol. 162. N 2. P. 153–157.

## EFFECT OF HIGH-TEMPERATURE VVER-1000 SNF PROCESSING DURATION ON THE EXTENT OF FISSION PRODUCT REMOVAL

I. N. Skrigan<sup>a, \*</sup>, M. M. Metalidi<sup>a</sup>, R. V. Ismailov<sup>a</sup>, S. V. Shapovalov<sup>a</sup>, A. Yu. Shadrin<sup>b</sup>,  
D. V. Ryabkov<sup>a</sup>, R. A. Serebryanskikh<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Khlopin Radium Institute, 2-i Murinskii pr., 28, St. Petersburg, 194021 Russia*

<sup>b</sup>*Science and Innovations Private Enterprise, Kadashevskaya nab. 32/2, str. 1, Moscow, 115035 Russia*

*\*e-mail: ilya.skrigan@khlopin.ru*

Received October 6, 2023; revised February 8, 2024; accepted February 15, 2024

Experiments on high-temperature processing of VVER-1000 SNF with a burnout depth of 47 GW day/tU were carried out in order to determine the dependence of the extent of semi-volatile fission product removal on the time of SNF processing in an oxidizing atmosphere for subsequent optimization of technological modes of this process. It was found that, during high-temperature processing at 1200°C for 8 h, more than 30% of Mo, 90% of Cs, and 100% of Ru and Tc are removed.

**Keywords:** high-temperature processing, spent nuclear fuel, semi-volatile fission products, extent of removal.

УДК 621.039.7:621.039.327+542.61+546.36

## ДИНАМИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ ЦЕЗИЯ-137 ИЗ МОДЕЛЬНЫХ ЩЕЛОЧНЫХ ВАО ПО «МАЯК» ЭКСТРАГЕНТОМ НА ОСНОВЕ П-ИЗОНОНИЛКАЛИКС[6]АРЕНА

© 2024 г. А. З. Юмагуен<sup>а, б, в, \*</sup>, Е. С. Бабитова<sup>а, з</sup>, М. В. Логунов<sup>б</sup>, М. Д. Караван<sup>а, з</sup>, П. В. Козлов<sup>б, в</sup>, А. В. Конников<sup>б</sup>, И. В. Смирнов<sup>а, з, \*\*</sup>

<sup>а</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9

<sup>б</sup>ПО «Маяк», 456784, Озёрск Челябинской обл., пр. Ленина, д. 31

<sup>в</sup>Озёрский технологический институт, филиал НИЯУ «МИФИ», 456783, Озёрск Челябинской обл., пр. Победы, д. 48

<sup>з</sup>Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мурунский пр., д. 28

e-mail: \*cpl@po-mayak.ru, \*\*igor\_smirnov@khlopin.ru

Получена 09.11.2023, после доработки 01.03.2024, принята к публикации 06.03.2024

Представлены результаты оптимизации состава, свойства и результаты лабораторных динамических испытаний экстракционных смесей на основе *n*-изононилкаликс[6]арена для задач очистки щелочных ВАО от <sup>137</sup>Cs. Представлено распределение <sup>137</sup>Cs по продуктам технологической схемы, и определены коэффициенты очистки рафината от <sup>137</sup>Cs. Выявлено, что в случае применения азотной кислоты в качестве реэкстрагирующего раствора в технологическом процессе возможно нитрозирование *n*-изононилкаликс[6]арена, определен состав образующегося продукта. Для предотвращения нитрозирования *n*-изононилкаликс[6]арена на этапе реэкстракции была использована муравьиная кислота, что обеспечило стабильную работу экстракционного стенда в течение 48 ч при извлечении <sup>137</sup>Cs из модельного щелочного ВАО на уровне 99.7%.

**Ключевые слова:** *n*-изононилкаликс[6]арен, жидкостная экстракция, высокоактивные отходы, щелочные отходы, цезий-137.

DOI: 10.31857/S0033831124020052

### ВВЕДЕНИЕ

При переработке на радиохимическом заводе ПО «Маяк» продукции промышленных уран-графитовых реакторов с применением осадительных технологий обезвреживания хвостовых высокоактивных растворов образовывалось значительное количество гетерогенных отходов. В период с 1968 до 1986 гг. для приема и хранения указанных отходов использовался комплекс емкостей-хранилищ, суммарный объем растворов и осадков в которых составляет в настоящее время примерно 14.5 тыс. м<sup>3</sup>. Растворная часть в большей степени представлена нитратом, нитритом, гидроксидом, алюминатом и хроматом натрия, средняя минерализация около 350 г/дм<sup>3</sup>. Основу осадков составляют соединения алюминия, железа, никеля, хрома, марганца, кремния. Общая активность суспензий составляет 90 МКи. Активность растворной части обусловлена, главным образом, радионуклидом <sup>137</sup>Cs, а осадочной части — <sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y, <sup>239</sup>Pu и <sup>241</sup>Am. Подробное рассмотрение щелочных высокоактивных гетерогенных отходов приведено в работе [1].

Комплекс емкостей-хранилищ высокоактивных отходов (ВАО) относится к объектам ядерного

наследия, с увеличением срока эксплуатации которого также возрастает и вероятность протечек и разгерметизации емкостей вследствие старения, коррозии и разрушения конструктивных элементов.

В настоящее время основной технологией отверждения ВАО является остекловывание. На ПО «Маяк» за прошедший период эксплуатации электропечи типа ЭП-500 с 1987 по 2020 гг. было накоплено примерно 7.8 тыс. т кондиционированных ВАО в виде алюмофосфатных стекол [2]. При прямом остекловывании накопленных щелочных ВАО в боросиликатное стекло следует ожидать образования примерно 10 тыс. т стекла. Кроме того, требуется более 50 лет бесперебойной работы электропечи, что неприемлемо с точки зрения обеспечения безопасности комплекса емкостей-хранилищ. Снижение количества остеклованных ВАО может быть достигнуто в варианте предварительного выделения  $\alpha$ - и  $\beta$ -излучающих нуклидов с направлением активных концентратов на остекловывание, а балластных солей — на цементирование.

Специалистами ПО «Маяк» разработана комплексная схема обращения с ВАО сложного химического состава, включающая технологические варианты извлечения и переработки растворной

и осадочной частей отходов [3]. Рассматриваемые варианты переработки растворной части ВАО предусматривают на первом этапе удаление из раствора взвесей и коллоидов с ассоциированными  $\alpha$ -излучающими радионуклидами на модулях тангенциальной ультрафильтрации с получением пермеата,  $\alpha$ -активность которого не превышает  $10^5$  Бк/дм<sup>3</sup>.

Далее предполагается проведение сорбционной или экстракционной очистки фильтрата для снижения объемной активности  $\beta$ -излучающих нуклидов на два-три порядка. После этого фильтрат или рафинат с объемной активностью радионуклидов цезия не более  $10^7$  Бк/дм<sup>3</sup> направляется на цементирование, а концентрат остекловывают с получением радиоактивных отходов 1 класса.

Помимо ПО «Маяк», щелочные ВАО также имеются и на радиохимических заводах США: в Хэнфорде, Окридже и Саванна-Ривер. В национальной лаборатории Окриджа в сотрудничестве с Аргоннской национальной лабораторией была внедрена промышленная экстракционная технология выделения цезия из щелочных ВАО в так называемом CSSX-процессе (Caustic-Side Solvent eXtraction Process) [4]. Данная технология использует селективный к цезию экстрагент на основе каликсарен-краун-эфира. В экстракционную смесь также входят фторорганический солюбилизатор, аминный модификатор и углеводородный разбавитель. Такой подход позволяет извлекать цезий из щелочных ВАО с коэффициентом очистки цезия от натрия более 40 000 и концентрированием до 15 раз в  $0.001$  моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>. Недостатком технологии является очень дорогой и сложный в синтезе экстрагент; кроме того, не обеспечивается выделение актинидов, присутствующих в щелочных отходах ПО «Маяк».

Российскими учеными была предложена экстракционная система на основе трет-бутилкаликс[6]арена, которая позволяет извлекать из щелочных ВАО цезий совместно с  $\alpha$ -излучающими радионуклидами с коэффициентом очистки более 100 для  $\beta$ -излучающих нуклидов и около 10 – для  $\alpha$ -излучающих нуклидов [5]. Однако практическое применение трет-бутилкаликс[6]арена ограничивается его чрезвычайно низкой растворимостью в коммерческих парафиновых растворителях, применяемых на радиохимических предприятиях.

Вместе с тем для выделения цезия из щелочных ВАО могут быть использованы многие каликсарены. Эти макроциклические полифенольные соединения легко получают циклоконденсацией *para*-алкилзамещенных фенолов с формальдегидом [6]. Возможность использования гидроксикаликс[*n*]аренов для совместной экстракции цезия и америция из щелочных сред продемонстрирована на модельных растворах и реальных ВАО [7–9]. Оптимальное сочетание высоких экстракционных характеристик и удельной растворимости в *n*-парафиновом разбавителе показывает *n*-изононилкаликс[6]арен

(ИН6) в присутствии смесового солюбилизатора – *meta*-нитробензотрифторида (Ф-3) и диметилового эфира диэтиленгликоля (диглим). Проведенные на ПО «Маяк» динамические испытания экстракционной системы на основе ИН6 показали возможность переработки ВАО с коэффициентом очистки рафината от <sup>137</sup>Cs более 500 при 10-кратном концентрировании <sup>137</sup>Cs в реэкстракте. Экстракционная смесь в ходе испытаний показала стабильность эксплуатационных характеристик на протяжении 105 ч непрерывной работы [10]. Исключением являлось снижение плотности экстракционной смеси, связанное, по данным ВЭЖХ, с вымыванием солюбилизаторов из экстракционной смеси.

Использованный в упомянутых выше испытаниях ИН6 был синтезирован в Лаборатории химии каликсаренов ИОФХ им. А.Е. Арбузова из импортного сырья. К настоящему времени в ООО «НЕОХИМ», г. Волжский был налажен синтез ИН6 из отечественного сырья и наработан 1 кг экстрагента.

Разработан новый состав экстракционной смеси, содержащий в качестве солюбилизатора более технологичный дибутиловый эфир диэтиленгликоля (ДБЭДЭГ). Первичная проверка нового состава проведена в статических условиях на щелочных модельных ВАО. Коэффициент распределения <sup>137</sup>Cs составил около 5, что, по расчетным оценкам, может обеспечить в динамическом режиме извлечение из ВАО до 99.9% цезия на восьми ступенях экстракционного блока.

В данной работе детально исследованы экстракционные и физико-химические свойства экстракционной системы на основе ИН6, синтезированного из отечественного сырья, и проведены динамические испытания процесса выделения <sup>137</sup>Cs из модельных щелочных ВАО ПО «Маяк».

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Методики химического и радиометрического анализа*

Анализ содержания цезия и натрия проводили на оптическом эмиссионном спектрометре ICPE-9000 с использованием мини-горелки в аксиальном режиме.

ЖХ-МС спектры получали на хромато-масс-спектрометре MaXis Bruker Daltonik GmbH при положительной ионизации после ввода через хроматографическую колонку. ИК спектры ИН6 и продукта его нитрозирования получали на приборе Simex FT-801 с приставкой НПВО фирмы Simex с алмазным кристаллом однократного отражения при спектральной ширине щели  $4 \text{ см}^{-1}$ . Элементный анализ проводили на элементном анализаторе Euro EA3028-NT для одновременного определения C, H, N (три параллельных измерения), массовую долю кислорода рассчитывали по формуле

$$\omega(\text{O}) = 100 - \sum \omega(\text{C}, \text{H}, \text{N}). \quad (1)$$

Концентрацию ИН6 в додекане определяли по УФ спектру на приборе Shimadzu UV2600. Вязкость растворов определяли на капиллярном вискозиметре Cannon Fenske n119, размер 75, при 25°C.

Активность  $^{137}\text{Cs}$  в пробах статических экспериментов измеряли на сцинтилляционном  $\gamma$ -спектрометре DeskTop InSpector (Canberra) на основе NaI-детектора  $51 \times 51$  мм с колодезем. В процессе динамических испытаний идентификацию  $\gamma$ -излучающих нуклидов, измерение их активности и спектра образцов, приготовленных из анализируемых растворов, выполняли на полупроводниковом спектрометре энергий гамма-излучения типа СЕГ-01 ППД.

### Материалы и реактивы

ИН6, синтезированный в ООО «НЕОХИМ» из отечественного сырья, по данным спектральных исследований, практически идентичен ИН6, синтезированному в ИОФХ им. А.Е. Арбузова из импортного сырья. Структурная формула ИН6 представлена на рис. 1.

Для подтверждения структуры ИН6 был охарактеризован методами ЖХ-МС (рис. 2), ИК спектроскопии (рис. 3) и элементного анализа (табл. 1).

Основным растворителем ИН6 для статических экспериментов был додекан (х.ч., «Вектон»). Для предотвращения образования третьей фазы использовали солюбилизатор – ДБЭДЭГ с содержанием

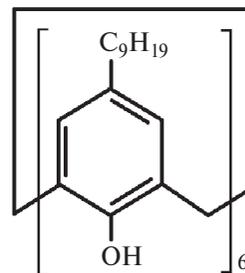


Рис. 1. Структурная формула ИН6.

основного вещества 99.2 мас%, синтезированный в ИОХ СО РАН, г. Новосибирск. Для сравнения использовали ранее проверенные солюбилизаторы – Ф-3 производства фирмы Rhodia (Франция) и диглим производства ACROS.

В динамических испытаниях в качестве разбавителя использовали применяемый на заводе РТ-1 *n*-парафин фракции C<sub>13</sub> производства ООО «КИНЕФ». Для построения изотермы и установления формальных составов сольватов в качестве разбавителя использовали неполярный и прозрачный в ИК области тетрахлорэтилен, который был очищен перегонкой ( $T_{\text{кип}} = 121^\circ\text{C}$ ). Растворы ИН6 в тетрахлорэтилене и додекане готовили по точной навеске экстрагента и предварительно промывали в течение 15 мин 1 моль/дм<sup>3</sup> NaOH, а затем 1 моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> при соотношении O : B, равном 1 : 2.

Неорганические реактивы, использованные в работе, соответствовали квалификации х.ч. и ч.д.а.

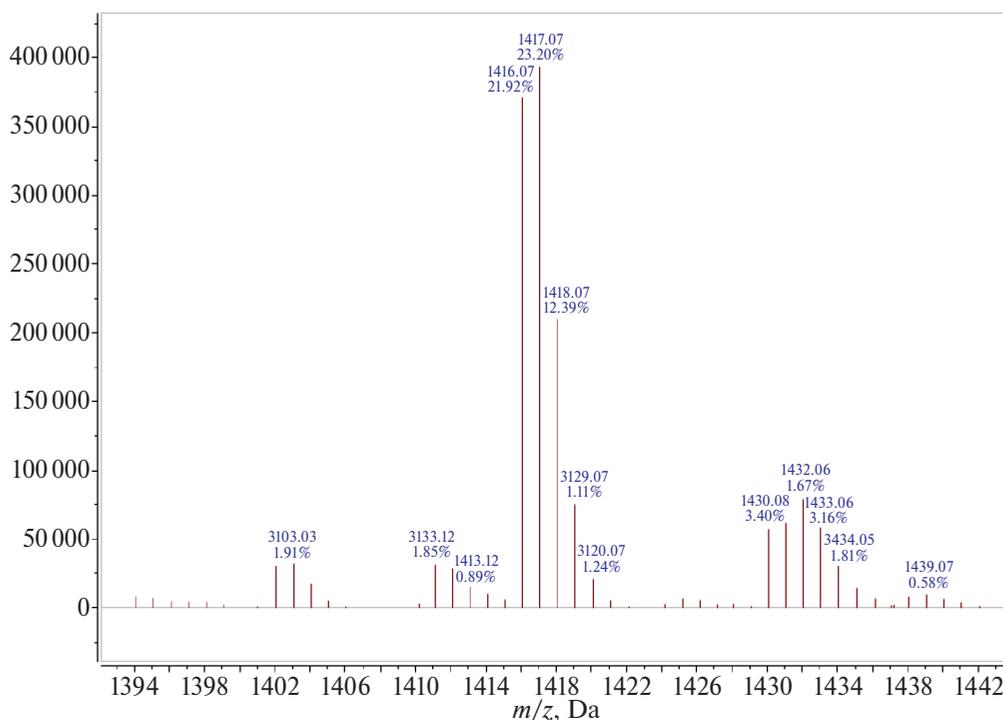


Рис. 2. Масс-спектр ИН6 ( $m/z$  1417 – молекулярный пик  $[\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6\text{Na}]^+$ ).

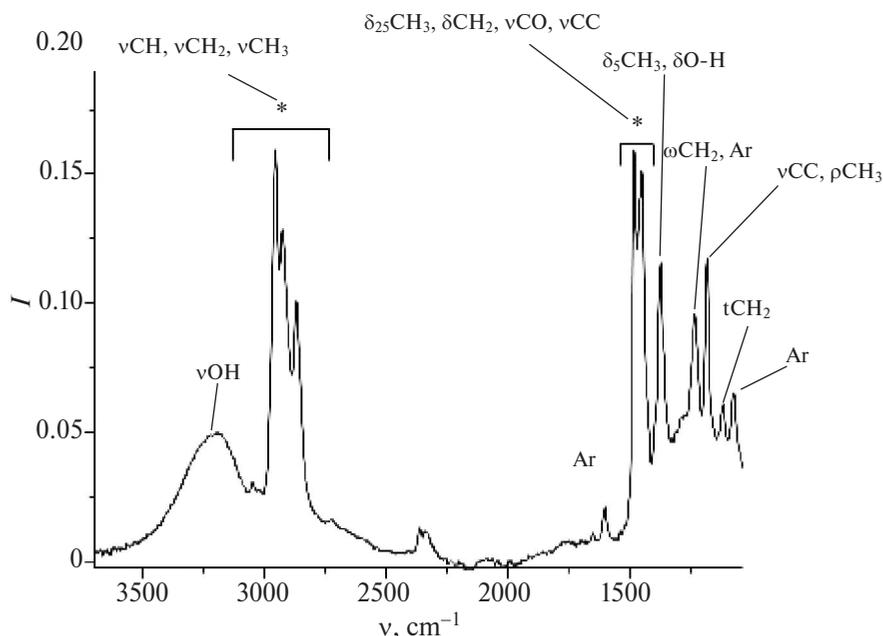


Рис. 3. ИК спектр ИН6 ( $\nu$  – валентные,  $\delta$  – деформационные,  $\omega$  – веерные,  $t$  – крутильные,  $\rho$  – маятниковые, Ar – колебания ароматической системы).

Таблица 1. Данные элементного анализа ИН6

ИН6	$\omega(\text{C}),$ %	$\omega(\text{H}),$ %	$\omega(\text{O}),$ %	Брутто- формула
Найдено	79.5	10.1	10.4	$\text{C}_{96}\text{H}_{144}\text{O}_6$
Вычислено	82.6	10.3	7.1	

(«Вектон»). Постоянство ионной силы водных фаз с различными значениями pH в статических экспериментах поддерживали путем смешивания в разных соотношениях исходных водных растворов 1 моль/дм<sup>3</sup> NaHCO<sub>3</sub> и NaOH. При построении изотермы экстракции (метод насыщения) использовали раствор гидроксида цезия, полученный в результате реакции растворов гидроксида бария и сульфата цезия (х.ч., «Вектон») после удаления осадка сульфата бария.

Состав модельного раствора, имитирующий растворную часть одной из емкостей накопленных щелочных ВАО, приведен в табл. 2.

Таблица 2. Состав модельного раствора ВАО

Элементы	$C_{\text{кат}},$ г/дм <sup>3</sup>	Анионы	$C_{\text{ан}},$ г/дм <sup>3</sup>	Плотность, г/см <sup>3</sup>
Na	100	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	110	1.195
Al	6.0	OH <sup>-</sup>	64	
Cr	0.4	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	35	
Si	0.2	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.5	
Cs	0.05			

В полученный модельный раствор вносили метку реального высокоактивного щелочного раствора с коэффициентом разведения 1000. Раствор тщательно перемешивали и выдерживали в течение 24 ч. Объемная активность радионуклида <sup>137</sup>Cs в модельном растворе составила  $3.7 \times 10^7$  Бк/дм<sup>3</sup>, а мощность экспозиционной дозы  $\gamma$ -излучения составила 0.74 мкР/(с·дм<sup>3</sup>). Расчетное значение удельной активности  $\alpha$ -излучающих нуклидов, исходя из разведения исходной метки, составило 26 кБк/дм<sup>3</sup>.

#### Методика измерения гидродинамического радиуса и коэффициента трансляционной диффузии

При исследовании агрегации ИН6 в тетрагидрофуране предварительно была проведена экстракция в системе 0.08 моль/дм<sup>3</sup> CsNO<sub>3</sub>–40 г/дм<sup>3</sup> ИН6 при pH 13.54 и в системе 1 моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>–40 г/дм<sup>3</sup> ИН6 (O : B = 1 : 1, перемешивание 15 мин). Полученные равновесные органические фазы после центрифугирования анализировали методом динамического

светорассеяния (ДСР) при 20°C спустя 1 ч (свеже-приготовленная ОФ), 1 сут и 1 неделю после экстракции. Измерения проводили при 654 или 445 нм в зависимости от интенсивности рассеяния.

### *Методики определения свойств органической фазы*

Для определения плотности додекана и экстракционных смесей на основе ИН6 в додекане проводили 4 параллельных взвешивания 1 см<sup>3</sup> каждого образца.

Вязкость рассчитывали исходя из замеренного времени прохождения раствора от верхней риски вискозиметра до нижней (3 параллельных измерения) по формуле:

$$\eta_{\text{раствора}} = \frac{t_{\text{раствора}}}{t_{\text{растворителя}}} \cdot \eta_{\text{растворителя}}, \quad (2)$$

где  $t_{\text{раствора}}$  и  $t_{\text{растворителя}}$  — время истечения раствора и растворителя (додекан), а  $\eta_{\text{растворителя}}$  — вязкость додекана (1.34 сП).

Для измерения времени расслаивания использовали пробирки с рисками в средней трети слоя органической и водной фаз. Содержимое пробирки с органической и водной фазами (О : В = 1 : 1) перемешивали на шейкере со скоростью 400 об/мин в течение 1 мин и измеряли время, за которое граница раздела фаз проходила от одной риски до другой. По результатам трех параллельных измерений рассчитывали среднюю скорость расслаивания. В каждом опыте для сравнения определяли скорость расслаивания додекана.

### *Вымывание ИН6 и ДБЭДЭГ из органической фазы*

Для определения степени вымывания ИН6 и ДБЭДЭГ из органической фазы в водную исследуемую органическую фазу контактировали с водной фазой заданного состава в течение 30 мин при перемешивании (О : В = 3 : 100), полученную эмульсию разделяли центрифугированием. Равновесную водную фазу отделяли и частично нейтрализовывали: после контакта с кислотой и щелочью до pH 4–9, с модельным раствором ВАО — до pH > 12. Растворенный ИН6 в нейтральной водной фазе экстрагировали додеканом двумя последовательными контактами (О : В = 3 : 4). Содержание ИН6 в объединенном экстракте определяли посредством УФ-спектрометрии по предварительно разработанной методике. Содержание ДБЭДЭГ в экстракте определяли аналогично методом ИК-НПВО.

### *Методики проведения экстракции и нитрозирования ИН6*

Статические эксперименты по экстракции проводили при перемешивании органической и водной фаз при температуре 20–22°C в течение 15 мин при соотношении объемов О : В, равном 1 : 1. Активность <sup>137</sup>Cs в пробах равновесных органических и водных фаз определяли  $\gamma$ -спектрометрически. Содержание стабильных металлов в равновесной водной и органической фазах определяли методом ICP-OES. Из органической фазы предварительно проводили реэкстракцию металлов раствором 1 моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>.

Коэффициенты распределения радионуклидов рассчитывали по формуле:

$$D = A_{\text{орг}} / A_{\text{водн}}, \quad (3)$$

где  $A$  — объемная активность радионуклида в органической и водной фазах.

Коэффициент распределения стабильного цезия и натрия рассчитывали по формуле:

$$D = C_{\text{орг}} / C_{\text{водн}}, \quad (4)$$

где  $C$  — равновесная концентрация металла в органической и водной фазах.

Коэффициент разделения рассчитывали по формуле:

$$SF = D_a / D_b, \quad (5)$$

где  $D_a$  и  $D_b$  — коэффициенты распределения соответствующих компонентов.

Нитрозирование ИН6 проводили путем перемешивания равных объемов раствора 40 г/дм<sup>3</sup> ИН6 в додекане и свежеприготовленного раствора, содержащего 1 моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> и 0.8 моль/дм<sup>3</sup> NaNO<sub>2</sub>, в течение 5 мин. Полученный аморфный осадок оранжевого цвета отделяли фильтрованием, промывали дистиллированной водой и сушили в течение недели при 60°C. Высушенный осадок анализировали методами ИК-НПВО-спектрометрии и СНН-анализа.

### *Описание экстракционного стенда и методики проведения динамических испытаний*

Динамические испытания проводили на лабораторной экстракционной установке (ЛЭУ), включающей в себя:

- два экстракционных блока типа «смеситель—отстойник» с пульсационным перемешиванием фаз, по 10 ступеней в каждом блоке (рис. 4);
- два пульсатора для перемешивания фаз и транспортировки растворов по ступеням экстракторов;
- перистальтические насосы фирмы Heidolph для дозирования реагентов.



Рис. 4. Лабораторный экстракционный блок типа «смеситель—отстойник».

Принципиальная схема ЛЭУ для проведения испытаний представлена на рис. 5.

Проверяемый технологический процесс включал следующие стадии:

- экстракционное извлечение  $^{137}\text{Cs}$  на 9 ступенях блока экстракции при соотношении О : В, равном 1 : 1;
- дополнительное отстаивание экстракта в 10-й ступени блока экстракции;
- реэкстракцию  $^{137}\text{Cs}$  на 10 ступенях блока реэкстракции при соотношении О : В, равном 2 : 1.

Регенерацию оборотной экстракционной смеси не проводили. Отработавшую экстракционную смесь после блока реэкстракции через емкость-сборник подавали в первую ступень блока экстракции.

В динамическом режиме были проверены следующие системы:

- экстракция раствором  $40 \text{ г/дм}^3$  ( $0.0287 \text{ моль/дм}^3$ ) ИН6 в *n*-парафине, реэкстракция  $1 \text{ моль/дм}^3 \text{ HNO}_3$ ;

– экстракция раствором  $40 \text{ г/дм}^3$  ИН6 в *n*-парафине с добавлением 3 об% ДБЭДЭГ, реэкстракция  $1 \text{ моль/дм}^3 \text{ HNO}_3$ ;

– экстракция раствором  $40 \text{ г/дм}^3$  ИН6 в *n*-парафине с добавлением 3 об% ДБЭДЭГ, реэкстракция раствором  $2 \text{ моль/дм}^3$  муравьиной кислоты.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Экстракция в статических условиях: влияние состава органической фазы*

Для оптимизации состава экстракционной смеси на основе ИН6 было исследовано влияние солилизатора на эффективность экстракции цезия. Водная фаза для проведения экстракционных экспериментов представляла собой смесь водных растворов  $1 \text{ моль/дм}^3$  гидроксида натрия и  $1 \text{ моль/дм}^3$  бикарбоната натрия (9 : 1) с рН 13.6 (близка к рН модельного щелочного ВАО) с содержанием стабильного цезия  $10^{-6} \text{ моль/дм}^3$  и меткой  $^{137}\text{Cs}$  ( $2.3 \text{ кБк/см}^3$ ).

Органические фазы были представлены растворами  $20 \text{ г/дм}^3$  ( $0.014 \text{ моль/дм}^3$ ) ИН6 в следующих разбавителях:

- додекане;
- додекане с добавкой от 1.5 до 15 об% Ф-3;
- додекане с добавкой от 1.5 до 15 об% диглима;
- додекане с добавкой от 1.5 до 15 об% ДБЭДЭГ.

Ранее в качестве солибилизирующих добавок для ИН6 использовали Ф-3 и диглим [9]. Но диглим растворим в воде (смешивается с водой) и в процессе экстракции полностью вымывается из органической фазы. Вымывание Ф-3 из органической фазы в щелочные водные растворы тоже была неприемлемо высоким. В связи с этим в качестве солилизатора был проверен ДБЭДЭГ, практически нерастворимый в воде. Ф-3 и диглим были взяты для сравнения.



Рис. 5. Принципиальная схема ЛЭУ.

В процессе экстракции из водных сред с содержанием цезия  $10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup> не наблюдалось образование третьей фазы, осадков и плохо расслаивающихся эмульсий для всех исследованных составов органических фаз.

Прежде всего было исследовано влияние солюбилизующих добавок на эффективность экстракции цезия (рис. 6).

Из полученных данных можно сделать вывод, что добавка ДБЭДЭГ даже в минимальной концентрации резко снижает эффективность экстракции цезия. В случае Ф-3 и диглима снижение коэффициентов распределения цезия наблюдалось только при концентрации солюбилизаторов выше 12%. При использовании смеси двух солюбилизаторов — ДБЭДЭГ и Ф-3 — наблюдается небольшой рост коэффициентов распределения цезия (до 12) при соотношении ДБЭДЭГ/Ф-3 = 1/4. Но и в таких смесях коэффициенты распределения цезия существенно ниже, чем в чистом додекане (24). Таким образом, при применении ДБЭДЭГ в качестве солюбилизирующей добавки для ИН6 в процессе экстракции цезия целесообразно использовать растворы с минимальными добавками солюбилизатора (<5%).

#### Изотерма экстракции, составы сольватов, соэкстракция натрия и других стабильных элементов

Зависимости коэффициентов распределения цезия, рубидия и натрия от рН водной фазы при постоянной ионной силе представлены на рис. 7.

Следует отметить типичный для фенолов вид зависимостей с максимумом  $D_{Cs}$  в диапазоне рН 13.4–13.6. Первоначальный рост  $D_{Cs}$  связан с возрастанием степени диссоциации гидроксильных групп ИН6. Дальнейшее снижение  $D_{Cs}$  вызвано конкурентной

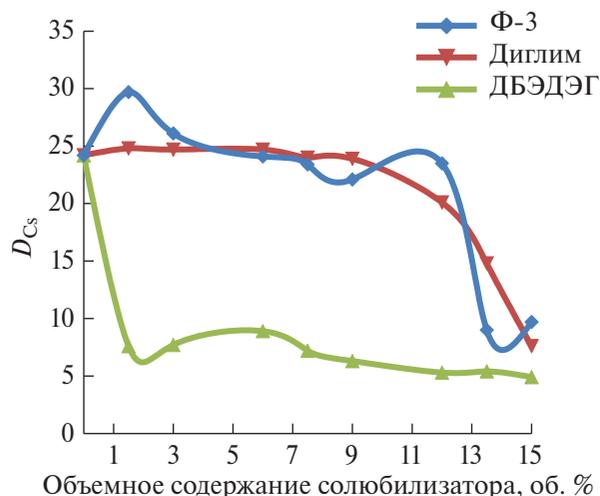


Рис. 6. Экстракция цезия из водных растворов (рН 13.6) органическими фазами, содержащими от 0 до 15 об% солюбилизатора.

экстракцией натрия. ИН6 не обладает высокой селективностью: в условиях максимального коэффициента распределения цезия  $SF_{Cs/Na} = 30$  и  $SF_{Cs/Rb} = 2$ .

Изотерма экстракции цезия раствором 40 г/дм<sup>3</sup> ИН6 в тетрахлорэтилене представляет собой кривую с выходом на насыщение (рис. 8, а). Согласно полученным экспериментальным данным, при насыщении экстрагируется сольват цезия с ИН6 состава  $M_2L$ . Методом сдвига равновесия были определены составы сольватов в области, далекой от насыщения экстрагента цезием (рис. 8, б). Было установлено, что в таких условиях образуется моносольват цезия с ИН6.

#### Агрегация ИН6 в органической фазе

При изучении экстракции цезия растворами ИН6 в додекане было обнаружено существенное снижение коэффициентов распределения после выдержки свежей органической фазы (табл. 3).

Такое поведение экстракционной системы во времени может быть связано с известной для каликсаренов способностью к агрегации в растворах, влияющей на экстракционную способность системы [7].

Для подтверждения предположения о влиянии агрегации в равновесной органической фазе спустя 1 ч, 1 сут и 1 неделю после экстракции (табл. 4) методом ДСР были определены гидродинамические радиусы частиц  $R_h$  и коэффициенты трансляционной диффузии  $D_t$ .

Полученные данные демонстрируют рост гидродинамического радиуса частиц ИН6 во времени, при этом коэффициент диффузии уменьшается. После реэкстракции — контакта раствора 40 г/дм<sup>3</sup> ИН6 в тетрахлорэтилене с раствором 1 моль/дм<sup>3</sup>  $HNO_3$  — в равновесных органических фазах спустя 1 ч и 1 сут частиц с радиусом больше 1 нм обнаружено не было.

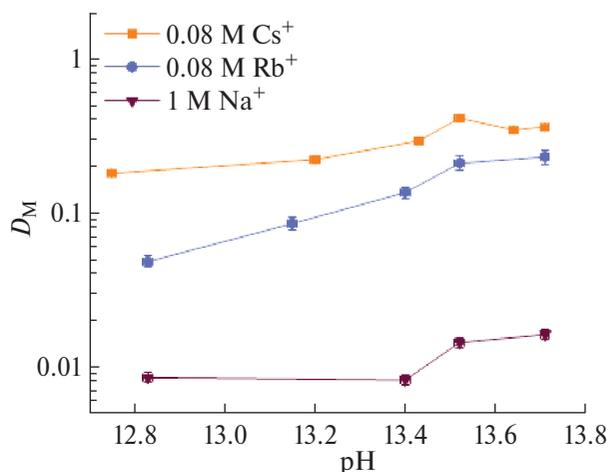
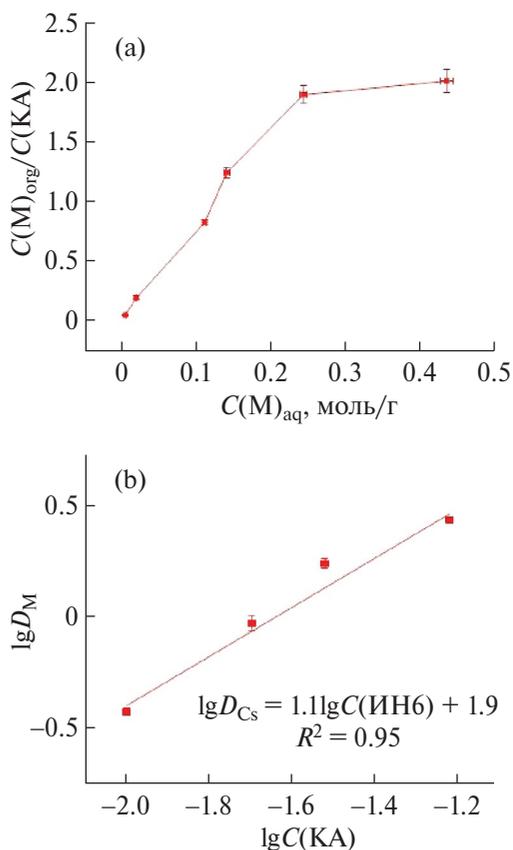


Рис. 7. Зависимости коэффициента распределения металлов от рН исходной водной фазы при их экстракции раствором 40 г/дм<sup>3</sup> ИН6 в  $C_2Cl_4$ .



**Рис. 8.** Изотерма экстракции цезия раствором 40 г/дм<sup>3</sup> ИН6 в C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (а) и зависимость lgD<sub>Cs</sub> от lgC(ИН6) при pH 13.64 и постоянной ионной силе (б).

**Следует отметить**, как описано в методической части, что свежие растворы ИН6 в додекане (табл. 3) при приготовлении промывали щелочью и азотной кислотой, при этом за сутки выдержки агрегация предположительно произошла. С учетом данного факта можно предположить, что промывка азотной кислотой снижает агрегативную устойчивость молекул ИН6.

#### Реэкстракция и рецикл экстрагента

Для реэкстракции цезия из экстрагента на основе гидрокси-каликсаренов теоретически можно использовать любые кислоты. Нами были проверены в качестве реэкстрагентов цезия растворы, содержащие 2 моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>, 1 моль/дм<sup>3</sup> щавелевой или муравьиной кислот, 0.5 моль/дм<sup>3</sup> борной кислоты. Первые три реэкстрагента можно использовать при любом способе последующего отверждения цезиевого реэкстракта, а борную кислоту — только при варке из него боросиликатного стекла.

Для проведения опытов экстракт, полученный при перемешивании раствора экстрагента с модельным раствором ВАО при соотношении О : В, равном 1 : 2, и времени контакта фаз 10 мин, отделяли от водной фазы центрифугированием. В этих условиях коэффициент распределения цезия составил 1.9.

**Таблица 3.** Экстракция цезия-137 из имитатора щелочных ВАО растворами ИН6 в додекане сразу и через сутки после приготовления органической фазы

ИН6, г/дм <sup>3</sup>	Коэффициент распределения цезия	
	Свежая органическая фаза	Через сутки
20	9.7	3.7
40	24.6	3.2
60	40.0	8.0

**Таблица 4.** Гидродинамический радиус ИН6 ( $R_h$ ) и коэффициенты трансляционной диффузии ( $D_t$ ) в системе 40 г/дм<sup>3</sup> ИН6 в тетрахлорэтиллене — 0.08 моль/дм<sup>3</sup> Cs<sup>+</sup> при pH 13.54

Время выдержки	$D_t \times 10^{12}$ , м <sup>2</sup> /с	$R_h$ , нм
1 ч	3–2	~50
24 ч	2.3 ± 0.2	100 ± 10
1 неделя	1.6 ± 0.1	150 ± 5

Далее органическую фазу контактировали с реэкстрагентом при соотношении О : В, равном 1 : 2. Разделение фаз при реэкстракции проводили отстаиванием в течение 2 мин. Результаты опытов по реэкстракции приведены в табл. 5.

**Таблица 5.** Реэкстракция цезия-137 из органической фазы 40 г/л ИН6 в додекане с добавкой 3 об% ДБЭДЭГ

Реэкстрагент	Концентрация, моль/дм <sup>3</sup>	$D_{Cs}$
Азотная кислоты	2.0	0.23
Муравьиная кислота	1.0	0.07
Борная кислота	0.5	1.6
Щавелевая кислота	1.0	4.6

Проведенные эксперименты подтверждают возможность использования для реэкстракции цезия раствора азотной или муравьиной кислоты. В то же время растворы щавелевой и борной кислот цезий реэкстрагируют плохо. Этот факт нельзя объяснить только различием в степени диссоциации эффективных и неэффективных реэкстрагентов, поскольку, например, константа диссоциации щавелевой кислоты первой ступени почти на два порядка выше, а константа диссоциации второй ступени всего лишь втрое ниже константы диссоциации муравьиной кислоты [11]. Скорее всего, полученные результаты для муравьиной и азотной кислот в отличие от щавелевой и борной кислот связаны со склонностью

последних образовывать в растворах димеры либо иные полимеризованные ассоциаты. Так, например, известно, что в избытке щавелевой кислоты преимущественно образуется относительно слабо растворимый (не склонный к диссоциации) тетраоксалат цезия  $CsH_3(C_2O_4)_2$ . [12]. В свою очередь борная кислота в водном растворе гидролизуется до  $H^+[B(OH)_4]^-$ , этот комплекс практически не склонен к диссоциации [11], а в присутствии небольшого количества щелочи образуются тетрабораты.

Органическая фаза после реэкстракции азотной кислотой была использована для повторной экстракции цезия из модельного ВАО. Коэффициент распределения цезия был равен 1.6, т.е. практически идентичен первой экстракции.

#### Свойства экстракционной смеси

Результаты определения плотности и вязкости экстракционных смесей приведены в табл. 6.

Можно заметить, что растворы ИН6 в додекане с добавкой ДБЭДЭГ по плотности и вязкости практически не отличаются от чистого додекана.

Результаты измерения скорости расслаивания органической фазы состава 40 г/дм<sup>3</sup> ИН6 в додекане в присутствии 3 об% ДБЭДЭГ и водных фаз различного состава приведены в табл. 7. В некоторых случаях измерить скорость расслаивания не удалось, поскольку вместо четкой границы раздела фаз наблюдалось образование и укрупнение капель во всем объеме фазы.

Из полученных данных можно сделать вывод о незначительном влиянии состава водной фазы на скорость расслаивания экстракционной смеси на основе ИН6. Она остается достаточной для использования в аппаратах типа «смеситель—отстойник».

#### Вымывание ИН6 и ДБЭДЭГ из органической фазы в водные растворы

Результаты определения степени вымывания ИН6 и ДБЭДЭГ из органической фазы (состава 40 г/дм<sup>3</sup> ИН6 в додекане в присутствии 3 об% ДБЭДЭГ) в различные водные фазы приведены в табл. 8.

Полученные данные свидетельствуют о незначительном вымывании ИН6 из органической фазы в водные, в особенности в модельный щелочной ВАО с высоким солесодержанием. За один контакт

**Таблица 6.** Плотность и вязкость экстракционных смесей

Органическая фаза	$\rho_{ср}^*$ , г/см <sup>3</sup>	$\eta$ , сП
Додекан	0.756	1.34
40 г/дм <sup>3</sup> ИН6 в додекане	0.760	1.58
40 г/дм <sup>3</sup> ИН6 + 3 об% ДБЭДЭГ в додекане	0.766	1.59

из органической фазы вымывается менее 0.02% ИН6. Степень вымывания солибилизатора — ДБЭДЭГ — примерно на порядок выше. Можно предположить, что основные потери экстракционной смеси будут связаны с эмульсионным уносом водными фазами, а не с вымываемостью компонентов.

#### Стендовые испытания

**ИН6 в *n*-парафине и реэкстракция азотной кислотой (режим 1).** Результаты статических экспериментов не исключали потенциальную возможность применения экстракционной системы на основе ИН6 без введения солибилизатора. С практической точки зрения двухкомпонентная экстракционная система предпочтительна по сравнению с трехкомпонентной.

В связи с этим для первого режима динамических испытаний было решено использовать:

— в качестве экстракционной смеси — 40 г/дм<sup>3</sup> ИН6 в *n*-парафине;

— в качестве реэкстрагирующего раствора — 1 моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>.

Содержание <sup>137</sup>Cs в рафинате и реэкстракте в зависимости от времени работы представлено на рис. 9.

Общее время непрерывной работы экстракционного стенда в данном режиме составило 47 ч. За это время было переработано 7.5 дм<sup>3</sup> модельного щелочного ВАО, а экстракционная смесь совершила 12.5 циклов обращения.

Спустя 12 ч работы экстракционного стенда было замечено образование белых осадков в ступенях блока реэкстракции с первой по пятую, а также образование микроэмульсии в оборотном экстрагенте. Перенос водной фазы с микроэмульсией в оборотном

**Таблица 7.** Скорость расслаивания фаз

Водная фаза	$v_{орг}^{ср}$ , мм/с		$v_{водн}^{ср}$ , мм/с	
	40 г/дм <sup>3</sup> ИН6 + 3 об% ДБЭДЭГ в додекане	додекан	40 г/дм <sup>3</sup> ИН6 + 3 об% ДБЭДЭГ в додекане	додекан
Модельный ВАО	0.5	2.0	0.5	—
1 моль/дм <sup>3</sup> HNO <sub>3</sub>	0.7	5.0	0.6	2.0
1 моль/дм <sup>3</sup> NaOH	0.6	—	0.6	—

**Таблица 8.** Вымываемость ИН6 и ДБЭДЭГ в различные водные фазы

Водная фаза	ИН6, г/дм <sup>3</sup>	Доля ИН6, %	ДБЭДЭГ, г/дм <sup>3</sup>	Доля ДБЭДЭГ, %
Модельный раствор ВАО	<0.01	<0.02	0.035	0.06
1 моль/дм <sup>3</sup> HNO <sub>3</sub>	0.027	0.07	0.20	0.3
1 моль/дм <sup>3</sup> NaOH	0.023	0.06	0.15	0.2

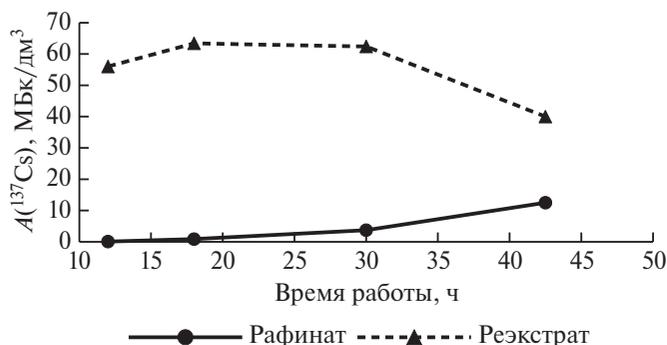
экстрагенте из блока реэкстракции в первую ступень блока экстракции был небольшим (3 см<sup>3</sup> на 1 дм<sup>3</sup>) и не оказывал влияния на работу блока экстракции. После 12 ч работы проскок <sup>137</sup>Cs в рафинат составлял 2.4%.

Спустя 25 ч работы в 10-й ступени блока экстракции отметили значимое образование осадка объемом примерно 2 см<sup>3</sup> на границе раздела фаз и присутствие в восьмой и девятой ступенях небольшого объема хлопьев. Остальные ступени блока экстракции были чистыми. В блоке реэкстракции осадков не наблюдали.

К моменту остановки экстракционного стенда (47 ч работы) в блоке экстракции наблюдали вязкие темно-коричневые густые образования на дне ступеней с четвертой по десятую. Проскок <sup>137</sup>Cs в рафинат составлял 40.2%.

Экстракция цезия в статических условиях исходной экстракционной смесью и смесью, отобранной спустя 25 и 47 ч работы, показала снижение коэффициентов распределения цезия с 16.7 до 4.9 и 0.4 соответственно. Такое сильное снижение эффективности экстракции цезия, скорее всего, связано с выпадением в осадок основной части ИН6.

Результаты анализа распределения стабильных компонентов (Na, Al, Cr, Si, Rb, Ca) по потокам

**Рис. 9.** Распределение <sup>137</sup>Cs по технологическим продуктам.

схемы показали, что в реэкстракте присутствует натрий — 1.2 г/дм<sup>3</sup> (1.1% от исходного) и алюминий — 0.1 г/дм<sup>3</sup> (2.2% от исходного). При равных потоках экстрагента и исходного раствора это свидетельствует о том, что условные коэффициенты распределения натрия на стадии экстракции достигли 0.01, а алюминия — 0.008. Однако поступление слабо экстрагирующихся элементов в экстракт возможно не столько за счет экстракции (образования сольвата с активным компонентом экстракционной смеси), сколько за счет захвата микроэмульсии исходного раствора потоком органической фазы. В отсутствие промывки экстракта все захваченные с микроэмульсией стабильные примеси неизбежно поступают в реэкстракт. Это предположение отчасти подтверждается тем, что в реэкстракте в миллиграммовых количествах обнаружены и другие стабильные элементы, содержащиеся в исходном растворе.

Как упоминалось выше, в данном режиме проскок <sup>137</sup>Cs в рафинат на момент окончания испытаний составлял 40% (14.9 МБк/дм<sup>3</sup>), коэффициент очистки рафината от <sup>137</sup>Cs не превышал 2,5.

**ИН6 в парафине с солюбилизатором и реэкстракция азотной кислотой (режим 2).** С целью предотвращения образования осадков в экстракционную систему был добавлен солюбилизатор — ДБЭДЭГ. Для работы экстракционного стенда во втором режиме были использованы:

— в качестве экстракционной смеси — раствор 40 г/дм<sup>3</sup> ИН6 в *n*-парафине с добавлением 3 об% ДБЭДЭГ;

— в качестве реэкстрагирующего раствора — 1 моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>.

Общее время работы экстракционного стенда составило 29 ч. Экстракционный стенд работал непрерывно 12 ч с последующим перерывом 56 ч, после чего непрерывно проработал еще 17 ч. На период остановки экстракционные блоки не опорожнялись, отстоявшиеся органическая и водные фазы оставались в ступенях блоков.

В первые 12 ч работы видимых нарушений в работе установки, кроме сохраняющейся микроэмульсии в блоке реэкстракции, не отмечалось. Спустя 12 ч работы отобрали пробу оборотной экстракционной смеси, провели экстракцию <sup>137</sup>Cs в статике и обнаружили незначительное снижение коэффициента распределения с 5.6 до 4.6. Аналогичный эксперимент, проведенный с оборотной экстракционной смесью, отобранной после 12 ч работы и 56 ч выдержки, показал снижение коэффициента распределения <sup>137</sup>Cs до 1.1.

Спустя 3 ч работы после повторного запуска стенда (общее время работы 15 ч) наблюдали образование осадков как в блоке экстракции, так и в блоке реэкстракции. Через 29 ч работы наблюдали образование хлопьевидного осадка на границе раздела фаз и смолообразной массы на дне ячеек. На момент

остановки проскок  $^{137}\text{Cs}$  в рафинат составлял 37% (13.1 МБк/дм<sup>3</sup>), коэффициент очистки рафината от  $^{137}\text{Cs}$  составил 2.8.

В ходе предыдущих статических экспериментов в экстракционных системах на основе раствора ИН6 в *n*-парафине с добавкой 3 об% ДБЭДЭГ в качестве солюбилизатора образование осадков не наблюдалось. В динамическом эксперименте в присутствии солюбилизатора в отличие от первого этапа испытаний осадки образовывались и на ступенях экстракции, и на ступенях реэкстракции. Это позволяет предположить, что осадкообразование связано с химической реакцией каликсарена ИН6 с компонентами водных растворов.

Литературные данные свидетельствуют о том, что в экспериментах по экстракции цезия из щелочных ВАО Хэнфорда наблюдалось нитрозирование алкилфенолов [13]. Таким образом, в качестве наиболее вероятной реакции следует рассмотреть нитрозирование фенольных колец каликсарена азотистой кислотой, образующейся при взаимодействии нитрита натрия (компонент модельного ВАО) с азотной кислотой, входящей в состав реэкстрагента. Перенос нитрита натрия из модельного щелочного ВАО в зону азотнокислой реэкстракции может быть связан с микроэмульсионным уносом, который в ходе испытаний составлял примерно 3 см<sup>3</sup> на 1 дм<sup>3</sup> оборотного экстрагента. При таком поступлении концентрация нитрит-ионов в реэкстракте может достигать сотен мг/дм<sup>3</sup>, чего вполне достаточно для монокислотирования около 8% ИН6 за один контакт экстракта с азотнокислым реэкстрагентом. Нитропроизводное ИН6 существенно хуже растворимо в додекане даже в присутствии солюбилизатора и выпадает в осадок. Следует отметить, что в ходе предыдущих динамических испытаний экстракционной системы на основе ИН6 в додекане со смешанным солюбилизатором 10 об% диглима + 10 об% Ф-3 мы не наблюдали образования осадков в органической фазе и снижения эффективности экстракции цезия [10]. Очевидно, что высокое содержание более эффективных солюбилизаторов обеспечивает растворимость нитропроизводных ИН6 в додекане, а на эффективность экстракции цезия нитрозирование ИН6, вероятно, заметно не влияет.

**ИН6 в *n*-парафине с солюбилизатором и реэкстракция муравьиной кислотой (режим 3).** Для исключения процесса нитроирования ИН6 в качестве реэкстрагирующего раствора был использован раствор 2 моль/дм<sup>3</sup> муравьиной кислоты, которая, по данным статических экспериментов, обеспечивает эффективную реэкстракцию цезия и обладает восстановительными свойствами, разрушая азотистую кислоту. В качестве экстракционной смеси использовали раствор 40 г/дм<sup>3</sup> ИН6 в *n*-парафине с добавлением 3 об% ДБЭДЭГ.

Общее время работы экстракционного стенда на режиме 3 составило 48 ч непрерывной работы. За

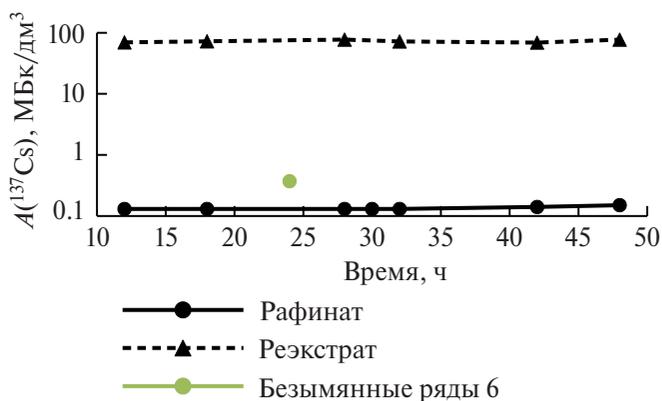


Рис. 10. Содержание  $^{137}\text{Cs}$  в технологических продуктах.

это время переработано 7.7 дм<sup>3</sup> модельного раствора, а экстракционная смесь совершила 12.8 циклов обращения. За все время испытаний образования осадков в блоках не отмечали.

Содержание  $^{137}\text{Cs}$  в рафинате и реэкстракте в зависимости от времени работы стенда представлено на рис. 10. Налицо стабильность содержания цезия в обоих выходных потоках.

Анализ проб оборотной экстракционной смеси в статических условиях показал, что экстракционная смесь более чем за 10 циклов обращения не потеряла своих экстракционных свойств и сохранила их стабильность на протяжении 48 ч непрерывной работы. Коэффициенты распределения  $^{137}\text{Cs}$  со свежей экстракционной смесью и после 10 циклов обращения составляли 5.6 и 6.1 соответственно, т.е. были практически идентичны. В конце динамических испытаний проскок  $^{137}\text{Cs}$  в рафинат сохранился на уровне 0.35% (0.14 МБк/дм<sup>3</sup>), коэффициент очистки модельного раствора от  $^{137}\text{Cs}$  находился на уровне от 250 до 280.

Данные о распределении  $^{137}\text{Cs}$  по ступеням блоков экстракции и реэкстракции представлены на рис. 11.

По мере насыщения экстрагента коэффициенты распределения  $^{137}\text{Cs}$  в блоке экстракции ожидаемо снижаются. Теоретически при данных коэффициентах распределения извлечение  $^{137}\text{Cs}$  на восьми ступенях экстракции должно быть не менее 99.9%. На фоне стабильного микроэмульсионного уноса цезия с блока реэкстракции в блок экстракции и последующего разрушения микроэмульсии в первой ступени блока экстракции можно сделать предположение, что микроэмульсия является источником проскока  $^{137}\text{Cs}$  в рафинат блока экстракции. Учитывая стабильный проскок 0.14 МБк/дм<sup>3</sup>  $^{137}\text{Cs}$  в рафинат и объемную активность 0.71 МБк/дм<sup>3</sup> оборотной экстракционной смеси, коэффициент распределения  $^{137}\text{Cs}$  составит 4.1, что совпадает с данными (4.2) для первой ступени блока экстракции, из которой выходит рафинат.

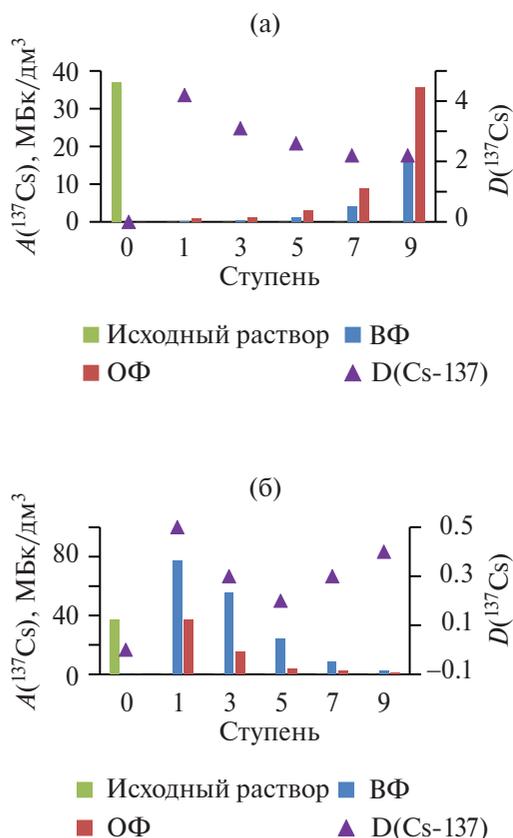


Рис. 11. Распределение  $^{137}\text{Cs}$  в продуктах по ступеням и его коэффициенты распределения в блоках экстракции (а) и реэкстракции (б).

Результаты анализа распределения стабильных компонентов (Na, Al, Cr, Si, Rb, Ca) по потокам показали, что в реэкстракте, как и в режиме 1, наблюдается натрий – до 1.2 г/дм<sup>3</sup> (1.1% от исходного) и алюминий – до 0.07 г/дм<sup>3</sup> (1.3% от исходного).

Режим испытаний на третьем этапе отличался от второго только заменой азотнокислого реэкстрагента на муравьиную кислоту. Тем самым поток эмульсионного уноса модельного ВАО, а значит, и поступление нитрит-ионов в зону реэкстракции были идентичными второму этапу испытаний. Но никаких признаков деградации экстрагента на третьем этапе испытаний не наблюдали. В условиях поступления относительно небольших (по оценке – не более 0.02 моль/дм<sup>3</sup>) количеств нитрита в зону реэкстракции с достаточно высокой концентрацией восстановителя – 2 моль/дм<sup>3</sup> муравьиной

кислоты – нитрозирование ИН6 отсутствует. Таким образом, муравьиная кислота в данном случае работает не только как реэкстрагент, но и как протектор, защищающий ИН6 от нитрозирования.

#### Исследование продукта нитрозирования ИН6

Продукт нитрозирования ИН6, как упомянуто в методической части, был получен в статических условиях. Данные элементного анализа продукта нитрозирования ИН6 и расчетный состав вещества приведены в табл. 9.

В составе нитрозированного ИН6, по сравнению с исходным, обнаруживается избыток кислорода. Было сделано предположение, что ИН6 помимо нитрозирования подвергся окислению. Для проверки данной гипотезы были изучены ИК-НПВО-спектры нитрозированного и исходного ИН6 (рис. 12).

В ИК спектрах нитрозированного ИН6 наблюдаются характерные полосы нитрозогрупп (1563 см<sup>-1</sup>), хинона (1661 см<sup>-1</sup>), карбоксильной группы (1743 см<sup>-1</sup>) и нитрогрупп (~1350 см<sup>-1</sup>). Это отчасти подтверждает предположение, что при взаимодействии ИН6 с нитритно-нитратным кислым раствором происходит нитрозирование и окисление каликсарена. В то же время наличие полосы нитрогруппы показывает, что только этими процессами взаимодействие не ограничивается и требует дальнейшего исследования и анализа.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статических экспериментах было показано, что сольватирующая добавка – ДБЭДЭГ – предотвращает образование осадков. В то же время добавка ДБЭДЭГ снижает эффективность экстракции цезия, и ее целесообразно использовать в минимальной концентрации – 3 об%. По плотности и вязкости экстракционная смесь 40 г/дм<sup>3</sup> раствора ИН6 в додекане с добавлением 3 об% ДБЭДЭГ практически не отличается от додекана. Потери ДБЭДЭГ за счет вымывания в модельный щелочной ВАО не превышают 0.1% за один контакт. При экстракции цезия растворами ИН6 в додекане образуется полусольват в условиях максимального насыщения органической фазы и моносольват в условиях, далеких от насыщения. Для эффективной реэкстракции цезия можно использовать растворы азотной или муравьиной кислот.

Таблица 9. Данные СНН-анализа

ИН6	$\omega$ (N), %	$\omega$ (C), %	$\omega$ (H), %	$\omega$ (O), %	Расчетный состав вещества
Исходный	–	79.5	10.1	10.4	$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}$
Нитрозированный	4.84	59.0	7.33	28.9	$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}$

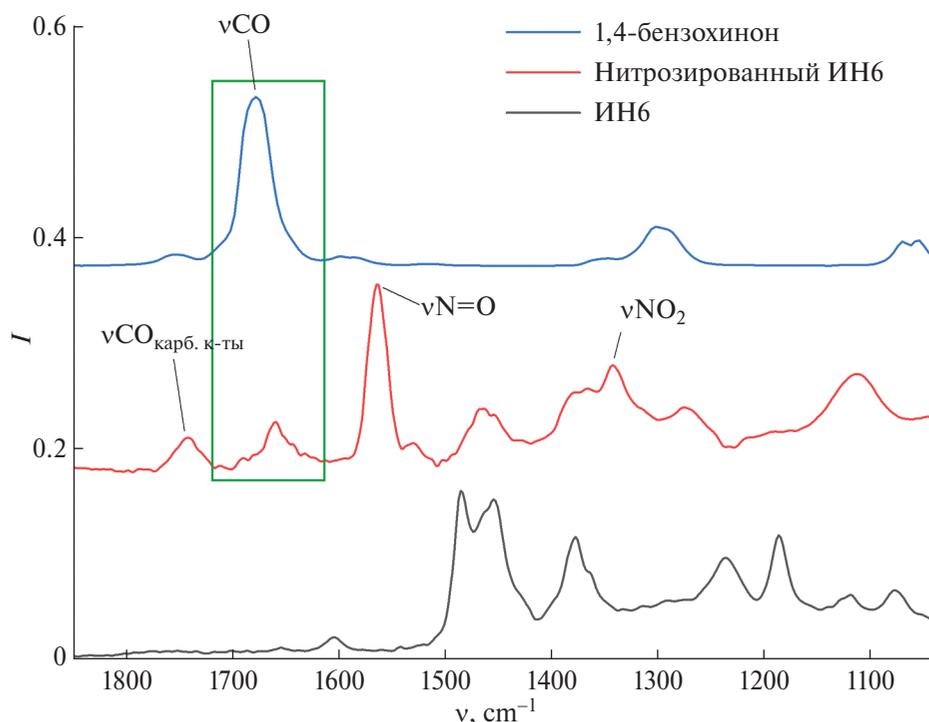


Рис. 12. ИК-НПВО-спектры *p*-хинона, нитрозированного и исходного ИН6.

На лабораторном стенде смесителей–отстойников с использованием модельного раствора щелочного ВАО были проверены три режима выделения  $^{137}\text{Cs}$ : с экстрагентом без или с добавкой ДБЭДЭГ и с реэкстрагентом на основе азотной или муравьиной кислот. Использование азотной кислоты в качестве реэкстрагента приводило к выпадению в осадок нитрозопроизводного ИН6 и снижению эффективности извлечения цезия. Стабильная работа экстракционной системы в динамических испытаниях была достигнута при использовании в качестве экстрагента раствора  $40 \text{ г/дм}^3$  ИН6 в *n*-парафине с добавлением 3 об% ДБЭДЭГ, а в качестве реэкстрагента – 2 моль/дм $^3$  муравьиной кислоты. В данном режиме экстракционный стенд непрерывно проработал 48 ч с постоянным извлечением  $^{137}\text{Cs}$  из модельного ВАО на уровне 99.7% (коэффициент очистки модельного ВАО от  $^{137}\text{Cs}$  в интервале 250–280) при двукратном концентрировании  $^{137}\text{Cs}$  в реэкстракте.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Методы анализа состава вещества».

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении стендовых испытаний сотрудникам ЦЗЛ ПО «Маяк» под руководством к.т.н. Ю.А. Ворошилова.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Материал подготовлен в рамках исполнения договора от 04.04.2022 № Н.4д.241.20.22.1057 на выполнение государственного контракта «Разработка и обоснование вариантов переработки высокоактивных отходов сложного химического состава, включая опытно-конструкторские работы и опытно-промышленные испытания оборудования».

Исследование процесса агрегации ИН6 и установление продуктов его нитрозирования выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-63-46006.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Логунов М.В., Карпов В.И., Дружинина Н.Е., Тананаев И.Г. // *Вопр. радиац. безопасности*. 2011. № 1 (61). С. 15.
2. Богатов С.А., Блохин П.А., Уткин С.С. // *Вопр. радиац. безопасности*. 2021. № 3 (103). С. 3.
3. Козлов П.В., Ремизов М.Б., Макаровский Р.А., Деметтьева И.И., Лупеха Н.А., Зубриловский Е.Н., Кустанов С.В., Мирошниченко А.А. // *Радиоактивные отходы*. 2018. № 4 (5). С. 55.

4. *Pereira C., Arafat H.A., Falkenberg J.R., Regalbuto M.C., Vandegrift G.F.* Recovery of Entrained CSSX Solvent from Caustic Aqueous Raffinate Using Coalescers: Report ANL-02/34. 2002.
5. *Smirnov I.V., Shadrin A.Yu., Babain V.A., Logunov M.V.* // ACS Symp. Ser. 2000. Vol. 757. Ch. 8. P. 107.
6. *Gutsche C.D.* Calixarenes: an Introduction. Ser.: Monographs in Supramolecular Chemistry. Cambridge: Royal Soc. Chem., 2008.
7. *Smirnov I.V., Stepanova E.S., Tyupina M.Yu.* // Macroheterocycles. 2017. Vol. 10. N 2. P. 196.
8. *Ивенская Н.М., Логунов М.В., Смирнов И.В.* // Радиохимия. 2018. Т. 60. № 4. С. 378.
9. *Smirnov I.V., Karavan M.D., Istomina N.M., Kozlov P.V., Voroshilov Yu.A.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2020. Vol. 326. N 1. P. 675.
10. *Smirnov I.V., Karavan M.D., Yumaguen A.Z.* // RAD Conf. Proc. 2021. Vol. 5. P. 48.
11. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1991. 432 с.
12. *Химия долгоживущих осколочных элементов / Под ред. А.В. Николаева.* М.: Атомиздат, 1970. 328 с.
13. *Экстракция металлов фенолами / Под ред. А.В. Николаева.* Новосибирск: Наука, 1976. 189 с.

## DYNAMIC TESTS OF CESIUM-137 RECOVERY FROM THE MAYAK MODEL ALKALINE HLW USING *P*-ISONONYLCALIX[6]ARENE BASED EXTRACTANT

**A. Z. Yumaguen<sup>a, b, c, \*</sup>, E. S. Babitova<sup>a, d</sup>, M. V. Logunov<sup>b</sup>, M. D. Karavan<sup>a, d</sup>, P. V. Kozlov<sup>b, c</sup>,  
A. V. Konnikov<sup>b</sup>, I. V. Smirnov<sup>a, d, \*\*</sup>**

<sup>a</sup>*St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia*

<sup>b</sup>*Mayak Production Association, Ozyorsk, Chelyabinsk oblast, 456784 Russia*

<sup>c</sup>*Ozyorsk Institute of Technology, Ozyorsk, Chelyabinsk oblast, 456783 Russia*

<sup>d</sup>*Khlopin Radium Institute, St. Petersburg, 194021 Russia*

*e-mail: \*cpl@po-mayak.ru, \*\*igor\_smirnov@khlopin.ru*

Received November 9, 2023; revised March 1, 2024; accepted March 6, 2024

The article presents the results of studies on composition optimization, properties, and laboratory dynamic tests of extraction mixtures based on *p*-isononylcalix[6]arene for the alkaline HLW purification to remove <sup>137</sup>Cs. The distribution of <sup>137</sup>Cs among the products of the technological scheme is presented and the coefficients of raffinate purification to remove <sup>137</sup>Cs are determined. It was revealed that, in the case of using nitric acid as a stripping solution, nitrosation of *p*-isononylcalix[6]arene is possible in the technological process. The composition of the resulting product was determined. To prevent nitrosation of *p*-isononylcalix[6]arene, formic acid was used in the stripping stage, which ensured stable operation of the extraction stand for 48 h with <sup>137</sup>Cs extraction from model alkaline HLW at a level of 99.7%.

**Keywords:** *p*-isononylcalix[6]arene, solvent extraction, high-level waste, alkaline waste, cesium-137.

УДК 621.039.54

## ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ МАТОЧНО-ПРОМЫВНОГО РАСТВОРА ОТ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ОЯТ ВТГР

© 2024 г. Л. И. Ткаченко<sup>а</sup>, В. Л. Виданов<sup>б,\*</sup>, Е. В. Кенф<sup>а</sup>, Н. Ю. Володина<sup>а</sup>, Я. О. Плешаков<sup>а</sup>, А. Ю. Шадрин<sup>в</sup>

<sup>а</sup>Радиовый институт им. В.Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мушинский пр., д. 28

<sup>б</sup>Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара, 123098, Москва, ул. Рогова, д. 5а

<sup>в</sup>Частное учреждение «Наука и инновации», 119017, ул. Большая Ордынка, д. 44, стр. 4

\*e-mail: vlvidanov@bochvar.ru

Получена 22.11.2023, после доработки 18.03.2024, принята к публикации 18.03.2024

Проведена проверка экстрагентов дифенил-*N,N*-диоктилкарбамоилметилфосфиноксида и дифенил-*N,N*-диизобутилкарбамоилметилфосфиноксида для переработки ОЯТ ВТГР. Определены условия извлечения и дальнейшего разделения фракций урана и ТПЭ–РЗЭ. Предложена технологическая схема переработки ОЯТ ВТГР. В ходе динамических испытаний было достигнуто извлечение урана и плутония не менее 99.9%, америция и РЗЭ – не менее 99.5%. Выделены фракции ТПЭ + РЗЭ и U + Pu. Фракция U+Pu содержала около 5% Am, фракция ТПЭ + РЗЭ содержала менее 0.1% U и Pu.

**Ключевые слова:** жидкостная экстракция, ОЯТ ВТГР, фракционирование, актиниды, редкоземельные элементы, карбамоилметилфосфиноксид, мета-нитробензотрифторид, трибутилфосфат.

DOI: 10.31857/S0033831124020067

### ВВЕДЕНИЕ

Высокотемпературные газовые реакторы (ВТГР) известны еще с 1950-х гг., однако разработки в данном направлении не были доведены до широкого промышленного применения. Особенностью таких реакторов является получение на выходе теплоносителя (гелия) с температурой до 1000°C. В настоящее время в ряде стран реализуются программы по производству водорода – перспективного топлива будущего, при этом ВТГР хорошо подходят для снабжения энергией данного производства.

При использовании ВТГР для наработки водорода необходима разработка производственных процессов, составляющих его топливный цикл. Среди этих процессов одно из главных мест занимает переработка ОЯТ с возможностью рециклирования актинидов. Одной из кандидатных технологий переработки ОЯТ ВТГР является кристаллизационная очистка [1], подразумевающая совместное выделение смеси U–Pu–Np–Am. В процессе кристаллизационной переработки образуется маточно-промывной раствор (МПР), содержащий значительные количества актинидов, которые подлежат возврату в ядерный топливный цикл (ЯТЦ). Расчетный состав МПР представлен в табл. 1.

Извлечение актинидов из МПР предлагается проводить на экстракционном переделе. Для экстракционного извлечения были выбраны системы на

основе карбамоилфосфиноксидов (КМФО). В качестве экстрагентов актинидов эти соединения известны уже несколько десятилетий, с их использованием разработан ряд технологий в таких странах, как Япония, США, Россия [2–6]. Наиболее подробно были изучены фенолоктил-*N,N*-диизобутилкарбамоилметилфосфиноксид [7, 8] и дифенил-*N,N*-дибутилкарбамоилметилфосфиноксид [9].

С использованием карбамоилфосфиноксидов в США, Японии и России были разработаны различные варианты TRUEX-процесса, позволяющего извлекать актиниды и лантаниды из азотнокислых растворов, а на основе TRUEX-процесса был разработан SETFICS-процесс, позволяющий отделять актиниды(III) от большей части лантанидов [3–6]. Позднее в США был разработан TRUSPEAK-процесс для выделения трансплутониевых элементов из жидких высокоактивных отходов смесью экстрагентов, состоящей из фенолоктил-*N,N*-диизобутилкарбамоилметилфосфиноксида и ди-2-этилгексилфосфорной кислоты [10–12]. Работы последних лет в основном сосредоточены на поиске новых растворителей для КМФО в качестве альтернативы традиционным углеводородам, которые не обеспечивают достаточно высокую емкость экстракционных систем по извлекаемому металлу. Был предложен ряд различных полярных фторированных растворителей [13, 14]. Большое число работ за последние десять лет посвящено исследованию ионных

Таблица 1. Химический состав МПР

Элемент	Концентрация, г/л	Элемент	Концентрация, г/л
U	100	Gd	0.003
Pu	40	Zr	0.085
Np	3	Cs	0.097
Am	3	Sr	0.041
Cm	0.02	Ba	0.07
La	0.05	Tc	0.031
Ce	0.09	Mo	0.01
Pr	0.04	Pd	0.06
Nd	0.16	Ru	0.01
Sm	0.05	HNO <sub>3</sub>	3.5–4.0 моль/л
Eu	0.005		

жидкостей в качестве растворителей для фенолоктил-N,N-диизобутилкарбамоилметилфосфиноксида [15–20]. Эти работы представляют большой научный интерес, однако о практическом применении ионных жидкостей говорить рано.

В рамках данной работы были рассмотрены два растворителя для КМФО – традиционный углеводородный растворитель (Isopar-M) с добавлением трибутилфосфата (ТБФ) в качестве модификатора и полярный фторированный растворитель метанитробензотрифторид (Ф-3) с тем же модификатором. Предлагаемые ранее экстракционные процессы с применением КМФО были направлены на извлечение фракции ТПЭ из ВАО, которые не содержали уран и плутоний. В рамках данной работы стояла задача создания технологии переработки ОЯТ с получением фракции уран–плутоний и ТПЭ с использованием единой экстракционной системы.

Наиболее популярный и широко используемый карбамоилфосфиноксид – фенолоктил-N,N-диизобутилкарбамоилметилфосфиноксид – в России не производится, а приобретение его за рубежом оказалось затруднено, поэтому в процессе выполнения работы возникла необходимость поиска коммерчески доступных аналогов отечественного производства.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Используемые реактивы

Структурные формулы карбамоилфосфиноксидов, которые использовались в данной работе, представлены на рис. 1. Дифенил-N,N-диоктилкарбамоилметилфосфиноксид (КМФО-1) и дифенил-N,N-диизобутилкарбамоилметилфосфиноксид (КМФО-2) были приобретены в ООО «Сорбент-Технологии» (Москва). Растворитель Ф-3 был приобретен в ООО «Реактор» (Москва). Остальные реактивы, используемые в работе, были категории не ниже ч.д.а. Радиоактивные изотопы были производства В/О «Изотоп».

### Методика экстракционных экспериментов

Экстракционные эксперименты проводили в полипропиленовых пробирках. В пробирку помещали равные объемы органической и водной фаз требуемого состава. Органическую фазу предварительно уравнивали с водной фазой, содержащей азотную кислоту соответствующей концентрации. Фазы интенсивно перемешивали в течение 10 мин при комнатной температуре ( $21 \pm 1^\circ\text{C}$ ). После этого фазы разделяли центрифугированием и отбирались аликвоты органической и водной фаз на анализ.

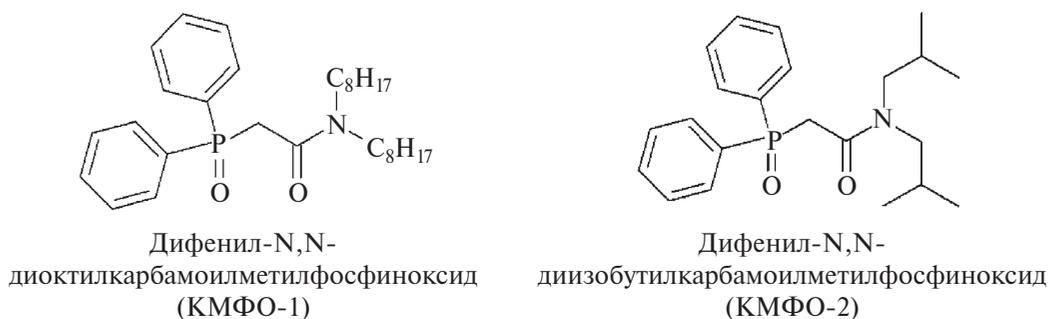


Рис. 1. Структурные формулы карбамоилметилфосфиноксидов.

*Аналитическое обеспечение экспериментов*

Концентрации стабильных металлов, а также урана и тория в экстракционных экспериментах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на масс-спектрометре Agilent 7900. Анализировали только водные растворы, т.е. исходную и равновесную водные фазы. Концентрацию металлов в органической фазе вычисляли по разности между ними. Когда концентрация металла в равновесной водной фазе была близка к исходной (т.е. металл экстрагировался слабо), вычисление концентрации в органической фазе по разности было проводить некорректно из-за высокой погрешности. В этом случае проводили реэкстракцию металлов из равновесной органической фазы раствором, содержащим 20 г/л ДТПА + 2 моль/л  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  при соотношении О/В = 3/1, и концентрацию металлов определяли в реэкстрактах.

Активность проб, содержащих радиоактивные изотопы  $^{241}\text{Am}$  и  $^{152}\text{Eu}$ , определяли при помощи сцинтилляционного гамма-спектрометра МКГБ-1 РАДЭК с блоком детектирования БДЭГ-80 № DU-LC7-RI.

Активность мишеней, содержащих  $^{239}\text{Pu}$ , определяли на  $\alpha$ -спектрометре ORTEC Alpha Ensemble-2.

Погрешности определения концентраций металлов методом масс-спектрометрии и активности радионуклидов методом гамма-спектроскопии не превышала 10%. Погрешность измерения активности  $^{239}\text{Pu}$  не превышала 15%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

*Проверка в статических условиях*

Согласно данным табл. 1, основным компонентом МПР является уран. Поэтому была проверена экстракция урана системой 0.2 моль/л КМФО-1 + 30 об%. ТБФ в легком углеводородном растворителе Isorag-M. В ходе экстракции из растворов, содержащих 7.3, 15, 36.5 и 73 г/л урана и 3 моль/л  $\text{HNO}_3$ , во всех образцах произошло образование третьей фазы – осадка. Таким образом, неполярный легкий растворитель Isorag-M не обеспечивает достаточную емкость экстракционной системы. Для дальнейших экспериментов использовали полярный тяжелый фторированный растворитель Ф-3.

Были получены изотермы экстракции урана из 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  экстракционной системой 0.2 моль/л КМФО-1 + 30 об% ТБФ в Ф-3 (рис. 2). При переходе в органическую фазу около 60 г/л урана происходит мгновенное образование осадка. При концентрации урана в органической фазе около 30 г/л осадок также образуется, но через 1.5–2 ч.

Было проверено влияние урана на экстракцию америция и европия из раствора азотной кислоты (табл. 2). Как видно из табл. 2, при концентрации урана от 29 г/л (0.12 моль/л) во всех пробах со временем

происходит образование осадков. Желательно, чтобы концентрация урана не превышала 0.09–0.1 моль/л.

Поскольку экстракционная система на основе КМФО-1 имеет низкую емкость, были проведены аналогичные эксперименты с КМФО-2 (табл. 3).

Как видно из табл. 3, КМФО-2 не имеет никаких преимуществ по сравнению с КМФО-1. Увеличение концентрации ТБФ в органической фазе до 40% не оказало влияния на емкость экстракционной смеси на основе КМФО-1 и КМФО-2 по урану – образование осадков происходило при концентрации урана 29 г/л. Поскольку увеличение концентрации ТБФ не повлияло на емкость по урану, была проверена экстракция урана, америция и европия КМФО-1 без ТБФ (табл. 4).

Как видно из табл. 4, без ТБФ пороговая концентрация урана, при которой происходит образование осадков, снижается, а экстракция ТПЭ и РЗЭ подавляется сильнее, чем в присутствии ТБФ. Для проведения динамических испытаний была выбрана экстракционная система состава: 0.25 моль/л КМФО-1 + 30 об% ТБФ в Ф-3.

Для определения условий реэкстракции U, Pu, ТПЭ и РЗЭ были определены значения коэффициентов распределения этих элементов при различном содержании  $\text{HNO}_3$  (рис. 3).

Америций и европий будут достаточно легко реэкстрагироваться в слабокислых средах, в то время как коэффициенты распределения урана и плутония имеют высокие значения даже в 0.01 моль/л  $\text{HNO}_3$ . Таким образом, ТПЭ и РЗЭ возможно реэкстрагировать слабокислым раствором отдельно от урана и плутония. Уран и плутоний можно извлечь на следующей стадии содовой реэкстракции.

Поскольку и ТБФ, и КМФО соэкстрагируют азотную кислоту, была проверена ее экстракция (табл. 5). При концентрации азотной кислоты в исходном растворе 3.5–4.0 моль/л содержание ее в экстракте может достигать 1 моль/л, поэтому после экстракции необходима промывка экстракта от азотной кислоты.

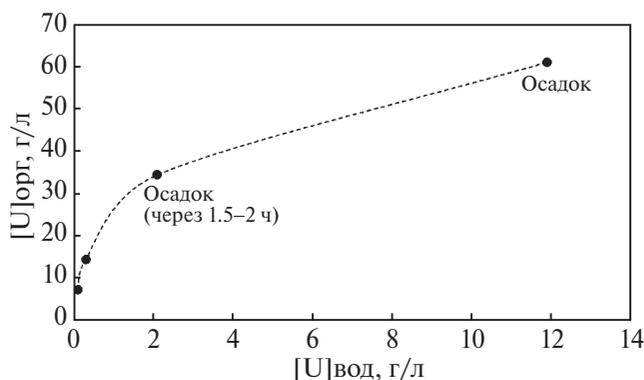


Рис. 2. Изотерма экстракции урана из 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  экстракционной системой 0.2 моль/л КМФО-1 + 30 об% ТБФ в Ф-3.

**Таблица 2.** Коэффициенты распределения америция и европия при экстракции из 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  в присутствии урана экстракционной системой КМФО-1 + 30 об% ТБФ в Ф-3

Концентрация U, г/л (моль/л)	Концентрация КМФО-1, моль/л	$D_{\text{Am}}$	$D_{\text{Eu}}$
7.3 (0.03)	0.1	2.1	0.07
	0.2	17.7	9.5
	0.3	80	74
14.6 (0.06)	0.1	0.3	0.2
	0.2	3.2	1.9
	0.3	15.9	9.9
21.9 (0.09)	0.1	—	—
	0.2	0.7	0.5
	0.3	3.6	1.3
29.2 (1.2)	Образование осадков при контакте фаз		

**Таблица 3.** Коэффициенты распределения америция и европия при экстракции из 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  в присутствии урана экстракционной системой 0.2 моль/л КМФО + 30 об% ТБФ в Ф-3

Концентрация U, г/л	КМФО-1		КМФО-2	
	$D_{\text{Am}}$	$D_{\text{Eu}}$	$D_{\text{Am}}$	$D_{\text{Eu}}$
7.3	17.7	9.5	10.5	6.5
14.6	3.2	1.9	2.3	1.6
21.9	0.7	0.5	0.6	0.4
29.2	—	—	0.2*	0.2*
36.5	—	—	0.1*	0.1*

\* Образование осадка в органической фазе после экстракции.

**Таблица 4.** Экстракция U, Am, Eu из 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  экстракционной системой 0.2 моль/л КМФО-1 в Ф-3

Концентрация U в исходном растворе, г/л	$D_{\text{U}}$	$D_{\text{Am}}$	$D_{\text{Eu}}$
0	—	230	115
14.6	>100	0.3	0.2
21.9 и более	Образование осадков		

## ДИНАМИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ

### Описание эксперимента

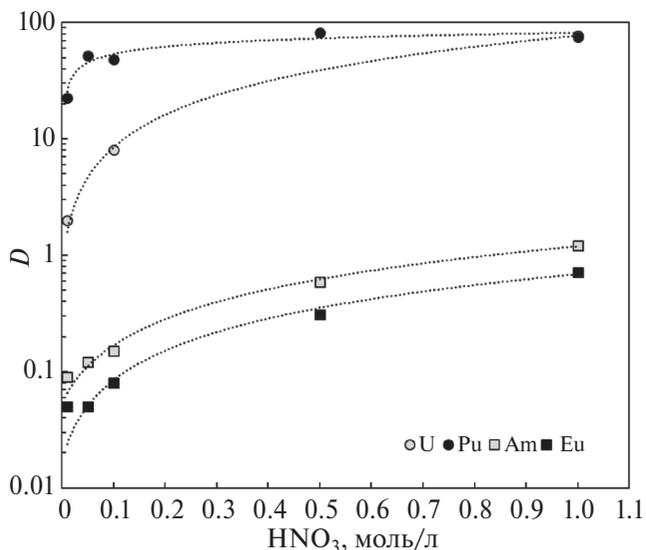
Испытания проводили на экстракционном стенде СЦЭК-342, расположенном в лаборатории технологий обращения с отработавшим ядерным топливом Радиового института им. В.Г. Хлопина. Принципиальная схема экстракционного стенда представлена на рис. 4, состав раствора, используемого в качестве исходного — в табл. 6. Составы и расходы технологических потоков, заданные в начале испытаний и установленные в ходе эксперимента, при которых обеспечивались оптимальные параметры процесса

(выходы целевых продуктов и гидродинамические параметры), представлены в табл. 7.

Схема включает следующие операции:

- экстракция актинидов и РЗЭ (6 ступеней);
- промывка экстракта (2 ступени);
- реэкстракция ТПЭ + РЗЭ и азотной кислоты (10 ступеней);
- реэкстракция U и Pu, регенерация экстрагента (6 ступеней).

Экстракция U, Pu, ТПЭ и РЗЭ проводится на 6 ступенях, в 8-ю ступень вводится промывной раствор 0.5 моль/л  $\text{HNO}_3$ . В первую ступень вводится



**Рис. 3.** Значения коэффициентов распределения при экстракции из растворов  $\text{HNO}_3$  в присутствии 25 г/л U экстракционной системой 0.25 моль/л КМФО-1 + 30 об% ТБФ в Ф-3.

поток оборотного экстрагента. Выходящими потоками являются рафинат, выходящий с первой ступени 1-го блока, и экстракт актинидов и РЗЭ, выходящий с 8-й ступени.

На втором блоке проводится реэкстракция ТПЭ и РЗЭ и одновременная отмывка от азотной кислоты. Экстракт первого блока поступает в ступень 1, в ступень 10 поступает реэкстрагент (0.01 моль/л  $\text{HNO}_3$ ).

**Таблица 5.** Экстракция  $\text{HNO}_3$  экстракционной системой 0.25 моль/л КМФО-1 + 30 об% ТБФ в Ф-3

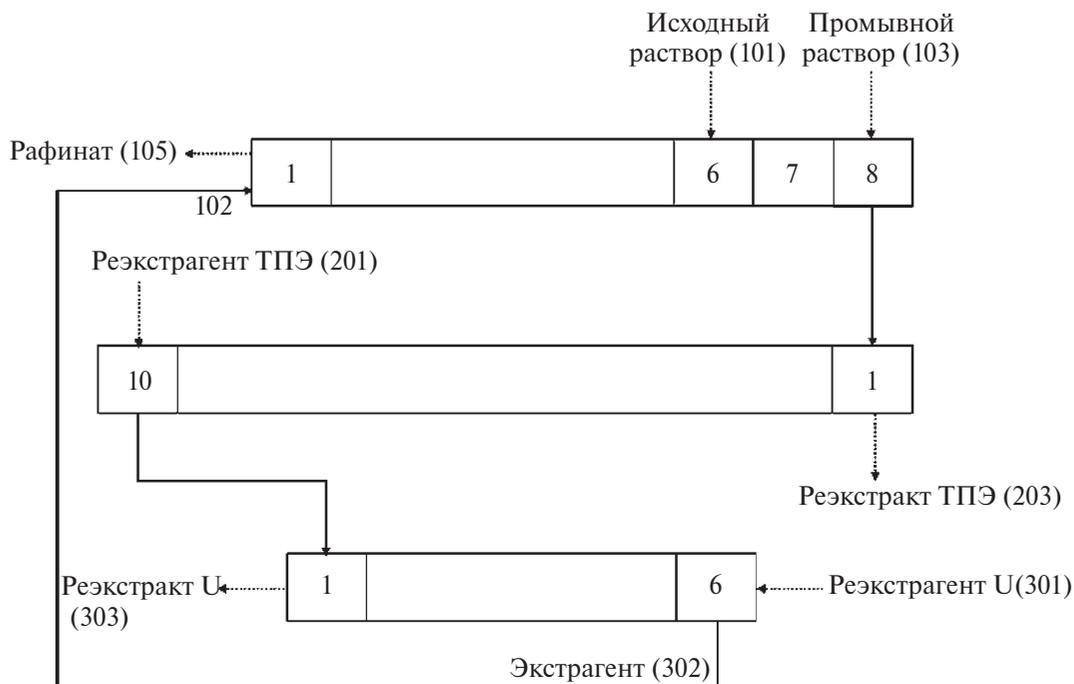
Исходная концентрация $\text{HNO}_3$ , моль/л	$[\text{HNO}_3]_{\text{вод}}$ , моль/л	$[\text{HNO}_3]_{\text{орг}}$ , моль/л
0.51	0.45	0.06
1.06	0.84	0.22
3.12	2.57	0.55
4.25	3.20	1.05

Выходящими потоками являются реэкстракт ТПЭ и РЗЭ и экстракт U и Pu.

На третьем блоке проводится реэкстракция U и Pu. Экстракт 2-го блока поступает в ступень 1 3-го блока. В ступень 6 вводится реэкстрагент 30 г/л  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Выходящими потоками являются реэкстракт U и Pu и оборотный экстрагент.

*Результаты динамического эксперимента*

В ходе испытаний были обнаружены осадки в блоке реэкстракции U. Предположительно произошло выпадение карбонатов уранила из-за недостаточного количества соды в реэкстрагенте. Из-за образования осадков расход реэкстрагента U в ходе испытаний повышался и в итоге составил 200 мл/ч. Также реэкстракция ТПЭ и РЗЭ не была достаточно



**Рис. 4.** Принципиальная схема переработки МПР ВГТР экстракционной системой 0.25 моль/л КМФО-1 + 30 об% ТБФ + Ф-3.

Таблица 6. Состав исходного раствора

Элемент	Концентрация, г/л	Элемент	Концентрация, г/л
U	46.8	Eu	0.36
<sup>239</sup> Pu	2000 Бк/мл	Gd	0.37
<sup>241</sup> Am	586 Бк/мл	Zr	0.27
<sup>152</sup> Eu	964 Бк/мл	Cs	0.1
La	0.025	Sr	0.1
Ce	0.42	Ba	0.1
Pr	0.46	Mo	0.01
Nd	0.41	HNO <sub>3</sub>	3.5 моль/л
Sm	0.38		

Таблица 7. Составы и расходы технологических потоков в начале испытаний и после корректировок

Код	Поток	Состав	Расход в начале испытаний, мл/ч	Расход, мл/ч
101	Исходный раствор	См. табл. 6	100	100
102, 302	Экстрагент	0.25 моль/л КМФО-1 + 30 об% ТБФ + Ф-3	200	200
103	Промывной раствор	0.5 моль/л HNO <sub>3</sub>	30	50
105	Рафинат	Продукты деления, HNO <sub>3</sub>	130	150
201	Реэкстрагент ТПЭ	0.01 моль/л HNO <sub>3</sub>	80	200
203	Реэкстракт ТПЭ	ТПЭ, HNO <sub>3</sub>	80	200
301	Реэкстрагент U	30 г/л Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 10 г/л ДТПА	50	200
303	Реэкстракт U	U, Pu, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , ДТПА	50	200

Время проведения испытаний составило 30 ч.

эффективной, и происходил унос этих элементов на стадию реэкстракции U (табл. 8).

Для предотвращения осадкообразования и улучшения реэкстракции металлов были приняты следующие меры:

- увеличен расход промывного раствора до 50 мл/ч и снижена концентрация азотной кислоты в нем до 0.1 моль/л;
- увеличен расход реэкстрагента ТПЭ до 200 мл/ч;
- увеличен расход реэкстрагента U до 200 мл/ч.

Содержание металлов в продуктах в конце испытаний (28 ч от начала) представлено в табл. 9.

В результате испытаний было достигнуто извлечение урана и плутония не менее 99.9%, америция и РЗЭ – не менее 99.5%. Выделены фракции ТПЭ + РЗЭ и U + Pu. Фракция U + Pu содержит около 5% Am, фракция ТПЭ + РЗЭ содержит менее 0.1% U и Pu.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена проверка экстрагентов дифенил-N,N-диоктилкарбамоилметилфосфиноксида

и дифенил-N,N-диизобутилкарбамоилметилфосфиноксида для переработки МПР кристаллизационной переработки ОЯТ ВТГР. Установлено, что неполярные легкие растворители не обеспечивают удовлетворительную емкость растворов экстрагента по урану, поэтому в работе использовали полярный тяжелый растворитель Ф-3. Также для обеспечения приемлемых емкостных характеристик применяли ТБФ. Концентрация урана в органической фазе при экстракции не должна превышать 0.1 моль/л из-за риска образования осадка. Поэтому для экстракционной переработки МПР, содержащего 100 г/л (0.42 моль/л) урана, требуется либо его разбавление, либо значительное увеличение потока органической фазы, по сравнению с водной.

При проведении динамических испытаний было достигнуто извлечение урана и плутония не менее 99.9%, америция и РЗЭ – не менее 99.5%. Выделены фракции ТПЭ + РЗЭ и U + Pu. Фракция U + Pu содержит около 5% Am, фракция ТПЭ + РЗЭ содержит менее 0.1% U и Pu. Применяемая система показала достаточно высокую эффективность, однако следует отметить, что разбавление исходного раствора либо повышение расхода органической фазы по

**Таблица 8.** Распределение металлов по продуктам через 6 ч после начала эксперимента

Поток	<sup>239</sup> Pu, Бк/мл	<sup>241</sup> Am, Бк/мл	<sup>152</sup> Eu, Бк/мл	U, г/л
101 исходный	2000	586	964	43.9
105 рафинат	<1	4.8	<6.6	$1 \times 10^{-4}$
203 реэкстракт ТПЭ	<1	15,3	35	0.05
303 реэкстракт U	$1.6 \times 10^3$	313	260	30
Баланс, %	80	58	32	68

**Таблица 9.** Результаты эксперимента

Поток	<sup>239</sup> Pu, Бк/мл	<sup>241</sup> Am, Бк/мл	<sup>152</sup> Eu, Бк/мл	U, г/л	La, г/л	Ce, г/л	Pr, г/л	Nd, г/л	Sm, г/л	Eu, г/л	Gd, г/л	Zr, г/л
101 исходный	$2 \times 10^3$	586	964	43.9	0.025	0.42	0.46	0.41	0.38	0.36	0.37	0.27
105 рафинат	<1	3.5	<6.6	$2 \times 10^{-4}$	$4 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$	$10^{-5}$	$3.2 \times 10^{-4}$	$10^{-5}$	$2 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-5}$	$4 \times 10^{-4}$
203 реэкстракт ТПЭ	<1	301.4	471.8	0.1	$8.6 \times 10^{-3}$	0.21	0.26	0.21	0.17	0.11	0.11	0.072
303 реэкстракт U	$1,1 \times 10^3$	27.2	<5.8	24.2	$8 \times 10^{-4}$	$9 \times 10^{-4}$	$9 \times 10^{-4}$	$2.6 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	0.021
Баланс, %	110	113	100	111	75	100	113	104	90	61	60	69

отношению к исходному раствору приводит к образованию достаточно большого количества вторичных отходов.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом».

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Volk V.I., Boytsova T.A., Dvoeglazov K.N., Shadrin A. Yu., Cheshuyakov S.A., Chikov A.V., Shlyazhko D.S.* // Nucl. Eng. Des. 2021. Vol. 385. Article 111493. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2021.111493>
- Horwitz E.P., Kalina D.G., Diamond H., Vandegrift G.F.* // Solvent Extr. Ion Exch. 1985. Vol. 3. N 1–2. P. 75.
- Ozawa M., Koma Y., Nomura K. Tanaka Y.* // J. Alloys Compd. 1998. Vol. 271–273. P. 538.
- Koma Y., Watanabe M., Nemoto S., Tanaka Y., Counter A.* // Solvent Extr. Ion Exch. 1998. Vol. 16. N 6. P. 1357.
- Shadrin A., Kamachev V., Kvasnitsky I. et al.* // GLOBAL Conf. Proc. Tsukuba, Oct. 9, 2005. Paper N 129.
- Koma Y., Watanabe M., Nemoto S., Tanaka Y.* // Nucl. Sci. Technol. 1998. Vol. 35. N 2. P. 130.
- Розен А.М., Волк В.И., Бахрушин А.Ю., Захаркин Б.С., Карташева Н.А., Крупнов Б.В., Никологова З.И.* // Радиохимия. 1999. Т. 41. № 3. С. 205–212.
- Sasaki Y., Umetani S.J.* // J. Nucl. Sci. Technol. 2006. Vol. 43. P. 794–797.
- Kulyako Y.M., Malikov D.A., Chmutova M.K., Litvina M.N., Myasoedov B.F.* // J. Alloys Compd. 1998. Vol. 271–273. P. 760–764.
- Lumetta G.J., Carter J.C., Gelis A.V., Vandegrift G.F.* // Nuclear Energy and the Environment. 2010. Ch. 9. P. 107.
- Lumetta G.J., Gelis A.V., Braley J.C., Carter J.C., Pittman J.W., Warner M.G.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2013. Vol. 31. P. 223.
- Uhnak N.E.F., Nash K.L.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2021. Vol. 39. P. 18.
- Distler P., Mindova M., John J., Babain V.A., Alyapyshev M.Y., Tkachenko L.I. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2020. Vol. 38. N 2. P. 180.

14. *Tabata C., Nakase M., Harigai M., Shirasaki K., Sunaga A., Yamamura T.* // Sep. Sci. Technol. 2022. Vol. 57. P. 1097.
15. *Visser A.E., Rogers R.D.* // J. Solid State Chem. 2003. Vol. 171. P. 109.
16. *Mohapatra P.K., Kandwal P., Iqbal M., Huskens J., Murali M.S., Verboom W.* // Dalton Trans. 2013. Vol. 42. P. 4343.
17. *Rout A., Venkatesan K.A., Srinivasan T.G., Vasudeva Rao P.R.* // Radiochim. Acta. 2009. Vol. 97. P. 719.
18. *Sun T., Zhang Y., Wu Q., Chen J., Xia L., Xu C.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2017. Vol. 35. P. 408.
19. *Wu W., Sun T., Pu N., Meng D., Li Y., Dang J. et al.* // New J. Chem. 2018. Vol. 42. P. 9098.
20. *Gujar R.B., Ansari S.A., Goswami D., Mohapatra P.K.* // Sep. Sci. Technol. 2019. Vol. 54. P. 1443.

## TECHNOLOGY FOR REPROCESSING MOTHER LIQUOR AND WASHING SOLUTION FROM CRYSTALLIZATION PURIFICATION OF HTGR SNF

**L. I. Tkachenko<sup>a</sup>, V. L. Vidanov<sup>b, \*</sup>, E. V. Kenf<sup>a</sup>, N. Yu. Volodina<sup>a</sup>,  
Ya. O. Pleshakov<sup>a</sup>, A. Yu. Shadrin<sup>c</sup>**

<sup>a</sup>*Khlopin Radium Institute, 2-i Murinskii pr. 28,  
St. Petersburg, 194021 Russia*

<sup>b</sup>*Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials,  
ul. Rogova 5a, Moscow, 123098 Russia*

<sup>c</sup>*Science and Innovations Private Enterprise for Nuclear Industry Scientific Development, ul. Bol'shaya Ordynka 44,  
str. 3, Moscow, 119017 Russia*

<sup>\*</sup>*e-mail: vlvidanov@bochvar.ru*

Received November 22, 2023; revised March 18, 2024; accepted March 18, 2024

The extractants diphenyl-N,N-dioctylcarbamoylmethylphosphine oxide and diphenyl-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide for the processing of spent fuel were tested. The conditions for extraction and separation of uranium and TPE–REE were determined. A technological scheme was proposed for processing spent nuclear fuel from high-temperature gas-cooled reactors. During dynamic testing, at least 99.9% of uranium and plutonium and at least 99.5% of americium and rare earth elements were extracted. The TPE + REE and U+Pu fractions were isolated. The U+Pu fraction contained approximately 5% Am, while the TPE + REE fraction had less than 0.1% U and Pu.

**Keywords:** liquid extraction, HTGR SNF, fractionation, actinides, rare earth elements, carbamoylmethylphosphine oxide, *m*-nitrobenzotrifluoride, tributyl phosphate.

УДК 544.582.3:546.11.027\*3+621.355.9

## ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОМЕЧЕНОГО ОКСИДА ГРАФЕНА С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ТРИТИЯ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В БЕТА-ВОЛЬТАИЧЕСКОМ ЭЛЕМЕНТЕ ЯДЕРНОЙ БАТАРЕИ

© 2024 г. Г. А. Бадун\*<sup>а</sup>, В. А. Буняев<sup>а, б</sup>, М. Г. Чернышева<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Химический факультет Московского государственного университета  
им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

<sup>б</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19  
\*e-mail: badunga@ty.msu.ru

Получена 30.01.2024, после доработки 27.02.2024, принята к публикации 04.03.2024

Показана возможность введения трития в оксид графена (ОГ) методом термической активации. Установлено, что для получения максимально высокой удельной активности необходимо обрабатывать атомами трития тонкие пленки ОГ толщиной 5.6 мг/м<sup>2</sup>. Показано, что эксперимент при 77 К имеет ряд преимуществ. При обработке ОГ атомами трития при 77 К была достигнута удельная активность [<sup>3</sup>H]ОГ 2.6 Ки/мг при расчете на массу исходного ОГ (0.7 Ки/мг после удаления лабильного трития). Удельное энерговыделение у [<sup>3</sup>H]ОГ с такой удельной активностью составляет 22.3 Вт/кг, что вполне достаточно для его использования в качестве компонента атомной батареи.

**Ключевые слова:** тритий, оксид графена, бета-вольтаическая батарея, метод термической активации трития.

DOI: 10.31857/S0033831124020074

Ядерная батарея, в состав которой входит бета-вольтаический элемент, состоящий из радиоактивного источника и полупроводникового материала, преобразовывающего энергию бета-частиц в электричество, привлекает значительный интерес благодаря своей способности обеспечивать стабильную работоспособность длительное время [1, 2]. Такие устройства имеют небольшой размер и массу и благодаря этому могут быть использованы в различных микроэнергетических устройствах [3].

Есть несколько радионуклидов, которые могут быть использованы в производстве бета-вольтаических батарей. Они должны иметь определенные ядерно-физические и химические свойства: (1) период полураспада радионуклида 10–100 лет для обеспечения длительного срока службы батареи; (2) энергию бета-частиц ниже порога образования дефектов в полупроводниковых преобразователях; (3) отсутствие побочного гамма-излучения; (4) возможность введения радионуклида в твердые материалы с обеспечением надежного контакта с полупроводником – преобразователем энергии.

<sup>63</sup>Ni и <sup>3</sup>H являются наиболее перспективными радионуклидами с этой точки зрения [2, 4–9]. Оба радионуклида испускают только β<sup>-</sup>-частицы с максимальной энергией 18.6 и 66.7 кэВ для трития и <sup>63</sup>Ni соответственно. Периоды полураспада (12.3 лет

третий, 100 лет <sup>63</sup>Ni) обеспечивают высокую удельную активность меченого материала и возможность длительной работы. Важным фактором, приводящим к высокой стоимости <sup>63</sup>Ni, является процесс его производства, который включает длительное (несколько лет) облучение в ядерном реакторе никеля, обогащенного <sup>62</sup>Ni, с последующим дополнительным обогащением <sup>63</sup>Ni в облученном материале [10].

Тритий также получают в ядерном реакторе при облучении нейтронами лития, но его можно легко высвободить из мишени и отделить от гелия. Таким образом, тритий значительно дешевле других бета-вольтаических радионуклидов, применяемых в энергетике. Однако тритий при нормальных условиях является газом, что приводит к ограничениям в применении. Заполнение микропористой трехмерной структуры газообразным тритием для повышения эффективности его использования рассматривалось ранее [5].

Введение трития непосредственно в состав твердого материала является другим способом повышения его концентрации. Для этого можно использовать тритиды металлов и интерметаллические соединения, в частности Ti[<sup>3</sup>H]N<sub>2</sub> [11–13]. Удельное выделение энергии тритидом титана, рассчитанное исходя из содержания трития и энергии его β-частиц, составляет около 36 Вт/кг. В то же время

можно рассмотреть и другие материалы с высоким содержанием трития и низким атомным номером, что также важно для эффективной передачи энергии излучения от радионуклида к полупроводнику. В настоящем исследовании мы предлагаем использовать оксид графена (ОГ) или восстановленный ОГ, в котором тритий ковалентно связан с углеродом.

Оксид графена не имеет точной структуры, но известно, что в его состав входят эпоксидные, гидроксильные, кетонные и карбоксильные группы [14]. Такой состав обеспечивает возможность введения значительного количества трития в ОГ путем изотопного обмена или путем образования восстановленной формы [15, 16]. Введение трития может быть осуществлено с помощью метода термической активации трития [15]. Введение трития в оксид графена интересен еще и тем, что графен-кремниевые диоды Шоттки уже изготовлены [17]. Более того, Амирмазлагани и соавт. предложили использовать уменьшенный гетеропереход ОГ–кремний для бета-вольтаических батарей с  $^{63}\text{Ni}$  [17]. Таким образом, сочетание физических и химических свойств оксида графена и введенного в него трития позволяет рассматривать самые различные технические решения его использования.

Целью данной работы является поиск условий получения меченного тритием ОГ с максимальной высокой удельной активностью, чтобы энерговыделение было достаточным для создания атомной батареи на основе этого материала.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы*

Использовали однослойный оксид графена (ShearTubes Inc., США) с удельной площадью поверхности  $60 \text{ м}^2/\text{г}$ , что было подтверждено методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота по стандартной методике метода Брунауэра–Эммета–Теллера (ВЕТ). ОГ суспендировали в воде, очищенной с помощью системы Milli-Q Millipore. Для введения трития в состав ОГ использовали смеси трития с водородом, очищенные через палладиевый фильтр. Использовали также кремниевые пластинки, на которые наносили титан слоем  $300 \text{ нм}$  с помощью магнетронного распыления [18, 19].

Активность меченых препаратов измеряли с помощью жидкостного сцинтилляционного спектрометра RackBeta 1215 с использованием жидкого сцинтиллятора OptiPhase HiSafe3. Для исключения неполной регистрации трития в составе ОГ к водной суспензии меченых препаратов ОГ добавляли 70%-ную азотную кислоту и нагревали в колбочке с обратным холодильником до температуры кипения в течение 3 ч. В предварительных экспериментах было показано, что при такой обработке практически весь тритий переходит в форму тритиевой воды.

### *Обработка ОГ атомарным тритием*

Использовали два способа подготовки ОГ к введению трития. В первом способе  $0.55 \text{ мл}$  водной суспензии ОГ с концентрацией  $0.182 \text{ г/л}$  ( $0.10 \text{ мг ОГ}$ ) равномерно распределяли на стенках реакционного сосуда, замораживали и удаляли воду лиофилизацией. Во втором способе  $30 \text{ мкл}$  суспензии ОГ в воде с концентрацией  $2 \text{ г/л}$  ( $0.06 \text{ мг ОГ}$ ) наносили на пластины Si/Ti с площадью поверхности, равной  $0.64 \text{ см}^2$ , и сушили на воздухе. Далее пластины располагали в реакционном сосуде возле боковой стенки примерно на расстоянии  $3 \text{ см}$  от вольфрамовой проволоки с помощью держателей, сделанных из алюминиевой фольги.

Реакционный сосуд вакуумировали с помощью специальной вакуумной установки для работы с газообразным тритием до остаточного давления  $<0.01 \text{ Па}$ . Затем реакционный сосуд заполняли тритием до давления  $0.5$  или  $1.5 \text{ Па}$ . Давление  $0.5 \text{ Па}$  использовали в экспериментах, когда весь реакционный сосуд охлаждали до  $77 \text{ К}$  жидким азотом. Если эксперимент проводили в условиях, когда ОГ оставался при комнатной температуре ( $293\text{--}295 \text{ К}$ ), жидким азотом охлаждали только доннышко реакционного сосуда. Образование атомарного трития инициировали нагреванием вольфрамовой проволоки электрическим током до  $2000 \text{ К}$  в течение  $20\text{--}60 \text{ с}$ , остаточный газ удаляли, наполняли новой порцией и повторяли атомизацию. Использовали следующий режим обработки: 3 цикла нагревания вольфрамовой проволоки по  $20 \text{ с}$ , 2 цикла по  $30 \text{ с}$  и далее по  $60 \text{ с}$ .

После завершения обработки атомами трития ОГ смывали со стенок реакционного сосуда смесью вода–этанол  $1 : 1$  по объему, используя ультразвуковую обработку. Полученные суспензии выдерживали 1 сут при температуре  $4^\circ\text{C}$ , упаривали досуха на роторном испарителе и ресуспендировали в воде. Далее смешивали водную суспензию с 70%-ной азотной кислотой в соотношении  $2 : 3$  по объему. Перед измерением активности суспензий проводили нагревание до кипения смеси в течение  $3 \text{ ч}$  с обратным холодильником. Кремниевые пластинки с нанесенным ОГ помещали сразу в  $5 \text{ мл}$  70%-ного раствора азотной кислоты.

Было также показано, что тритий не внедряется в слой титана, нанесенного на кремниевую пластинку, в условиях указанной выше обработки, вероятно, из-за образования поверхностного слоя оксида.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Метод термической активации является простым и удобным способом генерации атомов трития [20]. С его помощью можно заместить водород на тритий в органических молекулах, а также провести модификацию вещества восстановлением функциональных групп и гидрированием кратных связей, что приведет к прочному связыванию трития в составе

молекулы. Хотя ОГ представляет собой соединение переменного состава, и количество функциональных групп зависит от метода синтеза [21, 22], для интерпретации результатов работы рассматривали гипотетический структурный элемент (брутто-формула  $C_{77}H_{42}O_{37}$ , молекулярная масса 1558 г/моль), представленный на рис. 1, который соответствует свойствам использованного нами препарата [16].

При интерпретации результатов рассматривали два параметра, характеризующие взаимодействие атомарного трития с ОГ:

(1) общая активность связавшегося с ОГ трития ( $A_0$ ), которая включала как прочно связанный тритий (связи  $C-^3H$ ), так и тритий в обменных положениях ( $O-^3H$ ), а также образующуюся тритиевую воду;

(2) удельная активность ОГ после удаления тритиевой воды и трития их лабильных положений ( $A_1$ ).

В эксперименте при 77 К образующаяся тритиевая вода оставалась в составе мишени. В эксперименте при 295 К тритиевая вода конденсировалась на дне реакционного сосуда, и ее активность измеряли отдельно.

Рассчитывали общую удельную активность материала ( $A_{уд.0}$ ) и удельную активность материала после удаления лабильного трития ( $A_{уд.1}$ ). В этих расчетах пренебрегали потерями материала при его извлечении из реакционного сосуда, но учитывали увеличение его массы за счет замены  $^1H$  на  $^3H$ . При высокой

степени замещения водорода на тритий поправка может быть существенной. Например, при введении 0.3 Ки трития в 0.1 мг ОГ удельная активность формально составляла 3 Ки/г исходного ОГ [23]. Однако 0.3 Ки (0.01 ммоль трития) при изотопном замещении водорода дает прибавку в массе 0.02 мг. При восстановлении кислородсодержащих групп, если образующаяся вода остается в составе материала (эксперимент при 77 К), прибавке в массе составляет 0.03 мг.

Если весь водород в ОГ заместить на тритий, то удельная активность препарата, структурный фрагмент которого представлен на рис. 1, составит 0.78 Ки/мг для исходной массы ОГ и 0.74 Ки/мг с учетом увеличения массы препарата за счет замещения водорода на тритий. Благодаря восстановлению кислородсодержащих групп в реакции с атомарным тритием возрастает доля трития, ковалентно связанного с ОГ по связям  $C-^3H$ . Если образующаяся при этом тритиевая вода останется в составе ОГ, то удельная активность препарата также будет расти. Известно, что ОГ хорошо сорбирует воду – до 0.56 г на 1 г вещества (до 52 молекул воды на рассматриваемый структурный фрагмент) [24]. При связывании такого количества тритиевой воды удельная активность материала достигнет величины 1.09 Ки/мг с учетом массы тритиевой воды или 1.86 Ки/мг, если исходить из массы исходного ОГ. Если провести реакцию с атомарным тритием, то при замещении всего водорода на тритий и связывании тритиевой воды как продукта реакции в самом материале удельная активность составит 1.50 Ки/мг с учетом увеличения массы материала или 2.64 Ки/мг в пересчете на исходную массу ОГ.

В данной работе использовали два типа мишеней для введения в них трития: 1) ОГ, нанесенный непосредственно на кремниевую пластину – элемент устройства для дальнейшего преобразования энергии излучения трития в атомной батарее; 2) ОГ, нанесенный тонким слоем на стенки реакционного сосуда. Во втором случае после введения трития потребуется затем перенести его на поверхность полупроводникового преобразователя.

Так как пробег  $\beta$ -излучения трития в веществе органичен из-за низкой энергии излучения, толщина слоя ОГ, нанесенного на кремниевую пластину, должна составлять не более 1 г/м<sup>2</sup>. Поэтому в экспериментах с нанесением ОГ на кремниевые пластинки получали слои толщиной 0.94 г/м<sup>2</sup>.

При использовании метода термической активации также надо учитывать, что глубина проникновения реакционных атомов трития в твердое тело зависит от свойств исследуемого объекта и условий проведения реакции [25]  $C_{14}H_{29}$ ,  $C_{16}H_{33}$ . Поэтому в экспериментах с нанесением ОГ на стенки реакционного сосуда получали покрытие толщиной 5.6 мг/м<sup>2</sup>.

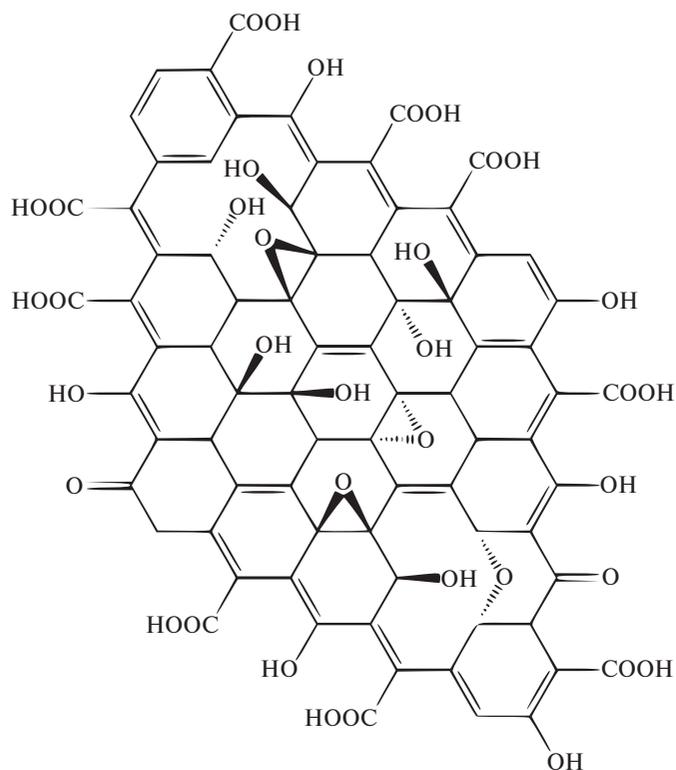


Рис. 1. Типичный структурный фрагмент ОГ.

При обработке атомами трития ОГ, нанесенного на кремниевую пластинку, площадь поверхности мишени была небольшая ( $0.64 \text{ см}^2$ ), и активность ОГ была существенно меньше, чем при нанесении вещества на стенки реакционного сосуда (геометрическая площадь поверхности  $180 \text{ см}^2$ ). Однако удельная поверхностная активность ( $\text{мКи}/\text{см}^2$ ) оказалась близкой по величине для двух способов нанесения. На рис. 2 представлены зависимости изменения активности ОГ, нанесенного на кремниевую пластинку (1) и стенки сосуда (2), при увеличении времени обработки атомарным тритием при комнатной температуре мишени. Необходимо иметь в виду, что здесь указана активность ОГ без учета тритиевой воды, конденсировавшейся на дне реакционного сосуда, которую в случае нанесения ОГ на кремниевые пластины не собирали.

Для ОГ, нанесенного на кремниевые пластины, тенденция увеличения активности при увеличении продолжительности обработки атомами трития в целом выполнялась, хотя иногда наблюдались существенные расхождения с данными, полученными для ОГ, нанесенного на стенки сосуда. Вероятно, здесь сказываются технические трудности при подготовке препарата к введению трития, что приводит к ухудшению воспроизводимости. Главный вывод заключается в том, что ОГ образует плотный слой вещества, который мало проницаем для атомарного трития. Поэтому при нанесении ОГ на кремниевые пластинки слоем толщиной  $0.94 \text{ г}/\text{м}^2$  в реакцию вступает только поверхностная часть мишени, и удельная активность ОГ недостаточна для применения в ядерной батарее.

Поэтому для достижения предельно высокой удельной активности гораздо эффективнее оказалось наносить ОГ на стенки реакционного сосуда с получением покрытия толщиной около  $5.6 \text{ мг}/\text{м}^2$ . Для поиска оптимальных условий рассмотрели два

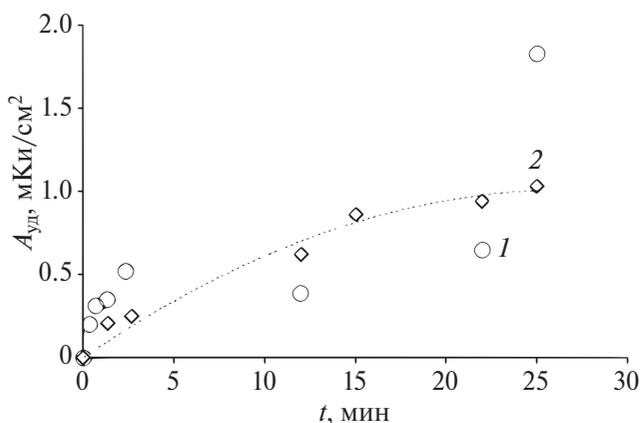


Рис. 2. Зависимость поверхностной удельной активности ОГ, нанесенного на кремниевые пластинки, толщина слоя  $0.94 \text{ г}/\text{м}^2$  (1), и стенки реакционного сосуда, толщина слоя  $0.0056 \text{ г}/\text{м}^2$  (2), от времени обработки атомами трития при комнатной температуре.

температурных режима для мишени: 77 и 295 К. На рис. 3 и 4 представлены зависимости изменения общей активности ОГ ( $A_0$ ) и активности ОГ после удаления лабильного трития ( $A_1$ ) с увеличением времени обработки.

Увеличение продолжительности обработки ОГ атомарным тритием приводило к росту активности ОГ ( $A_0$ ) практически линейно как при 77, так и 295 К. В эксперименте при 77 К весь тритий сохранился в составе ОГ, и его удельная активность достигла  $2.6 \text{ Ки}/\text{мг}$  при расчете на массу исходного ОГ ( $1.5 \text{ Ки}/\text{мг}$  с учетом увеличения массы мишени) при продолжительности обработки 16 мин.

В эксперименте при комнатной температуре мишени ОГ тритиевая вода собиралась в охлаждаемой жидким азотом части реакционного сосуда, и ее активность составляла около 40% от общей активности препарата. Суммарная активность трития, собранного в реакционном сосуде ( $[^3\text{H}]\text{ОГ} + \text{тритиевая вода}$ )

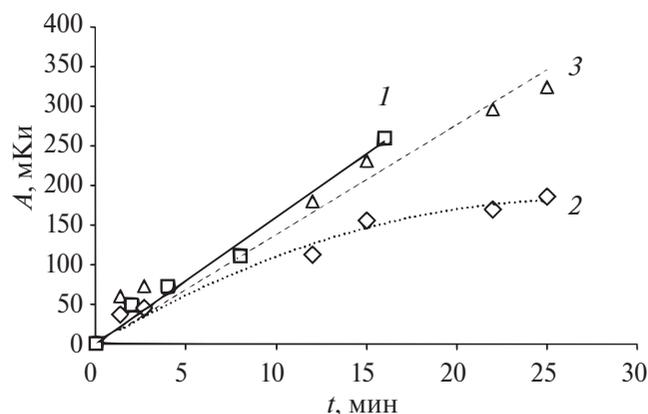


Рис. 3. Зависимость активности ОГ от времени обработки атомами трития при 77 К (1), 295 К (2), а также суммы активности  $[^3\text{H}]\text{ОГ}$  и тритиевой воды в эксперименте при 295 К (3).

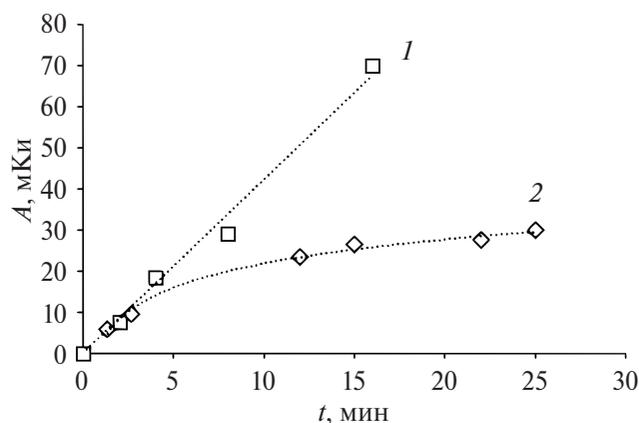


Рис. 4. Зависимость активности  $[^3\text{H}]\text{ОГ}$  после удаления лабильной метки от времени обработки атомами трития при 77 К (1) и 295 К (2).

в эксперименте при 295 К, и активность трития, связанного с ОГ при 77 К, изменялись с увеличением времени эксперимента практически одинаково. Максимальная активность ОГ 1.8 Ки/г была достигнута при продолжительности обработки 25 мин. При добавке активности тритиевой воды, сконденсированной на дне сосуда, расчетная величина удельной активности без учета изменения массы препарата достигла 3.2 Ки/г.

После удаления лабильного трития активность ОГ оказалась выше в эксперименте при 77 К, причем сохранилась линейная зависимость от времени (рис. 4). Для экспериментов при комнатной температуре мишени линейность наблюдалась только при малых временах обработки (менее 3 мин), а далее рост замедлился и достиг величины 30 мКи при 25 мин обработки.

При температуре мишени 77 К и времени обработки 16 мин активность [ $^3\text{H}$ ]ОГ после удаления лабильной метки составила 70 мКи. То есть удельная активность 0.70 Ки/мг (0.66 Ки/мг с учетом замещения водорода на тритий) оказалась близкой к максимальной величине, рассчитанной из рассматриваемой структуры ОГ. Отсутствие насыщения ОГ тритием при обработке при 77 К может быть связано с тем, что при таком режиме обработки происходит дальнейшая модификация ОГ с образованием графена. Подтверждением этого явилась «гидрофобизация» ОГ: после воздействия атомарного трития препарат не удавалось диспергировать в воде с применением ультразвука. Извлечь меченный тритием материал из реакционного сосуда удалось только смесью воды с этанолом.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе показано, что ОГ, содержащий в своем составе тритий, представляет собой материал, перспективный для применения в атомной батарее в качестве источника мягкого бета-излучения, которое не приведет к радиационному повреждению материала. Преимущество ОГ перед другими материалами заключается в небольшом среднем атомном номере, относительно низкой плотности, возможности достижения высокого содержания трития, химической и радиационной стойкости.

ОГ является хорошей альтернативой гидриду титана ( $\text{TiH}_2$ ), который рассматривается как один из подходящих материалов для атомной батареи [26]. При полном замещении водорода на тритий в гидриде титана можно достичь содержания трития 0.037 моль/г и удельной активности 1.07 Ки/мг. Однако для получения такой удельной активности требуется работа с газообразным тритием при высоком давлении и температуре, что технически трудно. Предложенный в данной работе подход позволяет насыщать ОГ тритием при пониженном давлении газа и охлаждении стенок реакционного сосуда.

Если удерживать образующуюся тритиевую воду в составе материала, то удельная активность [ $^3\text{H}$ ]ОГ будет даже выше, чем у тритида титана. Удобнее работать с материалом, который содержит тритий, ковалентно связанный с углеродом, поэтому будет прочно удерживаться в его составе без использования защитных покрытий. В этом случае удельная активность 0.7 Ки/мг оказывается ниже, чем у  $\text{Ti}^3\text{H}_2$ , однако удельное энерговыделение 22.3 Вт/кг вполне достаточно для использования [ $^3\text{H}$ ]ОГ в качестве компонента атомной батареи.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Госзадания № 122030200324-1 «Решение задач ядерной энергетики и безопасности окружающей среды, а также диагностика материалов с использованием ионизирующих излучений».

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Krasnov A.A., Legotin S.A.* // Instrum. Exp. Tech. 2020. Vol. 63. P. 437–452.
2. *Wagner D.L., Novog D.R., Lapierre R.R.* // J. Appl. Phys. 2020. Vol. 127. Article 244303.
3. *Zhou C., Zhang J., Wang X., Yang Y., Xu P., Li P. et al.* // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2021. Vol. 10. Article 027005.
4. *Ershova N.A., Krasnov A.A., Legotin S.A., Rogozev B.I., Murashev V.N.* IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. YEAR? Vol. 950. Article 012007.
5. *Sun W., Kherani N.P., Hirschman K.D., Gadeken L.L., Fauchet P.M.* // Adv. Mater. 2005. Vol. 17. P. 1230–1233.
6. *Chang Y., Chen C., Liu P., Zhang J.* // Sensors Actuators A Phys. 2014. Vol. 215. P. 17–21.
7. *Bormashov V.S., Troschiev S.Y., Tarelkin S.A., Volkov A.P., Teteruk D.V., Golovanov A.V. et al.* // Diam. Relat. Mater. 2018. Vol. 84. P. 41–47.
8. *Цветков Л.А., Цветков С.Л., Пустовалов А.А., Вербейцкий В.Н., Баранов Н.Н., Мандругин А.А.* // Радиохимия. 2022. Т. 64. С. 281–288.
9. *Кузнецов Р.А., Бобровская К.С., Белобров И.С., Тихончев М.Ю., Новиков С.Г., Жуков А.В.* // Радиохимия. 2022. Т. 64. С. 289–296.
10. *Sosnin L.J., Suvorov I.A., Tcheltsov A.N., Rogozev B.I., Gudov V.I.* // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. 1993. Vol. 334. P. 43–44.
11. *Wu M., Wang S., Ou Y., Wang W.* // Appl. Radiat. Isot. 2018. Vol. 142. P. 22–27.

12. Li H., Liu Y., Hu R., Yang Y., Wang G., Zhong Z., Luo S. // *Appl. Radiat. Isot.* 2012. Vol. 70. P. 2559–2563.
13. Lei Y., Yang Y., Liu Y., Li H., Wang G., Hu R. et al. // *Appl. Radiat. Isot.* 2014. Vol. 90. P. 165–169.
14. He H., Klinowski J., Forster M., Lerf A. // *Chem. Phys. Lett.* 1998. Vol. 287. P. 53–56.
15. Badun G.A., Chernysheva M.G., Grigorieva A.V., Eremina E.A., Egorov A.V. // *Radiochim. Acta.* 2016. Vol. 104. P. 593–599.
16. Bunyaev V.A., Chernysheva M.G., Popov A.G., Grigorieva A.V., Badun G.A. // *Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostruct.* 2020. Vol. 28. P. 191–195.
17. Amirmazlaghani M., Rajabi A., Pour-mohammadi Z., Sehat, A.A. // *Superlattices Microstruct.* 2020. Vol. 145. Article 106602.
18. Вербецкий В.Н., Митрохин С.В., Бадун Г.А., Евлашин С.А., Тепанов А.А., Буняев В.А. // *Материаловедение.* 2020. Т. 11. С. 8–11.
19. Khmel'nitsky R.A., Evlashin S.A., Martovitsky V.P., Pastchenko P.V., Dagesian S.A., Alekseev A.A. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2016. Vol. 16. P. 1420–1427.
20. Бадун Г.А., Чернышева М.Г. // *Радиохимия.* 2023. Т. 65. С. 158–171.
21. Mouhat F., Couderc F.X., Bocquet M.L. // *Nat. Commun.* 2020. Vol. 11. Article 1566.
22. Feicht P., Eigler S. // *Chem. Nano Mat.* 2018. Vol. 4. P. 244–252.
23. Буняев В.А. Матер. Междунар. молодежного науч. форума «Ломоносов-2021»: Тез. докл. М., 12–13 апреля 2021 г. М.: МАКС Пресс, 2021. С. 783.
24. Lian B., De Luca S., You Y., Alwarappan S., Yoshimura M., Sahajwalla V. et al. // *Chem. Sci.* 2018. Vol. 9. P. 5106–5111.
25. Тясто З.А., Михалина Е.В., Чернышева М.Г., Бадун Г.А. // *Радиохимия.* 2007. Т. 49. С. 163–165.
26. Li X., Lu J., Zheng R., Wang Y., Xu X., Liu Y. // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2020. Vol. 53. P. 1–6.

## PREPARATION OF HIGH-LABELED GRAPHENE OXIDE BY TRITIUM THERMAL ACTIVATION METHOD FOR APPLICATION IN THE BETAVOLTAIC CELL OF A NUCLEAR BATTERY

G. A. Badun<sup>a, \*</sup>, V. A. Bunyaev<sup>a, b</sup>, M. G. Chernysheva<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Faculty of Chemistry, Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

<sup>b</sup>*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

*\*e-mail: badunga@my.msu.ru*

Received January 30, 2024; revised February 27, 2024; accepted March 4, 2024

Possibility of tritium introduction into graphene oxide (GO) by tritium thermal activation method was demonstrated. It has been established that, in order to obtain the highest possible specific radioactivity, thin films of GO with a thickness of 5.6 mg/m<sup>2</sup> must be treated with tritium atoms. The experiment provided at 77 K showed a number of advantages. Under these conditions, the specific activity of [<sup>3</sup>H]GO of 2.6 Ci/mg was reached when calculated by the mass of the initial GO (0.7 Ci/mg if purified to remove the labile tritium). Specific energy release in [<sup>3</sup>H]GO with such specific activity is 22.3 W/kg, which is enough for its application as a component of an atomic battery.

**Keywords:** tritium, graphene oxide, betavoltaic battery, tritium thermal activation method.

УДК 54.052+54.057+544.582.3

## НАНОАЛМАЗЫ КАК НОСИТЕЛИ ЛЮТЕЦИЯ-177 ДЛЯ ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЫ

© 2024 г. А. Г. Казаков<sup>а, \*</sup>, Ю. С. Бабеня<sup>а</sup>, Т. Ю. Екатова<sup>а</sup>, С. Е. Винокуров<sup>а</sup>,  
Е. Ю. Хворостинин<sup>а</sup>, И. А. Ушаков<sup>б</sup>, В. В. Зукав<sup>б</sup>, Е. С. Стасюк<sup>б</sup>, Е. А. Нестеров<sup>б</sup>,  
В. Л. Садкин<sup>б</sup>, А. С. Рогов<sup>б</sup>, Б. Ф. Мясоедов<sup>а, б</sup>

<sup>а</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19

<sup>б</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, д. 30

<sup>б</sup>Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии РАН,  
117997, Москва, ул. Профсоюзная, д. 64, стр. 6

\*e-mail: adeptak92@mail.ru

Получена 28.11.2023, после доработки 18.01.2024, принята к публикации 25.01.2024

Исследована сорбция  $^{177}\text{Lu}$  без носителя, выделенного из облученного нейтронами  $^{176}\text{Yb}_2\text{O}_3$ , и с носителем, полученным при облучении  $^{\text{nat}}\text{Lu}_2\text{O}_3$ , коммерческими и окисленными наноалмазами (НА) различных марок из водных растворов, для выявления среди них перспективного носителя для дальнейших исследований в целях ядерной медицины. Найден перспективный сорбент – окисленный НА марки STP (ок-STP); определены условия быстрой сорбции им лютеция в количестве, эквивалентном 1.2 ГБк  $^{177}\text{Lu}$  без носителя, что соответствует активности, используемой в терапии.

**Ключевые слова:** наноалмазы, лютеций-177, сорбция, десорбция, ядерная медицина.

DOI: 10.31857/S0033831124020088

### ВВЕДЕНИЕ

Используемые в ядерной медицине радиофарм-препараты (РФЛП) в настоящее время имеют в своем составе хелатор, прочно связывающий короткоживущий изотоп, и биологический вектор, обеспечивающий адресную доставку к пораженным органам и тканям. В то же время для адресной доставки изотопов все больше исследуются наноразмерные носители, применение которых не требует присутствия ни хелатора, ни вектора [1]. При использовании наночастиц в качестве носителя радионуклидов эффективность терапии или диагностики обеспечивается EPR-эффектом (Enhanced Permeability and Retention), заключающимся в том, что в отличие от здоровых тканей сосудистая сеть опухоли пропускает и затем удерживает в пораженной области только наночастицы или их агрегаты размером от 100 до 600 нм [2].

Наночастицы подразделяются на органические (липосомы, ферритин, дендримеры и др.), неорганические (металлы и их оксиды) и углеродные (углеродные нанотрубки, оксид графена, наноалмазы, фуллерены и др.) [3], при этом многие исследования показали, что последние можно использовать для доставки лекарственных веществ [4, 5]. В то же время количество работ, в которых углеродные наноматериалы используют в качестве носителей медицинских радионуклидов, ограничено [6–10].

Нами ранее показано, что углеродные наноматериалы сорбируют и прочно удерживают в модельных биологических средах широкий спектр изотопов медицинского назначения [11–14], прежде всего трехвалентных, что может быть использовано для разработки РФЛП на их основе. Установлено, что среди изученных нами углеродных наноматериалов наиболее перспективными носителями данных изотопов являются наноалмазы (НА), а также их окисленные формы [15–18]. Показано, что основным механизмом сорбции является взаимодействие катионных форм радионуклидов в растворе с анионами карбоксильных групп, при этом установлено, что окисление НА приводит к образованию большего количества карбоксильных групп на поверхности, а также к удалению с нее неорганических примесей, что повышает степень сорбции радионуклидов из растворов и устойчивость конъюгатов к десорбции.

Развитие данного направления включает два этапа исследований. Во-первых, необходимо получить устойчивый в биологических средах конъюгат НА с изотопами медицинского назначения, содержащий их в количестве, достаточном для диагностики или терапии. Во-вторых, при разработке прототипов РФЛП на основе наночастиц важно получить конъюгаты с агрегатами определенного размера, поскольку именно размер влияет на дальнейшее биораспределение и эффективность терапии или диагностики [19].

В настоящей работе исследовали сорбцию широко используемого в медицине изотопа  $^{177}\text{Lu}$  ( $T_{1/2}$  6.34 сут) [20] без носителя и с носителем, в том числе в количестве, соответствующем используемым в терапии, НА двух коммерческих марок с целью оценки перспективности их использования в дальнейших экспериментах по разработке РФЛП.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Физико-химические свойства изучаемых НА*

В работе использовали хорошо изученные ранее, в том числе и нами, коммерческие образцы НА производства СКТБ «Технолог» (Санкт-Петербург, Россия) марок UDA-TAN и DND-STP [21–25] (далее TAN и STP соответственно), отличающиеся количеством различных функциональных групп на поверхности и, как следствие, размерами агрегатов в суспензиях и их  $\zeta$ -потенциалом. Также проводили окисление TAN и STP в смеси кислот (ок-TAN и ок-STP соответственно), для этого навески НА выдерживали в смеси концентрированных кислот  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  в соотношении 1 : 3 по объему при  $120^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. Все перечисленные образцы охарактеризованы в наших ранних работах [11–14], а также в работах других авторов, и ниже мы приводим только наиболее важные для данной работы свойства. Так, размеры первичных частиц НА составляют 4–6 нм, а в водных растворах происходит их агрегация до размеров от десятков нм до единиц мкм. Удельная поверхность сухих порошков всех изучаемых НА мало отличается и составляет 215–250  $\text{м}^2/\text{г}$ . Химический состав поверхности НА, согласно данным ИК спектроскопии, типичен для НА детонационного синтеза и одинаковый на качественном уровне, но интенсивность пиков отличается, что означает различия в количестве функциональных групп. При этом провести точное отнесение пиков к конкретным группам невозможно ввиду наложения пиков. Количество карбоксильных групп на поверхности (участвующих в сорбции радионуклидов из растворов), согласно кислотно-основному титрованию, у коммерческих НА составляет около 300–400  $\text{мкмоль}/\text{г}$ , а при окислении, как правило, возрастает в 2–3 раза. Содержание металлических примесей на поверхности в коммерческих образцах, по данным ИСП-МС, мало и составляет не более 1.4  $\text{мг}/\text{г}$ , а при окислении снижается минимум на два порядка.

### *Получение $^{177}\text{Lu}$ без носителя и с носителем*

В работе исследовали сорбцию  $^{177}\text{Lu}$  без носителя (далее  $^{177}\text{Lu}$ -бн), выделенного из облученного нейтронами  $^{176}\text{Yb}_2\text{O}_3$ , а также сорбцию  $^{177}\text{Lu}$  с носителем (далее  $^{177}\text{Lu}$ -сн), полученным при облучении  $^{176}\text{Yb}_2\text{O}_3$ , получен от ФГУП Комбинат «Электрохимприбор» (Лесной, Россия), содержание  $^{176}\text{Yb}$  составляло 99.6% массы металлов; основной примесью

был  $^{174}\text{Yb}$  с содержанием 0.3%. Мишень массой 13 мг, запаянную в кварцевую ампулу, облучали потоком тепловых нейтронов  $2.2 \times 10^{14}$   $\text{н}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$  в реакторе ИРТ-Т Томского политехнического института в течение 99 ч. При этом из  $^{176}\text{Yb}$  нарабатывался  $^{177}\text{Yb}$  ( $T_{1/2} = 1.9$  ч), распадающийся в  $^{177}\text{Lu}$ , а из  $^{174}\text{Yb}$  – гамма-излучающий изотоп  $^{175}\text{Yb}$  ( $T_{1/2} = 4.19$  сут). Кварцевую ампулу вскрывали после выдержки в течение 2.5 сут, после чего содержимое ампулы растворяли в 2 мл 6 М  $\text{HCl}$ . Затем кислоту выпаривали и осадок растворяли в  $10^{-4}$  М  $\text{HCl}$ . Нарботанную активность  $^{177}\text{Lu}$  и  $^{175}\text{Yb}$  определяли с использованием гамма-спектрометра с детектором из высокочистого германия Canberra GC2018 (Canberra Ind., США). Активности радионуклидов, рассчитанные по линиям 208.4 ( $^{177}\text{Lu}$ ) и 396.3 кэВ ( $^{175}\text{Yb}$ ), составили 5.3 Гбк и 0.8 Мбк соответственно в пересчете на всю мишень, а удельная активность  $^{177}\text{Lu}$  составила 3.2 Тбк/мг. Полученный при растворении мишени раствор пропускали через колонку Dowex 50WX8 ( $\text{NH}_4^+$ -форма, 200–400 меш, высота 25 см, диаметр 1.5 см), элюируя затем через нее раствор 0.125 М  $\alpha$ -гидроксиизомаасляной кислоты ( $\alpha$ -НИВА, «Вектон», Москва, Россия). Фракции элюата по 5 мл собирали, регистрируя гамма-спектры их аликвот; полученные кривые элюирования приведены на рис. 1. Фракции  $^{177}\text{Lu}$ -бн затем концентрировали на колонке Dowex 50WX8 ( $\text{H}^+$ -форма, 200–400 меш, высота 3 см, диаметр 0.8 см) с последующим элюированием  $^{177}\text{Lu}$ -бн раствором 6 М  $\text{HCl}$ , который затем выпаривали и растворяли в 0.04 М  $\text{HCl}$ , получив раствор, содержащий  $^{177}\text{Lu}$ -бн с объемной активностью 5.2 Гбк/мл.

$^{177}\text{Lu}$ -сн получали при облучении 8.5 мг  $^{176}\text{Lu}_2\text{O}_3$  (ООО «Ланхит», Москва, Россия, чистота 99.999%) в открытой кварцевой ампуле потоком тепловых нейтронов  $3.7 \times 10^{13}$   $\text{н}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$  в течение 24 ч. При этом из  $^{176}\text{Lu}$  нарабатывались  $^{177}\text{Lu}$  и  $^{177\text{m}}\text{Lu}$  ( $T_{1/2} = 160.4$  сут). После выдержки в течение 5 сут содержимое ампулы растворяли в 1 мл 6 М  $\text{HCl}$ ; кислоту затем выпаривали и осадок растворяли в 0.04 М  $\text{HCl}$ , получив раствор, содержащий  $^{177}\text{Lu}$ -сн с активностью 1.3 Гбк.

### *Сорбция $^{177}\text{Lu}$ -бн и $^{177}\text{Lu}$ -сн изучаемыми НА*

Сорбцию  $^{177}\text{Lu}$ -бн и  $^{177}\text{Lu}$ -сн образцами НА изучали из бидистиллированной воды с pH 5.6 и растворов  $\text{HCl}$  с pH от 1.6 до 5, а также фосфатно-солевого буфера (ФБ, концентрация фосфатов 0.01 М, содержит также 0.137 М  $\text{NaCl}$  и 0.0027 М  $\text{KCl}$ ; pH 7.1), который является изотоническим и пригоден для введения в кровь. Суспензию НА готовили путем добавления к навеске сухих НА бидистиллированной воды и дальнейшего перемешивания в течение 30 с ультразвуковым диспергатором МЭФ93.Т (Мэлфиз-ультразвук, Москва, Россия), получая суспензию с содержанием НА 1 г/л. Сразу после этого суспензию НА использовали для изучения сорбции  $^{177}\text{Lu}$ . Аликвоту суспензии добавляли к раствору

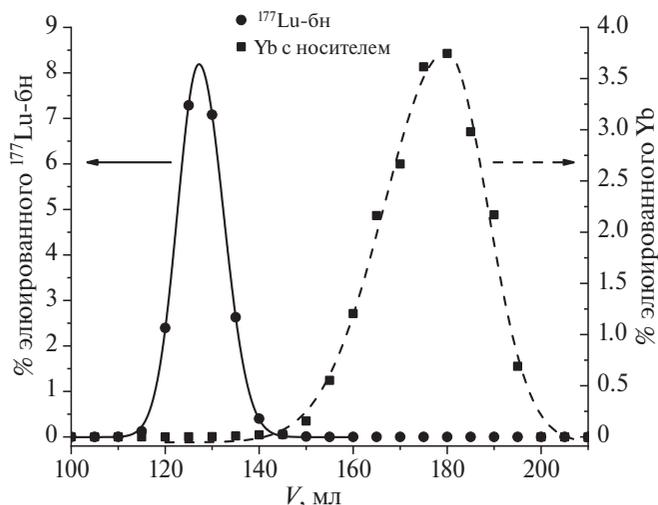


Рис. 1. Кривая элюирования <sup>177</sup>Lu-бн без носителя и Yb раствором α-NIBA на колонке Dowex 50WX8.

заданной среды, после чего вносили аликвоту раствора, содержащего <sup>177</sup>Lu. Объем раствора при сорбции составлял 1 мл, содержание НА – 100 мкг/мл. Контакт фаз достигался путем постоянного перемешивания на термошейкере при 1100 об/мин; фазы после контакта разделяли центрифугированием при 18 000 g в течение 10 мин, отбирали аликвоту и регистрировали ее гамма-спектр. Исследование сорбции <sup>177</sup>Lu в зависимости от отношения массы сорбента к объему раствора (*m/V*) проводили аналогичным образом, отбирая аликвоты свежеприготовленных суспензий НА с содержанием наночастиц от 0.5 до 10 г/л.

Устойчивость <sup>177</sup>Lu-бн и <sup>177</sup>Lu-сн, сорбированных на НА, исследовали путем определения степени десорбции в ФБ, который в том числе является модельной биологической средой, имитирующей солевой фон крови человека. Для этого содержимое

пробирки после центрифугирования и отбора аликвоты взмучивали, добавляли ФБ, перемешивали, центрифугировали и снова регистрировали гамма-спектр аликвоты.

В экспериментах по исследованию сорбции <sup>177</sup>Lu-бн масса последнего в каждом образце не превышала  $5 \times 10^{-11}$  г ( $2.5 \times 10^{-9}$  М), а при изучении сорбции <sup>177</sup>Lu-сн масса составляла 20 или 300 нг на образец ( $1.1 \times 10^{-7}$  и  $1.7 \times 10^{-6}$  М соответственно), что по массе соответствует <sup>177</sup>Lu-бн с активностью 80 МБк и 1.2 ГБк (здесь и далее приведены расчеты для <sup>177</sup>Lu-бн с максимальной удельной активностью 4.2 ТБк/мг).

Все эксперименты проводили при 25°C.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### Сорбция <sup>177</sup>Lu-бн и <sup>177</sup>Lu-сн наноналмазами TAN и ок-TAN

Нами изучена сорбция <sup>177</sup>Lu-бн наноналмазами TAN и ок-TAN из воды, растворов HCl с pH 3 и 4 и из ФБ в течение 5, 30 и 60 мин; данные представлены на рис. 2, а, б (здесь и далее на рисунках указано время контакта фаз до центрифугирования). Установлено, что в каждом случае сорбционное равновесие достигалось в первые минуты контакта сорбента с раствором, что характерно для сорбции многих изученных ранее трехвалентных радионуклидов использованными НА [21]. Максимальная сорбция для обоих НА наблюдалась в воде и составила 85–90%, в то время как при pH 4 и в ФБ сорбция была ниже и составила около 70%. Наконец, при pH 3 сорбция составила около 50% для TAN и около 60% для ок-TAN.

Для изучения влияния *m/V* на степень сорбции <sup>177</sup>Lu-бн исследовали сорбцию при pH 5.6 в течение 5 мин при содержании НА от 50 до 500 мкг/мл,

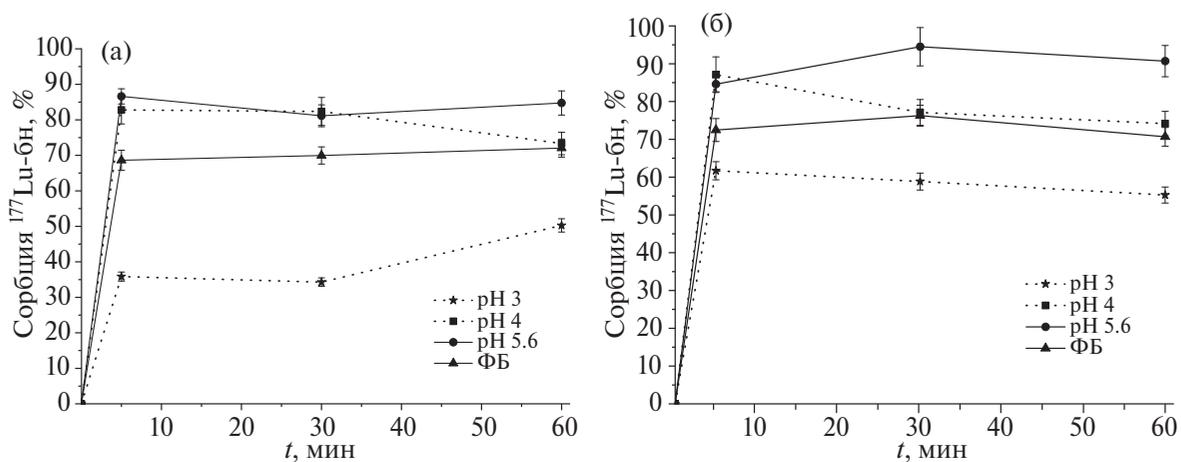


Рис. 2. Сорбция <sup>177</sup>Lu-бн образцами TAN (а) и ок-TAN (б), 100 мкг/мл

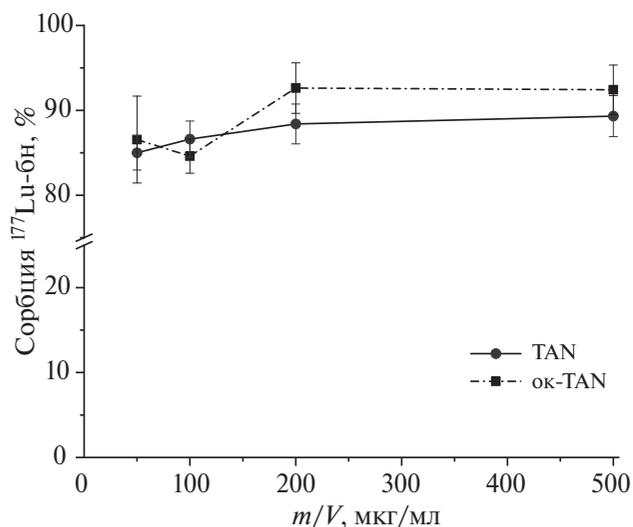


Рис. 3. Сорбция <sup>177</sup>Lu-бн TAN и ок-TAN при pH 5.6 в течение 5 мин в зависимости от отношения m/V.

данные приведены на рис. 3. Установлено, что в изученном диапазоне значения сорбции не изменялись.

Поскольку при изучении сорбции <sup>177</sup>Lu-бн установлено, что степень сорбции <sup>177</sup>Lu-бн образцами TAN и ок-TAN в изученных условиях отличается не существенно (рис. 2, 3), изучали сорбцию <sup>177</sup>Lu-сн только образцом TAN; результаты представлены на рис. 4. Установлено, что сорбция <sup>177</sup>Lu-сн в первый час контакта сорбента с раствором ниже, чем сорбция <sup>177</sup>Lu-бн, и не превышает 35% при pH 5–5.6 за 1 ч, а в остальных средах не превышает 10% за это же время. В то же время при 15 ч контакта сорбция в каждом случае постепенно возрастает и составляет не более 45–55% при pH 5–5.6 и около 35–45% в остальных изученных средах. Таким образом, при изучении сорбции 20 нг <sup>177</sup>Lu-сн показано, что

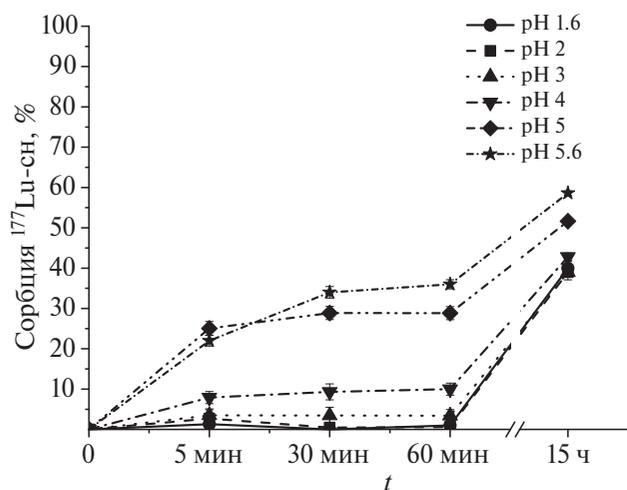


Рис. 4. Сорбция <sup>177</sup>Lu-сн (20 нг) образцом TAN, 100 мкг/мл.

сорбция существенно замедляется, а степень сорбции уменьшается, в сравнении с поведением <sup>177</sup>Lu-бн. В то же время 20 нг <sup>177</sup>Lu-сн соответствуют 80 МБк <sup>177</sup>Lu-бн, что по активности примерно в 15 раз меньше, чем используется для терапии [26]. Вероятно, при увеличении массы лютеция в эксперименте до 300 нг (эквивалент 1.2 ГБк <sup>177</sup>Lu-бн) скорость и степень сорбции будут еще меньше, поэтому можно заключить, что TAN и ок-TAN не являются перспективными сорбентами для <sup>177</sup>Lu.

#### Сорбция <sup>177</sup>Lu наноалмазами STP и ок-STP.

##### Устойчивость полученных конъюгатов

На примере TAN нами показано, что присутствие носителя может существенно влиять на скорость и степень сорбции <sup>177</sup>Lu, поэтому для образцов STP и ок-STP исследовали только сорбцию <sup>177</sup>Lu-сн; данные приведены на рис. 5. Установлено, что, как и в случае с TAN, в первые минуты контакта раствора с сорбентом достигаются значения сорбции, которые сохраняются в течение часа, но после 15 ч контакта степень сорбции возрастает (рис. 5). Так, STP сорбируют 90% <sup>177</sup>Lu-сн при pH 5–5.6 уже за 5 мин, а ок-STP сорбируют его количественно за это время, при этом степень сорбции обоими образцами

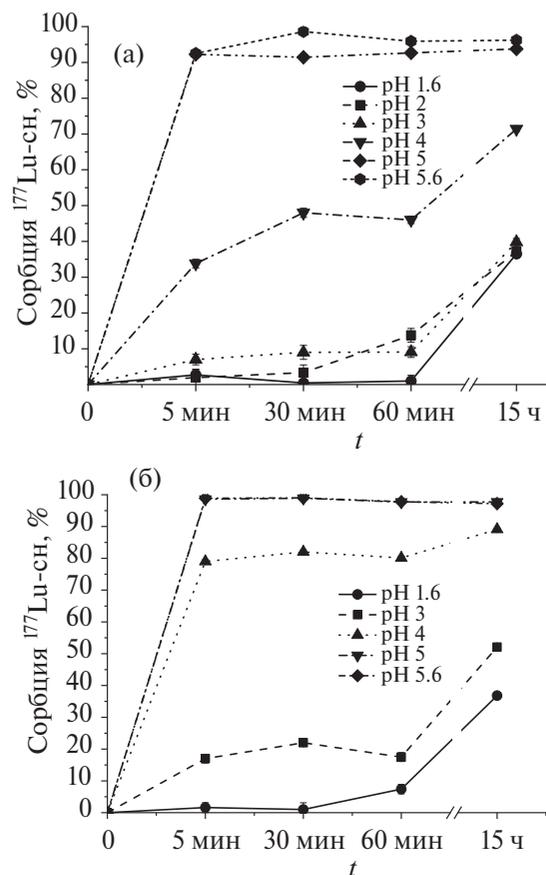


Рис. 5. Сорбция <sup>177</sup>Lu-сн (20 нг) образцами STP (а) и ок-STP (б), 100 мкг/мл.

за 15 ч не изменяется. При pH 4 STP сорбируют около 45%  $^{177}\text{Lu}$ -сн за 1 ч, а за 15 ч сорбция возрастает до 70%, в то время как ок-STP уже в первые минуты сорбирует 80%  $^{177}\text{Lu}$ -сн, а за 15 ч сорбция незначительно возрастает до 85%. При pH от 1.6 до 3 степень сорбции обоими образцами НА не превышает 20% в первый час, но за 15 ч возрастает до 35% в случае STP и до 35–50% в случае ок-STP.

Таким образом, показано, что окисление STP существенно влияет на сорбцию ими  $^{177}\text{Lu}$ , так как во всех изученных средах ок-STP сорбируют быстрее и степень сорбции при одних и тех же условиях на ок-STP выше, чем на STP.

Исследована зависимость степени сорбции  $^{177}\text{Lu}$ -сн от отношения  $m/V$  при содержании STP и ок-STP от 50 до 500 мкг/мл из воды в течение 30 мин, данные представлены на рис. 6. Из данных рис. 6 видно, что в случае сорбции  $^{177}\text{Lu}$ -сн в изученном диапазоне содержание сорбента оказывает влияние на сорбцию. Так, сорбция для STP при 50 мкг/мл составляет около 80% и при 100 мкг/мл возрастает до 90%, тогда как при дальнейшем увеличении содержания до 250 и 500 мкг/мл возрастает до 95%. В случае ок-STP сорбция  $^{177}\text{Lu}$ -сн при 50 мкг/мл составляет 90%, а при 100 мкг/мл и более становится количественной.

Таким образом, среди изученных НА ок-STP является наиболее перспективным для дальнейших исследований, в том числе *in vivo*. С учетом того, что 20 нг  $^{177}\text{Lu}$ -сн эквивалентны  $^{177}\text{Lu}$ -бн с активностью 80 МБк, достаточной для проведения *in vivo* исследований, для экспериментов с лабораторными животными достаточно использовать не более 100 мкг НА на одну инъекцию.

Для определения количества носителя, необходимого для сорбции 1.2 ГБк  $^{177}\text{Lu}$ -бн, изучали сорбцию 300 нг  $^{177}\text{Lu}$ -сн в зависимости от отношения  $m/V$  при

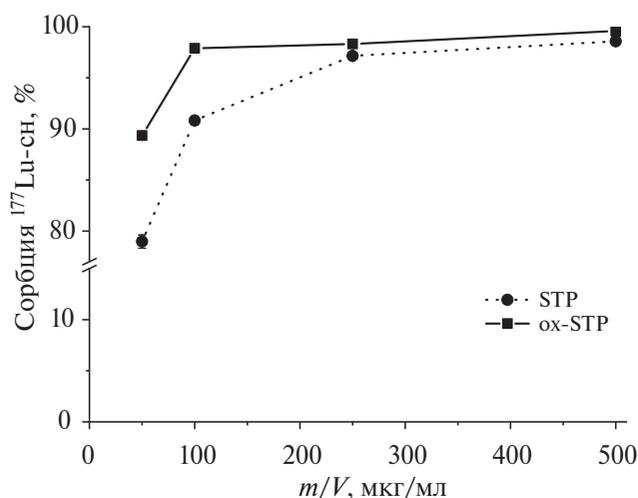


Рис. 6. Сорбция  $^{177}\text{Lu}$ -сн (20 нг) образцами STP и ок-STP при pH 5.6 в течение 30 мин в зависимости от отношения  $m/V$ .

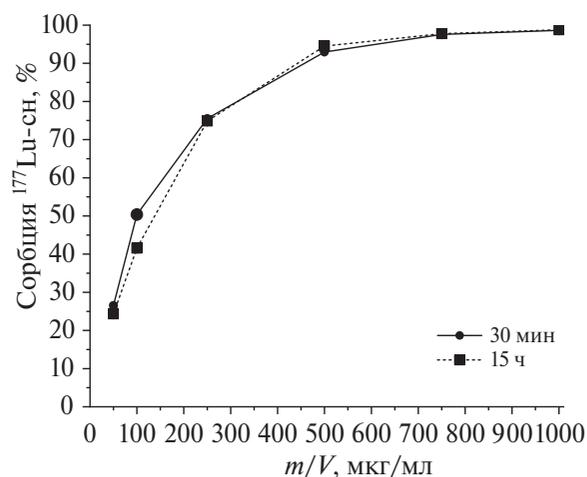


Рис. 7. Сорбция  $^{177}\text{Lu}$ -сн (300 нг) ок-STP при pH 5.6 в зависимости от отношения  $m/V$ .

pH 5.6 за 30 мин и 15 ч; данные представлены на рис. 7. Из этих данных видно, что сорбция не зависит от выбранного времени, а следовательно, сорбционное равновесие достигается в пределах 30 мин. Установлено, что минимальное содержание ок-STP для количественной сорбции 300 нг  $^{177}\text{Lu}$ -сн составляет 500 мкг/мл.

Также нами изучена устойчивость сорбированного на ок-STP  $^{177}\text{Lu}$  с носителем в ФБ в течение 5 мин, 1 и 15 ч, при этом установлено, что десорбция в каждом случае не превышает 4%. Таким образом, ок-STP является оптимальным носителем  $^{177}\text{Lu}$  из изученных, так как быстро и количественно сорбирует  $^{177}\text{Lu}$ -сн в количестве, эквивалентном  $^{177}\text{Lu}$ -бн с активностью 1.2 ГБк, при этом конъюгат устойчив в изотоническом растворе, пригодном к введению в кровь.

Таким образом, нами изучена зависимость сорбции  $^{177}\text{Lu}$ -сн и  $^{177}\text{Lu}$ -бн различными коммерческими и окисленными НА от pH, отношения  $m/V$  и количества носителя, при этом установлено, что все перечисленные факторы оказывают существенное влияние на сорбцию. Показано, что при небольших отличиях физико-химических свойств коммерческих и окисленных НА сорбция ими  $^{177}\text{Lu}$  может как быть одинаковой (в случае TAN и ок-TAN), так и отличаться (в случае STP и ок-STP). Установлено, что лучшим сорбентом из изученных НА является ок-STP, а оптимальной средой являются растворы с pH 5.0–5.6, при этом количественная сорбция  $^{177}\text{Lu}$ -сн и  $^{177}\text{Lu}$ -бн наблюдается в первые 30 мин контакта. Установлено, что для сорбции 1.2 ГБк  $^{177}\text{Lu}$ -бн достаточно 500 мкг ок-STP, при этом сорбированный на ок-STP  $^{177}\text{Lu}$ -бн устойчив в изотоническом растворе в течение 15 ч. В то же время для сорбции 80 МБк  $^{177}\text{Lu}$ -бн, что достаточно для *in vivo* экспериментов, достаточно использовать 100 мкг ок-STP. Таким образом, по сорбционным свойствам ок-STP является наиболее

перспективным НА из изученных для дальнейших экспериментов, в первую очередь направленных на разработку конъюгатов НА с  $^{177}\text{Lu}$  с оптимальными размерами агрегатов в растворе, что планируется нами к изучению в дальнейшем.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00449. <https://rscf.ru/project/21-13-00449/>

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Phua V.J.X., Yang C.-T., Xia B., Yan S.X., Liu J., Aw S.E. et al.* // *Nanomaterials*. 2022. Vol. 12. N 4. Article 582.
2. *Islam W., Niidome T., Sawa T.* // *JPM*. 2022. Vol. 12. N 12. Article 1964.
3. *Abd Elkodous M., El-Sayyad G.S., Abdelrahman I.Y., El-Bastawisy H.S., Mohamed A.E., Mosallam F.M. et al.* // *Colloids Surf. B: Biointerfaces*. 2019. Vol. 180. P. 411–428.
4. *Lisik K., Krokosz A.* // *Int. J. Mol. Sci*. 2021. Vol. 22. N 15. Article 8341.
5. *Bayda S., Hadla M., Palazzolo S., Kumar V., Caligiuri I., Ambrosi E. et al.* // *J. Controlled Release*. 2017. Vol. 248. P. 144–152.
6. *Jeon J.* // *Int. J. Mol. Sci*. 2019. Vol. 20. N 9. Article 2323.
7. *Matson M.L., Villa C.H., Ananta J.S., Law J.J., Scheinberg D.A., Wilson L.J.* // *J. Nucl. Med*. 2015. Vol. 56. N 6. P. 897–900.
8. *Mulvey J.J., Villa C.H., McDevitt M.R., Escorcia F.E., Casey E., Scheinberg D.A.* // *Nature Nanotech*. 2013. Vol. 8. N 10. P. 763–771.
9. *Chen L., Zhong X., Yi X., Huang M., Ning P., Liu T. et al.* // *Biomaterials*. 2015. Vol. 66. P. 21–28.
10. *Peltek O.O., Muslimov A.R., Zyuzin M.V., Timin A.S.* // *J. Nanobiotechnol*. 2019. Vol. 17. N 1. Article 90.
11. *Kazakov A.G., Garashchenko B.L., Yakovlev R.Y., Vinokurov S.E., Kalmykov S.N., Myasoedov B.F.* // *Diam. Relat. Mater*. 2020. Vol. 104. Article 107752.
12. *Kazakov A.G., Garashchenko B.L., Yakovlev R.Y., Vinokurov S.E., Myasoedov B.F.* // *Radiochemistry*. 2020. Vol. 62. P. 752–758.
13. *Kazakov A.G., Garashchenko B.L., Ivanova M.K., Vinokurov S.E., Myasoedov B.F.* // *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10. N 6. Article 1090.
14. *Babenya J.S., Kazakov A.G., Ekatoeva T.Y., Yakovlev R.Y.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem*. 2021. Vol. 329. N 2. P. 1027–1031.
15. *Turcheniuk K., Mochalin V.N.* // *Nanotechnology*. 2017. Vol. 28. N 25. Article 252001.
16. *Jović D., Jačević V., Kuča K., Borišev I., Mrdjanović J., Petrović D. et al.* // *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10. N 8. Article 1508.
17. *Chung P.-H., Perevedentseva E., Tu J.-S., Chang C.C., Cheng C.-L.* // *Diam. Relat. Mater*. 2006. Vol. 15. P. 622–625.
18. *Tsai L.-W., Lin Y.-C., Perevedentseva E., Lugovtsov A., Priezhev A., Cheng C. L.* // *Int. J. Mol. Sci*. 2016. Vol. 17. N 7. Article 1111.
19. *Winter G., Eberhardt N., Löffler J., Raabe M., Alam M.N.A., Hao L. et al.* // *Nanomaterials*. 2022. Vol. 12. N 24. Article 4471.
20. *Burkett B.J., Dundar A., Young J.R., Packard A.T., Johnson G.B., Halfdanarson T.R. et al.* // *Radiology*. 2021. Vol. 298. N 2. P. 261–274.
21. *Kazakov A.G., Babenya J.S., Ekatoeva T.Y., Vinokurov S.E., Myasoedov B.F.* // *Advances in Geochemistry, Analytical Chemistry and Planetary Sciences*. 2023. P. 595–601.
22. *Yakovlev R.Y., Dogadkin N.N., Kulakova I.I., Lisichkin G.V., Leonidov N.B., Kolotov V.P.* // *Diam. Relat. Mater*. 2015. Vol. 55. P. 77–86.
23. *Karpukhin A.V., Avkhacheva N.V., Yakovlev R.Y., Kulakova I.I., Yashin V.A., Lisichkin G.V., Safronova V.G.* // *Cell. Biol. Int*. 2011. Vol. 35. N 7. P. 727–733.
24. *Dolmatov V.Y., Rudenko D.V., Burkat G.K., Aleksandrova A.S., Vul' A.Yu., Aleksenskii A.E. et al.* // *J. Superhard Mater*. 2019. Vol. 41. N 3. P. 169–177.
25. *Yeap W.S., Tan Y.Y., Loh K.P.* // *Anal. Chem*. 2008. Vol. 80. N 12. P. 4659–4665.
26. *Inagaki M., Sekimoto, S., Tanaka, W., Tadokoro T., Ueno Y., Kani Y., Tsutomu O.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem*. 2019. Vol. 322. P. 1703–1709.

## NANODIAMONDS AS LUTETIUM-177 CARRIERS FOR NUCLEAR MEDICINE

A. G. Kazakov<sup>a, \*</sup>, J. S. Babenya<sup>a</sup>, T. Y. Ekatova<sup>a</sup>, S. E. Vinokurov<sup>a</sup>, E. Y. Khvorostinin<sup>a</sup>,  
I. A. Ushakov<sup>b</sup>, V. V. Zukau<sup>b</sup>, E. S. Stasyuk<sup>b</sup>, E. A. Nesterov<sup>b</sup>, V. L. Sadkin<sup>b</sup>, A. S. Rogov<sup>b</sup>,  
B. F. Myasoedov<sup>a, c</sup>

<sup>a</sup>*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

<sup>b</sup>*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia*

<sup>c</sup>*Interdepartmental Center for Analytical Research in Physics, Chemistry and Biology, Russian Academy of Sciences, Moscow, 117997 Russia*

*\*e-mail: adeptak92@mail.ru*

Received November 28, 2023; revised January 18, 2024; accepted January 25, 2024

The work investigated the sorption of carrier-free <sup>177</sup>Lu isolated from neutron-irradiated <sup>176</sup>Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and with a carrier obtained by irradiation of <sup>nat</sup>Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, by commercial and oxidized nanodiamonds (NDs) of various brands from aqueous solutions to identify among them a promising carrier for further research for the purposes of nuclear medicine. A promising sorbent was found: oxidized NDs of the STP brand (ox-STP); conditions for the rapid sorption of lutetium by it in an amount equivalent to 1.2 GBq of carrier-free <sup>177</sup>Lu were determined, which corresponds to the activity used in therapy.

**Keywords:** nanodiamonds, lutetium-177, sorption, desorption, nuclear medicine.

УДК 54.057+544.582.3

## ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ АГРЕГАТОВ НАНОАЛМАЗОВ В ИХ СУСПЕНЗИЯХ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ СОРБЦИИ ИЗОТОПОВ $^{90}\text{Y}$ И $^{177}\text{Lu}$ ДЛЯ ИХ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЕ

© 2024 г. А. Г. Казаков<sup>а, \*</sup>, Ю. С. Бабеня<sup>а</sup>, Т. Ю. Екатова<sup>а</sup>, С. Е. Винокуров<sup>а</sup>,  
Е. Ю. Хворостинин<sup>а</sup>, И. А. Ушаков<sup>б</sup>, В. В. Зукау<sup>б</sup>, Е. С. Стасюк<sup>б</sup>, Е. А. Нестеров<sup>б</sup>,  
В. Л. Садкин<sup>б</sup>, А. С. Рогов<sup>б</sup>, Б. Ф. Мясоедов<sup>а, в</sup>

<sup>а</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19

<sup>б</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, д. 30

<sup>в</sup>Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии РАН, 117997, Москва, ул. Профсоюзная, д. 64, стр. 6

\*e-mail: adeptak92@mail.ru

Получена 04.12.2023, после доработки 29.01.2024, принята к публикации 05.02.2024

Исследовано влияние свойств суспензии нанодiamondов (НА), в том числе размеров их агрегатов, в водных растворах с различными значениями pH на связывание ими медицинских изотопов  $^{90}\text{Y}$  и  $^{177}\text{Lu}$ . Найденны условия получения перспективных конъюгатов для дальнейших исследований *in vivo*. Показано, что на сорбцию оказывает влияние состав раствора, определяющий свойства поверхности НА, в то время как формы катионов изученных нуклидов в растворе не влияют на степень сорбции.

**Ключевые слова:** иттрий-90, лутеций-177, нанодiamondы, сорбция, размеры агрегатов, ДРС.

**DOI:** 10.31857/S0033831124020093

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в области ядерной медицины получает все большее развитие разработка радиофармпрепаратов (РФЛП) на основе наночастиц, которые являются носителями короткоживущих изотопов для их адресной доставки [1]. Среди изучаемых для этих целей наноматериалов активно исследуются углеродные, в частности нанодiamondы (НА) [2]. В ряде исследований, в том числе и нами, показано, что НА сорбируют и прочно удерживают широкий спектр изотопов медицинского назначения [3–6], прежде всего трехвалентных, в том числе  $^{90}\text{Y}$  и  $^{177}\text{Lu}$  [6, 7]. Нами показано, что основным механизмом сорбции является взаимодействие катионных форм радионуклидов в растворе с анионами карбоксильных групп поверхности НА. Было установлено, что окисление приводит к образованию большего количества этих групп на поверхности НА, что улучшает их сорбционные свойства [3–7].

Способ использования наночастиц в составе РФЛП может существенно отличаться в зависимости от размера их агрегатов в растворе для введения. Так, раствор, содержащий наночастицы со связанными изотопами, можно вводить внутривенно, после чего они накапливаются в опухоли по двум механизмам: пассивно и активно [8]. Пассивное связывание реализуется за счет EPR-эффекта (Enhanced Permeability and Retention), заключающегося в том,

что в отличие от здоровых тканей сосудистая сеть опухоли пропускает и затем удерживает частицы размером от 100 до 600 нм. Активное связывание происходит, если с наночастицами связан биологический вектор. Кроме данных механизмов, учитывая, что агрегаты наночастиц могут достигать даже микронных размеров, можно рассмотреть возможность прямого введения таких агрегатов в область очага воспаления [9]. Известно также, что степень сорбции нуклида различными образцами НА детонационного происхождения, отличающимися размерами агрегатов, может также различаться [6].

В настоящей работе мы детально изучили влияние различных факторов, в том числе размеров агрегатов НА, на связывание ими изотопов  $^{90}\text{Y}$  и  $^{177}\text{Lu}$  и определили условия получения перспективных конъюгатов для дальнейших исследований *in vivo*.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### *Изучаемые НА и определение размера их агрегатов и $\zeta$ -потенциала в водных растворах*

В работе использовали хорошо изученные ранее, в том числе и нами, коммерческие образцы НА производства СКТБ «Технолог» (Санкт-Петербург, Россия) марок UDA-TAN и DND-STP [10–13] (далее – TAN и STP соответственно), а также проводили их

окисление в смеси  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $120^\circ\text{C}$  в течение 24 ч (ок-TAN и ок-STP соответственно). Все перечисленные образцы охарактеризованы в наших ранних работах [3–6], а также в работах других авторов; главным отличием TAN от STP является различное количество функциональных групп на поверхности, по данным ИК спектроскопии, что определяет различия в свойствах суспензий. При этом провести точное отнесение пиков к конкретным группам невозможно ввиду наложения пиков.

В данной работе определяли размеры агрегатов изученных НА в водных растворах с различным pH методом динамического рассеяния света (ДРС). Для этого использовали свежеприготовленные растворы HCl или  $\text{NH}_3$ , pH которых контролировали с помощью pH-метра «Эксперт» («Эконикс-Эксперт», Москва, Россия). В эти растворы добавляли сухие навески НА, суспендировали их на ультразвуковом диспергаторе МЭФ93.Т («Мелфиз-Ультразвук», Москва, Россия) в течение 30 с, после чего отбирали аликвоты суспензий для измерения размеров агрегатов и их  $\zeta$ -потенциала на анализаторе ZetaSizer Nano ZS (633 нм) ZEN 3600 (Malvern Instruments, Ltd., Великобритания). Для каждого образца проводили три измерения, после чего усредняли полученные размеры и значения  $\zeta$ -потенциала.

#### Получение $^{90}\text{Y}$ без носителя и $^{177}\text{Lu}$ с носителем

$^{90}\text{Y}$  выделяли методом экстракционной хроматографии с использованием коммерческого сорбента TRU (нанесенные экстрагенты – КМФО в ТБФ, размер частиц 100–150 мкм, Triskem, Франция). Сорбент выдерживали в 0.05 М  $\text{HNO}_3$  в течение 1 ч, после чего заполняли им колонку объемом 2.5 мл и промывали ее 5 мл раствора 6 М  $\text{HNO}_3$ . Через колонку затем пропускали 1 мл раствора  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  в 6 М  $\text{HNO}_3$ , при этом  $^{90}\text{Y}$  сорбировался на колонке, а  $^{90}\text{Sr}$  оставался в элюате. Затем колонку промывали 6 мл раствора 6 М  $\text{HNO}_3$  и десорбировали  $^{90}\text{Y}$  6 мл раствора 0.05 М  $\text{HNO}_3$ . Фракции  $^{90}\text{Y}$  объединяли, упаривали досуха, растворяли в воде, повторно упаривали

для удаления остатков азотной кислоты и растворяли в разбавленной HCl. Для определения степени очистки  $^{90}\text{Y}$  от  $^{90}\text{Sr}$  данным способом фракции  $^{90}\text{Y}$  выдерживали в течение 30 сут, после чего определяли их скорость счета, которая не превышала скорость счета фона.

$^{177}\text{Lu}$  получали при облучении 8.5 мг  $^{177}\text{Lu}_2\text{O}_3$  (ООО «Ланхит», Москва, Россия, чистота 99.999%) в открытой кварцевой ампуле потоком тепловых нейтронов  $3.7 \times 10^{13}$  н/(см<sup>2</sup>·с) в течение 24 ч. После выдержки в течение 5 сут содержимое ампулы растворяли в 1 мл 6 М HCl. Кислоту затем выпаривали и осадок растворяли в 0.04 М HCl, получив раствор, содержащий  $^{177}\text{Lu}$  с активностью 1.3 ГБк.

#### Изучение сорбции $^{90}\text{Y}$ и $^{177}\text{Lu}$ исследуемыми НА

Сорбцию проводили при  $25^\circ\text{C}$  из водных растворов с pH от 1 до 9, которые получали добавлением растворов HCl или  $\text{NH}_3$ . Объем раствора при сорбции составлял 1 мл, содержание НА – 100 мкг/мл, концентрация иттрия и лютеция в каждом эксперименте составляла около  $3 \times 10^{-14}$  и  $1 \times 10^{-7}$  М соответственно. Фазы после контакта разделяли центрифугированием при 18 000 g, отбирали аликвоту и определяли содержание  $^{90}\text{Y}$  или  $^{177}\text{Lu}$  в ней. Детальное описание экспериментов приведено в работах [6, 7].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Размеры агрегатов НА и их $\zeta$ -потенциал

Размеры и  $\zeta$ -потенциал агрегатов НА изучали в водных растворах с pH от 1 до 9; результаты представлены на рис. 1, а, б. Из данных рис. 1, а видно, что свойства суспензий НА отличаются друг от друга, а также зависят от pH и что окисление НА существенно меняет свойства их агрегатов в сравнении с неокисленными образцами. Так, при pH 1 размеры агрегатов TAN составили 2700 нм и уменьшались до 270–290 нм при pH от 5 до 7, после чего увеличивались до 3060 нм при pH 9. Размеры агрегатов

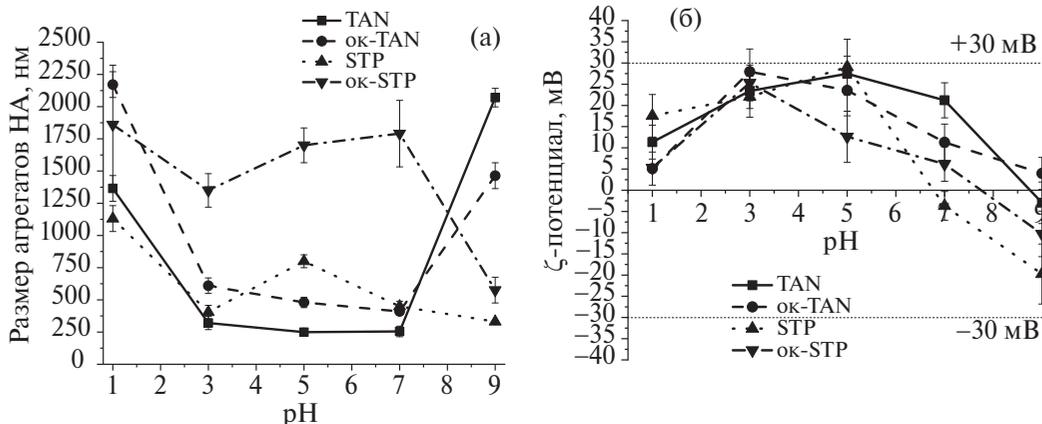


Рис. 1. Размеры агрегатов изученных НА (а) и их  $\zeta$ -потенциал (б) в растворах HCl и  $\text{NH}_3$

ок-TAN при pH 1 соответствовали размерам TAN, но при других значениях pH они различались: при pH от 3 до 7 агрегаты были в 1.5–4 раза крупнее, а при pH 9 – меньше и составляли около 2400 нм. Что касается STP, то свойства их агрегатов существенно изменились в процессе их окисления, о чем свидетельствуют данные рис. 1, а. Размеры агрегатов STP при pH 1 составляли 2750 нм, в то время как размеры ок-STP составляли 1950 нм, а с увеличением pH до 3 размеры ок-STP существенно уменьшались – до 500 нм, а размеры ок-STP, наоборот, уменьшались незначительно, до 1250 нм. При pH от 5 до 9 размеры STP оставались не более 1000 нм, имея минимум 315 нм при pH 9, тогда как размеры ок-STP составляли от 1000 до 2000 нм при pH 5 и 7 с минимумом 640 нм при pH 9.

Из данных рис. 1, б видно, что TAN и ок-TAN имеют разные значения pH изоэлектрических точек: для TAN при pH 8.7, а для ок-TAN точка находится за пределами исследуемой области, вероятно, в щелочной области. Положение изоэлектрических точек STP и ок-STP также различно и находится при pH 6.8 и 7.7 соответственно. Положительный  $\zeta$ -потенциал объясняется присутствием  $sp^2$ -углерода на поверхности HA, что типично для HA детонационного синтеза [14].

Форма кривых зависимости  $\zeta$ -потенциала от pH для TAN и ок-TAN согласуется с данными работы [15], однако в нашей работе значения  $\zeta$ -потенциала в изученном диапазоне оказались на 5–10 мВ ниже, а также, как следствие, ниже был и pH изоэлектрических точек. Это может быть связано как с погрешностью измерения  $\zeta$ -потенциала, так и с влиянием среды, так как в работе [15] исследовали свойства суспензий в растворах  $HClO_4$  и  $NaOH$ , в то время как в нашей – в  $HCl$  и  $NH_3$ . Область pH, соответствующая устойчивым суспензиям (модуль  $\zeta$ -потенциала  $>30$  мВ), для TAN, ок-TAN и STP с учетом погрешности соответствует pH от 3.0–5.0, а для ок-STP – pH 3. В то же время в работе [15] TAN образовывал устойчивые суспензии при pH 2.5–6.5, а ок-TAN – при pH 4.0–6.0. Зависимости размеров агрегатов STP и ок-STP от pH получены нами впервые.

По литературным данным [16, 17], величина  $\zeta$ -потенциала поверхности HA существенно зависит от количества групп  $-COH$  и  $-COOH$  на поверхности HA, при этом при различных pH первые могут находиться в формах  $-COH_2^+$ ,  $-COH$ ,  $-CO^-$ , а последние – в формах  $-COOH$  и  $-COO^-$ ; суммарное содержание этих групп по отношению ко всем поверхностным группам обычно составляет около 20%. Остальные 80% функциональных групп в зависимости от метода получения и очистки HA могут быть карбонильными, эфирными, сложными эфирными, лактонными, ангидридными и т.д.; они также могут оказывать влияние на  $\zeta$ -потенциал, но в гораздо меньшей степени, чем  $-COH$  и  $-COOH$ -группы. Чем больше число диссоциированных

групп в выбранной среде, тем больше абсолютное значение  $\zeta$ -потенциала в ней; следовательно, форма кривых на рис. 1, б определяется суммой количеств диссоциированных форм  $-COH$  и группы  $-COOH$ . Кроме того, ионная сила также различается в разных средах, так как создается присутствием в исследуемых растворах различных количеств  $HCl$  или  $NH_3$ . Различия в  $\zeta$ -потенциалах коммерческих и окисленных HA объясняются изменением соотношения групп  $-COH$  и  $-COOH$  в процессе окисления. Таким образом, pH и ионная сила раствора оказывают влияние на диссоциацию функциональных групп поверхности HA, что обуславливает размер агрегатов HA и устойчивость получаемых суспензий во времени.

#### *Сорбция $^{90}Y$ и ее сопоставление с размерами агрегатов HA*

При использовании наноразмерного носителя в составе РФЛП необходимо обращать внимание на размеры агрегатов в растворе для введения, поскольку известно, что при введении наночастиц, имеющих одинаковый состав, но разный размер агрегатов, их биораспределение будет различаться [18]. Кроме того, в случае HA остается малоизученным влияние размеров агрегатов на сорбцию радионуклидов и устойчивость полученных конъюгатов в биологических средах.

Нами исследована кинетика сорбции  $^{90}Y$  изучаемыми HA в течение первого часа и за 24 ч. Установлено, что в каждом случае уже за 5 мин достигается сорбционное равновесие; на рис. 2, а представлены значения сорбции за 30 мин. Показано, что при pH 1 равновесные значения степени сорбции  $^{90}Y$  не превышают 10% для всех HA; при pH 3 TAN и ок-TAN сорбируют 10%  $^{90}Y$ , а STP и ок-STP – 25%. При увеличении pH до 5 сорбция становится количественной ( $>90\%$ ) на образцах HA и остается такой же при pH 7 и 9. Полученные зависимости степени сорбции от pH типичны для сорбции HA трехвалентных элементов, что показано нами ранее [3–7].

Для оценки влияния содержания различных форм иттрия в растворе на степень его сорбции изучаемыми HA содержание форм рассчитывали с использованием программы CHEAQS [19], полученные данные приведены на рис. 2, б. Как видно из данных рис. 2, а, б, корреляция между степенью сорбции  $^{90}Y$  и содержанием какой-либо формы отсутствовала. Кроме того, при сопоставлении значений  $\zeta$ -потенциала (рис. 1, б) и степени сорбции  $^{90}Y$  (рис. 2, а), очевидно, что катионные формы иттрия количественно сорбируются образцами с положительным  $\zeta$ -потенциалом, что свидетельствует о хемосорбции как основном механизме сорбции  $^{90}Y$ ; можно предположить, что катионные формы  $Y(III)$  (рис. 2, б) связываются с анионами карбоксильных и спиртовых групп поверхности HA. К такому же

выводу пришли и авторы работы [15] при изучении сорбции Am(III) образцами TAN и ок-TAN.

На рис. 3 сопоставлены полученные зависимости сорбции  $^{90}\text{Y}$  от pH с размерами агрегатов НА в соответствующих растворах для поиска корреляции. Из данных рис. 3 видно, что некоторая обратная корреляция в каждом случае наблюдается при pH от 1 до 3: при увеличении pH уменьшается размер агрегатов и повышается степень сорбции. В то же время, вероятно, оба процесса обусловлены диссоциацией  $-\text{CONH}-$  и  $-\text{COOH}$ -групп поверхности: чем выше pH в данной области, тем меньше диссоциация подавляется сильной кислотой (HCl). Как следствие, за счет диссоциации увеличивается гидрофильность поверхности и в то же время происходит хемосорбция. При дальнейшем увеличении pH корреляция отсутствует. Так, для TAN и ок-TAN (рис. 3, а, б) при увеличении pH от 3 до 7 степень сорбции резко возрастает до 85–95% при незначительном снижении размеров агрегатов, после чего при увеличении pH до 9 сорбция остается количественной при существенном увеличении размеров агрегатов. Что касается STP и ок-STP, то при pH от 3 до 9 корреляция полностью отсутствует (рис. 3, в, г). Таким образом, можно заключить, что для всех изученных НА размеры их агрегатов не оказывают существенного влияния на эффективность сорбции  $^{90}\text{Y}$  в изученном диапазоне pH.

Как мы писали во введении, от размера агрегатов наноразмерного носителя зависит способ применения РФЛП на его основе. Рассматривая РФЛП простейшего состава на основе НА, то есть радионуклид, сорбированный на НА, можно предположить два способа применения таких РФЛП – внутривенное введение для реализации EPR-эффекта и прямое введение в пораженную область. Для первого способа необходим размер агрегатов от 100 до 600 нм (лучше до 200 нм), и из данных рис. 3 видно, что перспективным носителем  $^{90}\text{Y}$  для этой цели из изученных нами является TAN, так как при pH

от 5 до 7, приемлемых для введения в кровь, количественно сорбируется агрегатами размера около 250 нм. Для прямого введения наиболее перспективным является ок-STP, так как количественно сорбирует  $^{90}\text{Y}$  при тех же pH, образуя агрегаты размером от 1.5 мкм. Отсутствие корреляции между размером агрегатов и сорбцией для данных НА позволяет предположить, что даже в случае возможного изменения размеров после введения в кровь  $^{90}\text{Y}$  останется связанным с НА.

#### Сорбция $^{177}\text{Lu}$ и ее сопоставление с размерами агрегатов НА

Нами изучена сорбция  $^{177}\text{Lu}$  с носителем (20 нг/мл раствора) образцами TAN, STP, ок-STP в течение первого часа и за 15 ч при pH 1.6 от 5.6. Для всех НА установлено, что значения степени сорбции, полученные через 5 мин контакта, сохраняются в течение 60 мин. На рис. 4, а представлена степень сорбции  $^{177}\text{Lu}$  изучаемыми НА за 30 мин. Из данного рисунка видно, что зависимости имеют тот же вид, что и полученные ранее для  $^{90}\text{Y}$ , но степень сорбции в ряде случаев ниже, что обусловлено присутствием носителя. На рис. 4, б представлены формы Lu(III), рассчитанные с использованием CHEAQS [19]. При сопоставлении степени сорбции  $^{177}\text{Lu}$  изучаемыми НА и форм Lu(III) очевидно, что содержание различных форм Lu(III) не коррелирует со степенью сорбции. Таким образом, как и в случае с Y(III), можно предположить хемосорбцию как основной механизм связывания Lu(III) с НА.

Данные для сравнения размеров агрегатов НА с полученными значениями сорбции  $^{177}\text{Lu}$  за 30 мин приведены на рис. 5, из которого видно, что зависимости, полученные для исследованных НА, различны. В случае TAN и STP (рис. 5, а, б соответственно) можно отметить слабую обратную корреляцию размера агрегатов НА со степенью сорбции  $^{177}\text{Lu}$ , в то время как в случае ок-STP (рис. 5, в) заметно отсутствие корреляции. Количественная

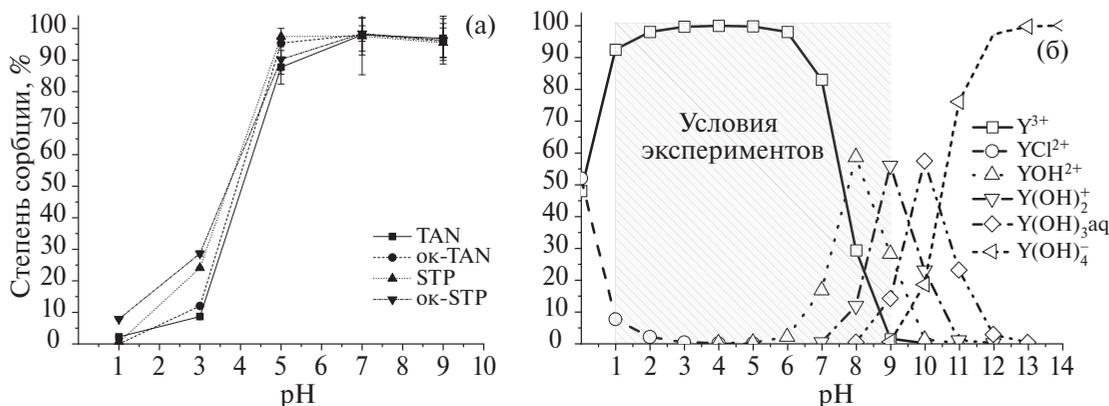


Рис. 2. Степень сорбции  $^{90}\text{Y}$  образцами НА из водных растворов в течение 30 мин (а) и формы Y(III), рассчитанные с использованием CHEAQS [19] для соответствующих концентраций реагентов (б).

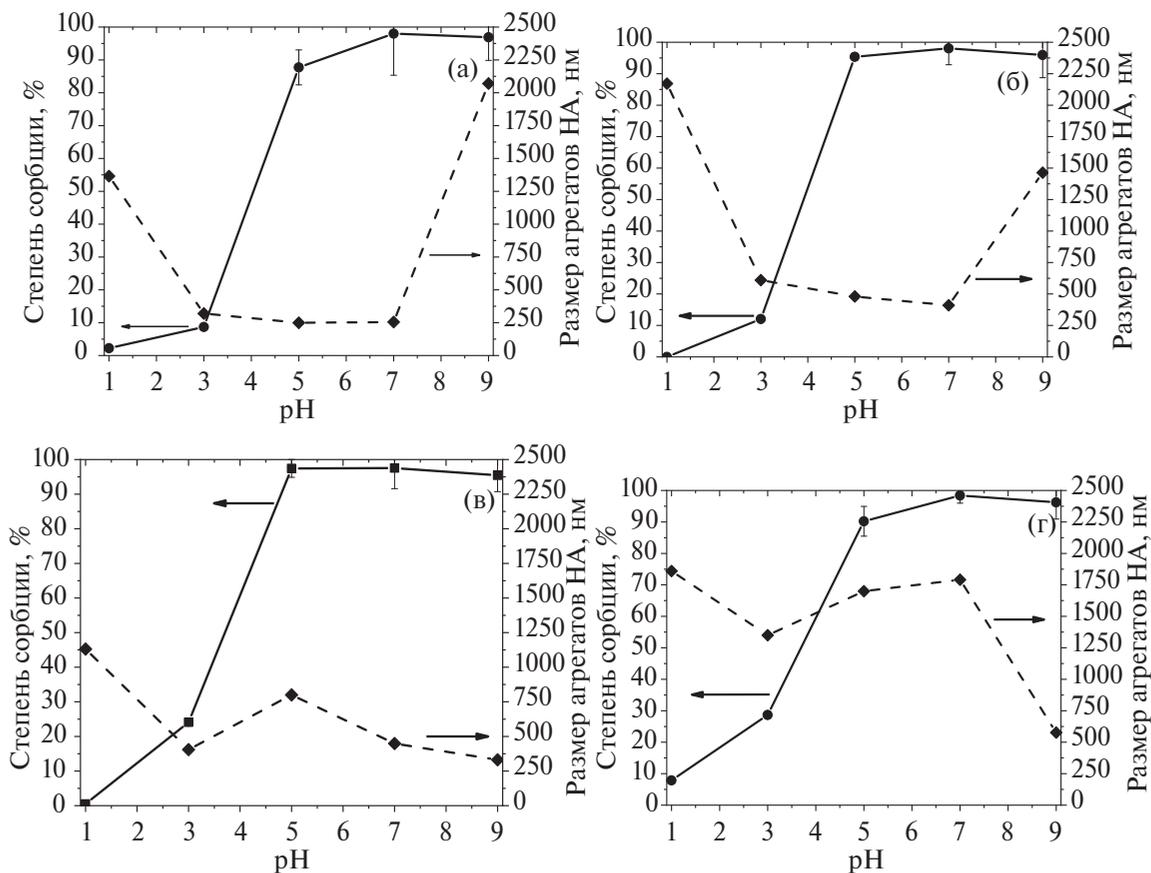


Рис. 3. Степень сорбции  $^{90}\text{Y}$  за 30 мин и размеры агрегатов НА в зависимости от pH образцами TAN (а), ок-TAN (б), STP (в) и ок-STP (г).

сорбция  $^{177}\text{Lu}$  в изученных условиях наблюдается для STP при pH 5–5.6 на агрегатах размером 1000 нм, а для ок-STP – 1500–1600 нм при тех же pH. Таким образом, если говорить о возможном применении НА как носителей  $^{177}\text{Lu}$ , перспективной выглядит разработка РФЛП на их основе для прямого введения, а наиболее перспективный образец из изученных – ок-STP.

Таким образом, установлено, что степень сорбции  $^{90}\text{Y}$  и  $^{177}\text{Lu}$  изучаемыми НА определяется главным образом составом среды и не зависит явно от размеров агрегатов НА. Так, pH влияет на  $\zeta$ -потенциал НА и, как следствие, на стабильность суспензии во времени. pH также влияет на степень сорбции  $^{90}\text{Y}$  и  $^{177}\text{Lu}$ , поскольку при его изменении меняются химические формы поверхностных групп НА, при

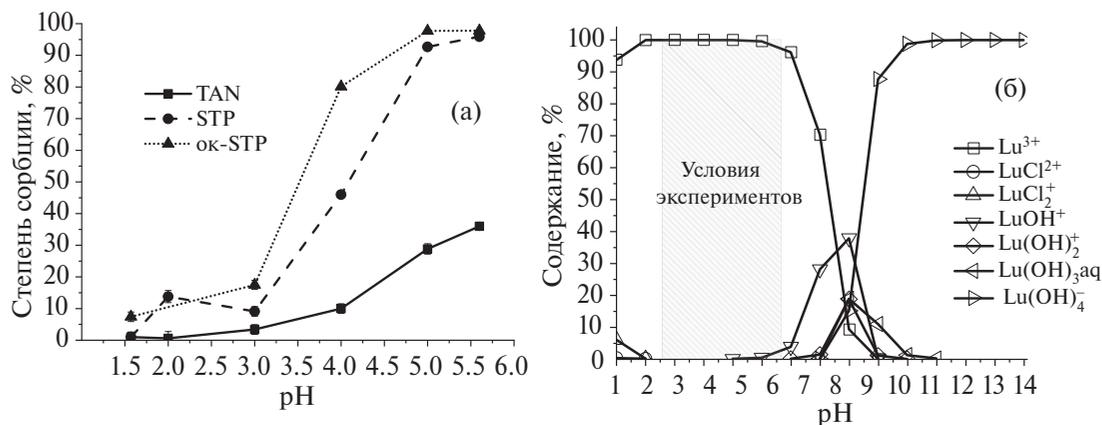


Рис. 4. Степень сорбции  $^{177}\text{Lu}$  образцами НА из водных растворов в течение 30 мин (а) и формы Lu(III), рассчитанные с использованием CHEAQS [19] для соответствующих концентраций реагентов (б).

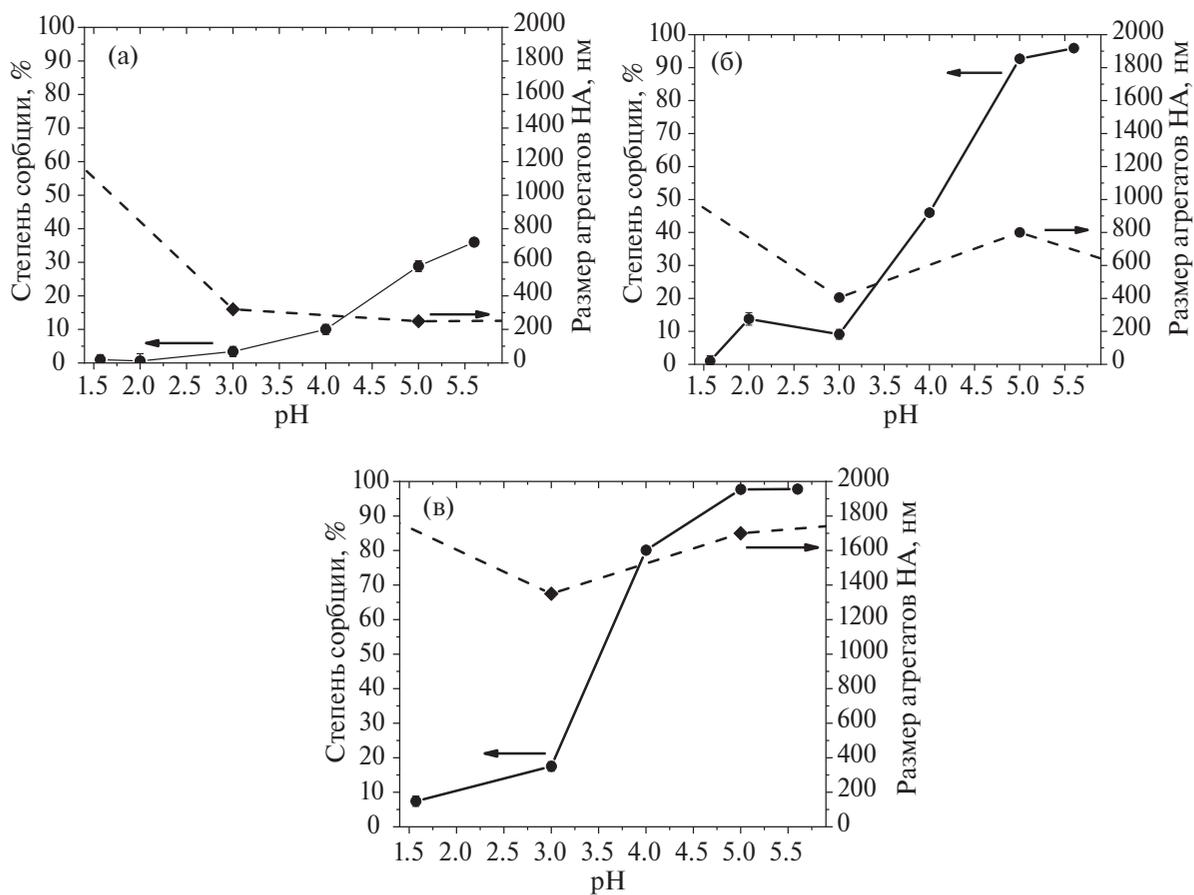


Рис. 5. Степень сорбции  $^{177}\text{Lu}$  за 30 мин и размеры агрегатов НА в зависимости от pH образцами TAN (а), STP (б) и ок-STP (в).

этом корреляция между содержанием различных форм Y(III) и Lu(III) и степенью сорбции в условиях эксперимента отсутствовала. Учитывая размеры агрегатов изученных НА в растворах, пригодных для введения в кровь (pH от 5 до 7), мы рекомендуем дальнейшее развитие исследований НА как носителей изотопов для медицины для прямого введения. Для этих целей наиболее перспективным является ок-STP, образующий агрегаты размером от 1.5 мкм, в то время как TAN, образующий агрегаты размером 250 нм, перспективен для развития исследований, связанных с адресной доставкой изотопов с НА в качестве носителя после их внутривенного введения.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00449. <https://rscf.ru/project/21-13-00449/>

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Р.Х. Дженлода и А.И. Иванееву (ГЕОХИ РАН) за проведение ДРС-анализа.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chauhan S., Neha J., Nagaich U. // J. Pharm. Anal. 2020. Vol. 10. N 1. P. 1–12.
2. Wang X., Sang D., Zou L., Ge S., Yao Y., Fan J., Wang Q. // Molecules. 2023. Vol. 28. N 10. Article 4063.
3. Kazakov A.G., Garashchenko B.L., Yakovlev R.Y., Vinokurov S.E., Kalmykov S.N., Myasoedov B.F. // Diam. Relat. Mater. 2020. Vol. 104. Article 107752.
4. Kazakov A.G., Garashchenko B.L., Yakovlev R.Y., Vinokurov S.E., Myasoedov B.F. // Radiochemistry. 2020. Vol. 62. P. 752–758.
5. Kazakov A.G., Garashchenko B.L., Ivanova M.K., Vinokurov S.E., Myasoedov B.F. // Nanomaterials. 2020. Vol. 10. N 6. Article 1090.
6. Babenya J.S., Kazakov A.G., Ekatoва T.Y., Yakovlev R.Y. // J Radioanal Nucl Chem. 2021. Vol. 329. N 2. P. 1027–1031.

7. Казаков А.Г., Бабеня Ю.С., Екатова Т.Ю., Винокуров С.Е., Ушаков И.А., Зукау В.В., Стасюк Е.С., Нестеров Е.А., Садкин В.Л., Рогов А.С., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 2024. Т. 66. № 2. \*СТАТЬЯ 10137\*.
8. Chaudhuri A., Kumar D.N., Dehari D., Singh S., Kumar P., Bolla P.K. et al. // Pharmaceuticals. 2022. Vol. 15. Article 542.
9. Srinivas S.M., Nasr E.C., Kunam V.K., Bullen J.A., Purysko A.S. // J. Gastrointest. Oncol. 2016. Vol. 7. N 4. P. 530–539.
10. Kazakov A.G., Babenya J.S., Ekatoва T.Y., Vinokurov S.E., Myasoedov B.F. // Advances in Geochemistry, Analytical Chemistry and Planetary Sciences. 2023. P. 595–601.
11. Yakovlev R.Y., Dogadkin N.N., Kulakova I.I., Lisichkin G.V., Leonidov N.B., Kolotov V.P. // Diam. Relat. Mater. 2015. Vol. 55. P. 77–86.
12. Karpukhin A.V., Avkhacheva N.V., Yakovlev R.Y., Kulakova I.I., Yashin V.A., Lisichkin G.V., Safronova V.G. // Cell. Biol. Int. 2011. Vol. 35. N 7. P. 727–733.
13. Dolmatov V.Y., Rudenko D.V., Burkat G.K., Aleksandrova A.S., Vul' A.Yu., Aleksenskii A.E. et al. // J. Superhard Mater. 2019. Vol. 41. N 3. P. 169–177.
14. Pichot V., Comet M., Fousson E., Baras C., Senger A., Normand F.L., Spitzer D. // Diam. Relat. Mater. 2008. Vol. 17. N 1. P. 13–22.
15. Buchatskaya Y., Romanchuk A., Yakovlev R., Shiryayev A., Kulakova I., Kalmykov S. // Radiochim. Acta. 2015. Vol. 103. N 3. P. 205–211.
16. Zhukov A.N., Shvidchenko A.V., Yudina E.B. // Colloid J. 2020. Vol. 82. N 4. P. 369–375.
17. Shvidchenko A.V., Zhukov A.N., Dideikin A.T., Baidakova M.V., Shestakov M.S., Shnitov V.V. Vul' A.Y. // Colloid J. 2016. Vol. 78. N 2. P. 235–241.
18. Winter G., Eberhardt N., Löffler J., Raabe M., Alam M.N.A., Hao L. et al. // Nanomaterials. 2022. Vol. 12. N 24. Article 4471.
19. Verweij W. // CHEAQS Next vers. 0.2.1.10. <https://www.cheaqs.eu/>

## THE INFLUENCE OF THE SIZES OF NANODIAMOND AGGREGATES IN THEIR SUSPENSIONS ON THE EFFICIENCY OF SORPTION OF <sup>90</sup>Y AND <sup>177</sup>Lu ISOTOPES FOR THEIR SUBSEQUENT USE IN NUCLEAR MEDICINE

**A. G. Kazakov<sup>a, \*</sup>, J. S. Babenya<sup>a</sup>, T. Y. Ekatoва<sup>a</sup>, S. E. Vinokurov<sup>a</sup>, E. Y. Khvorostinin<sup>a</sup>,  
I. A. Ushakov<sup>b</sup>, V. V. Zukau<sup>b</sup>, E. S. Stasyuk<sup>b</sup>, E. A. Nesterov<sup>b</sup>, V. L. Sadkin<sup>b</sup>, A. S. Rogov<sup>b</sup>,  
B. F. Myasoedov<sup>a, c</sup>**

<sup>a</sup>Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

<sup>b</sup>National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia

<sup>c</sup>Interdepartmental Center for Analytical Research in Physics, Chemistry and Biology, Russian Academy of Sciences,  
Moscow, 117997 Russia

\*e-mail: adeptak92@mail.ru

Received December 4, 2023; revised January 29, 2024; accepted February 5, 2024

Nanodiamonds (NDs) are promising carriers of radionuclides in radiopharmaceuticals for use in nuclear medicine. In this work, we investigated the influence of the properties of ND suspensions, including the sizes of their aggregates, in aqueous solutions with different pH on their binding of medical isotopes <sup>90</sup>Y and <sup>177</sup>Lu and found the conditions for obtaining promising conjugates for further in vivo studies. It was shown that sorption is influenced by the composition of the solution, which determines the properties of the ND surface, while the forms of cations of the studied nuclides in the solution do not affect the degree of sorption.

**Keywords:** yttrium-90, lutetium-177, nanodiamonds, sorption, aggregate sizes, dynamic light scattering.

УДК 54.057+544.582.3

## ПОЛУЧЕНИЕ КОНЬЮГАТОВ НАНОАЛМАЗОВ С ИЗОТОПАМИ СКАНДИЯ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЕ

© 2024 г. А. Г. Казаков<sup>а, \*</sup>, Т. Ю. Екатова<sup>а</sup>, С. Е. Винокуров<sup>а</sup>, Е. Ю. Хворостинин<sup>а</sup>,  
И. А. Ушаков<sup>б</sup>, В. В. Зукав<sup>б</sup>, Е. С. Стасюк<sup>б</sup>, Е. А. Нестеров<sup>б</sup>, В. Л. Садкин<sup>б</sup>,  
А. С. Рогов<sup>б</sup>, Б. Ф. Мясоедов<sup>а, в</sup>

<sup>а</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19

<sup>б</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, д. 30

<sup>в</sup>Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии РАН,  
117997, Москва, ул. Профсоюзная, д. 64, стр. 6

\*e-mail: adeptak92@mail.ru

Получена 09.12.2023, после доработки 01.02.2024, принята к публикации 07.02.2024

Изучена сорбция скандия, изотопы которого <sup>44</sup>Sc и <sup>47</sup>Sc исследуются для диагностики и терапии в ядерной медицине, агрегатами коммерческих (TAN, STP) и окисленных наноалмазов НА (ок-STP) из водных растворов. Определена сорбционная емкость изученных НА по скандию; показано, что 100 мкг НА достаточно для сорбции 1 ГБк <sup>47</sup>Sc, что эквивалентно активности изотопов, используемых в терапии. Показано, что предположительным механизмом связывания Sc(III) с агрегатами НА является хемосорбция, при этом химический состав поверхности НА влияет на эффективность сорбции в большей степени, чем формы нахождения скандия в растворе. Полученные данные о сорбции Sc(III) сопоставлены с размерами агрегатов НА, показано, что сорбция в условиях эксперимента не зависит от размеров агрегатов. Найдены оптимальные носители изотопа <sup>47</sup>Sc для дальнейших исследований радиофармпрепаратов на его основе – TAN и ок-STP.

**Ключевые слова:** изотопы скандия, наноалмазы, <sup>47</sup>Sc, сорбция, ядерная медицина, размеры агрегатов.

DOI: 10.31857/S0033831124020104

### ВВЕДЕНИЕ

Используемые в ядерной медицине РФЛП в настоящее время имеют в своем составе хелатор, прочно связывающий короткоживущий изотоп, и биологический вектор, обеспечивающий адресную доставку к пораженным органам и тканям. В то же время для адресной доставки изотопов все в большей степени исследуются наноразмерные носители, применение которых не требует присутствия ни хелатора, ни вектора [1]. Эффективность терапии при использовании наночастиц обеспечивается EPR-эффектом (Enhanced Permeability and Retention): аномально развитая сосудистая сеть опухоли пропускает и затем удерживает наночастицы или их агрегаты определенных размеров [2]. В качестве носителей радионуклидов в составе РФЛП исследуются углеродные наноматериалы, в частности наноалмаз (НА) [3–7], в том числе и нами. Ранее нами было установлено, что НА количественно сорбируют из водных растворов и прочно удерживают в модельных биологических средах изотопы As(III), Tc(IV), Ga(III), Bi(III) и Y(III) медицинского назначения [8–11], при этом на связывание и устойчивость получаемых конъюгатов может влиять размер агрегатов НА в растворах [11]. Кроме того, при разработке прототипов РФЛП на основе

наночастиц необходимо учитывать, что размер их агрегатов влияет на дальнейшее биораспределение и эффективность терапии или диагностики [12].

Изотопы скандия <sup>47</sup>Sc ( $T_{1/2} = 3.3$  сут) и <sup>44</sup>Sc ( $T_{1/2} = 3.9$  ч) в настоящее время активно изучаются для возможного использования для целей ядерной медицины. Изотоп <sup>47</sup>Sc – 100%-ный  $\beta^-$ -излучатель, перспективный для терапии и также для тераностики, так как испускает в том числе мягкие гамма-кванты с энергией 159 кэВ [13], а изотоп <sup>44</sup>Sc – перспективный аналог <sup>68</sup>Ga для применения в позитронно-эмиссионной томографии, обладающий более длительным  $T_{1/2}$ , и его применение обеспечивает более высокое пространственное разрешение [14]. Также исследуется возможность совместного использования указанных изотопов скандия для тераностики [15]. Химические свойства скандия в водных растворах во многом схожи со свойствами РЗЭ, среди которых многие элементы находят практическое применение для решения различных задач ядерной медицины: <sup>153</sup>Sm, <sup>149</sup>Tb, <sup>161</sup>Tb, <sup>177</sup>Lu и др. [14]. Применение данных изотопов в медицине достаточно исследовано, чтобы можно было спрогнозировать перспективные направления исследований с изотопами скандия.

В настоящей работе нами исследована сорбция скандия агрегатами НА различного размера из водных растворов для определения условий получения перспективных для применения в терапии конъюгатов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$^{46}\text{Sc}$  получали при облучении нейтронами природного скандия (100%  $^{45}\text{Sc}$ ). Мишень из  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (ООО «Ланхит», Москва, Россия, 99.99%) массой 4.3 мг облучали потоком тепловых нейтронов  $3.7 \times 10^{13}$  н/(см<sup>2</sup>·с) в открытой кварцевой ампуле в сухом экспериментальном канале реактора ИРТ-Т Томского политехнического института в течение 24 ч. После распада всех образующихся при облучении короткоживущих изотопов в течение 5 сут содержимое ампулы растворяли в 1 мл 6 М HCl. Кислоту выпаривали, оставшийся осадок растворяли в 0.04 М HCl и отфильтровывали, получив раствор объемом 0.3 мл, содержащий  $^{46}\text{Sc}$  с абсолютной активностью 250 МБк.

В работе использовали хорошо изученные ранее, в том числе и нами, коммерческие образцы НА производства СКТБ «Технолог» (Санкт-Петербург, Россия) марок UDA-TAN и DND-STP (далее – TAN и STP соответственно), а также проводили

окисление STP в смеси концентрированных  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ок-STP) [16–20]. Все перечисленные образцы охарактеризованы в наших ранних работах [8–11], а также в работах других авторов [17–19]; основным отличием образцов является различное количество функциональных групп на поверхности, что определяет свойства их суспензий.

Сорбцию Sc(III) проводили при 25°C из бидистиллированной воды с pH 5.6 и растворов HCl с pH от 1.6 до 5.0. К навеске сухих НА добавляли бидистиллированную воду и перемешивали 0.5 мин ультразвуковым диспергатором МФ93.Т («Мэлфиз-ультразвук», Москва, Россия), сразу после чего полученную суспензию использовали для изучения сорбции Sc(III). Аликвоту суспензии добавляли к раствору заданной среды, после чего вносили аликвоту раствора, содержащего  $^{46}\text{Sc}$  с носителем. Объем раствора при сорбции составлял 1 мл, масса скандия в экспериментах – 20 нг ( $4.4 \times 10^{-7}$  М), содержание НА – от 50 до 500 мкг/мл. После контакта при постоянном перемешивании фазы разделяли центрифугированием, отбирали аликвоту, регистрировали ее гамма-спектр.

Устойчивость Sc(III), сорбированного на НА, исследовали путем определения степени десорбции в эмбриональной телячьей сыворотке (ЭТС), которая является модельной биологической средой,

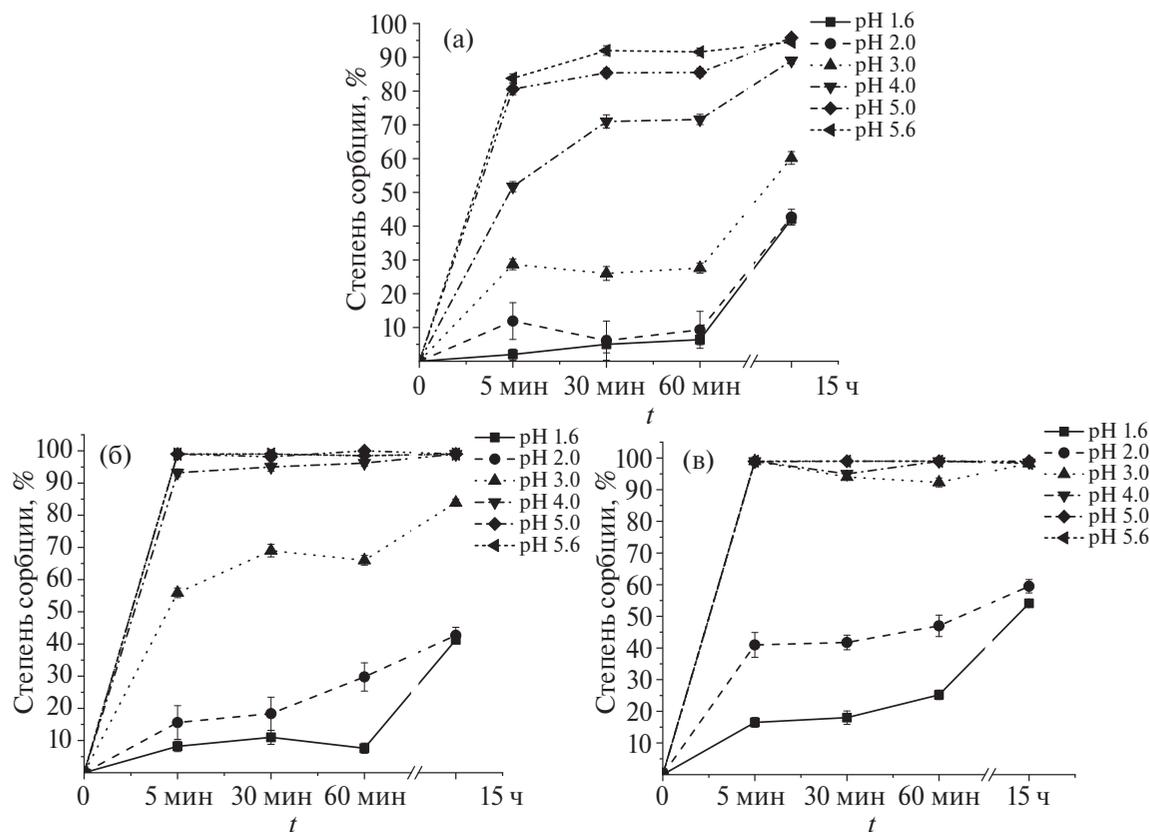


Рис. 1. Кинетика сорбции Sc(III) агрегатами TAN (а), STP (б) и ок-STP (в) (20 нг/мл Sc, 100 мкг/мл НА).

отражающей белковый и солевой фон крови. Для этого содержимое пробирки после центрифугирования и отбора аликвоты взмучивали, добавляли ЭТС, перемешивали, центрифугировали и снова регистрировали гамма-спектр аликвоты.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Сорбция Sc(III) агрегатами НА и устойчивость полученных конъюгатов

Изучали сорбцию Sc(III) образцами TAN, STP, ок-STP в растворах с pH от 1.6 до 5.6 (с учетом условий получения и использования изотопов скандия и РЗЭ в медицине) в течение первого часа контакта и через 15 ч; результаты представлены на рис. 1. Из приведенных данных видно, что для изученных образцов степень сорбции Sc(III) за 5 мин примерно равна значениям за 60 мин, при этом при дальнейшем увеличении времени контакта до 15 ч степень сорбции возрастает (если не была количественной за 60 мин). Установлено, что в изученном диапазоне pH степень сорбции Sc(III) возрастает при увеличении pH для каждого из изученных НА, что наблюдалось нами ранее при изучении сорбции Lu(III) и Y(III) теми же образцами [20].

Полученные нами данные о зависимости сорбции Sc(III) агрегатами НА от pH в совокупности с данными о формах нахождения Sc(III) в растворе в условиях экспериментов позволяют в том числе предположить возможный механизм сорбции Sc(III). Для этого на рис. 2 представлены формы Sc(III) в растворах HCl, рассчитанные с использованием программы CHEAQS [21] для содержания Sc(III) 20 нг/мл, что соответствует условиям проведенных нами опытов. Из данных рисунка видно, что при pH от 1.6 до 5.6 Sc(III) находится в виде катионных форм  $Sc^{3+}$ ,  $ScCl_2^+$ ,  $Sc(OH)_2^{2+}$  и  $Sc(OH)_2^+$ . В то же время нами ранее показано, что в этом диапазоне pH  $\zeta$ -потенциал

агрегатов всех изученных НА положителен [20]. Таким образом, количественная сорбция положительно заряженных катионных форм Sc(III) наблюдалась на НА с положительным  $\zeta$ -потенциалом, и можно предположить, что основным механизмом связывания является хемосорбция. К такому же выводу пришли и авторы работы [22] при изучении сорбции Am(III) агрегатами TAN и их окисленными и восстановленными производными. Среди поверхностных групп изучаемых НА только  $-COH-$  и  $-COOH-$  группы диссоциируют в водных растворах, и они же, вероятно, взаимодействуют с катионными формами Sc(III). При этом при различных значениях pH первые могут находиться в формах  $-COH_2^+$ ,  $-COH$ ,  $-CO^-$ , а последние – в формах  $-COOH$  и  $-COO^-$ . Такие группы составляют, как правило, до 20% от количества всех поверхностных групп НА [23, 24]. Отметим также, что явной зависимости степени сорбции Sc(III) (рис. 1) изучаемыми НА от количества конкретных катионных форм Sc(III) в растворе (рис. 2) не наблюдается, и, таким образом, можно предположить, что эффективность сорбции агрегатами изученных НА Sc(III) из водных растворов в большей степени определяется химическим составом функциональных групп поверхности НА, чем формами скандия.

Для образцов STP и ок-STP изучена зависимость сорбции Sc(III) от отношения массы НА к объему раствора ( $m/V$ ) при pH 5.6 в течение 30 мин. Установлено, что уже при 50 мкг/мл степень сорбции Sc(III) агрегатами обоих НА составляет 90–95%, при 100 мкг/мл – 95–100% и при 250 мкг/мл и выше становится близка к 100%. На основе полученных данных рассчитана емкость агрегатов STP и ок-STP по изотопу  $^{46}Sc$  с носителем, использованному в работе, и составляет 18 нг Sc(III) на 50 мкг НА, а для изотопа  $^{47}Sc$  без носителя, предлагаемого для использования в ядерной медицине в бета-терапии, она составляет 11 МБк  $^{47}Sc$  на 1 мкг НА. При этом в терапии для одной процедуры применяют активности изотопов до единиц ГБк [25]. На основании приведенного расчета очевидно, что для применения НА как носителей  $^{47}Sc$  для терапии достаточно около 100 мкг НА, при этом введение их в организм является безопасным с точки зрения токсичности самих НА.

При изучении устойчивости конъюгатов Sc(III) с STP и ок-STP во времени в ЭТС установлено, что десорбция для обоих НА не превышает 5% в первые 5 мин, увеличивается до 10% за 60 мин и возрастает до 20% за 15 ч. Предположение о хемосорбции как механизме связывания Sc(III) с НА, о чем мы писали выше, подтверждается также относительно низким значением десорбции Sc(III) с изучаемых НА в ЭТС.

### Влияние размеров агрегатов изученных НА на сорбцию ими Sc(III)

Полученные нами данные о сорбции Sc(III) агрегатами TAN, STP и ок-STP за 30 мин при различных значениях pH приведены на рис. 3 и сопоставлены

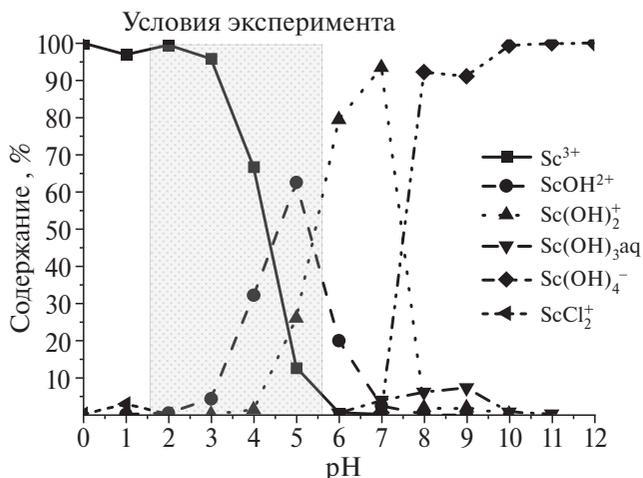


Рис. 2. Формы Sc(III) в водных растворах HCl и NaOH при 20 нг/мл Sc(III), согласно расчетам [21].

с данными о размерах агрегатов в соответствующих средах, опубликованными нами ранее [20]. Из данных рис. 3 видно, что размеры агрегатов изученных НА существенно зависят от pH. Кроме того, размеры агрегатов коммерческих НА (TAN и STP) отличаются в одних и тех же условиях, а размеры агрегатов модифицированного ок-СТР отличаются от размеров коммерческого СТР. При сопоставлении размеров агрегатов НА и степени сорбции ими Sc(III) видно, что в случае TAN наблюдается обратная корреляция степени сорбции Sc(III) с размером агрегатов при pH от 1.6 до 5.0 (рис. 3, а), которая также видна для STP при pH от 1.6 до 4.0 (рис. 3, б). В то же время для ок-СТР корреляция отсутствует (рис. 3, в). Для обоснования обратной корреляции в случае TAN и STP необходимо детальное исследование сорбции Sc(III) в нейтральных и щелочных растворах. Увеличение степени сорбции с одновременным уменьшением размеров агрегатов НА при pH от 1.6 до 5.6 можно объяснить процессами диссоциации –СОН- и –СООН-групп: чем выше pH в данной области, тем меньше диссоциация таких групп подавляется сильной кислотой (HCl). Как следствие, за счет диссоциации увеличивается гидрофильность поверхности; при этом происходит взаимодействие катионных форм Sc(III) с анионами перечисленных функциональных групп.

Из данных рис. 3 также видно, что в водных растворах частицы образцов изученных НА при различных значениях pH образуют агрегаты с большим интервалом размеров – от 250 до 2000 нм. С другой стороны известно, что для реализации EPR-эффекта необходимы агрегаты размером от 100 до 600 нм [1], и из данных рис. 3, а видно, что перспективным носителем  $^{47}\text{Sc}$  для дальнейших исследований является TAN, так как при pH 5.6, приемлемом для введения в кровь, он сорбирует 90–95% Sc(III) агрегатами размером около 270 нм. Важно отметить, что размер агрегатов после введения может измениться ввиду присутствия в крови солевого и белкового фона, что, как правило, способствует агрегированию НА. Отсутствие ярко выраженной корреляции между размером агрегатов НА и степенью сорбции Sc(III) для изученных НА позволяет предположить, что даже в случае изменения размеров агрегатов после введения в кровь изотопы Sc(III) останутся сорбированным на НА, но при увеличении размеров до 600 нм и более EPR-эффект не будет проявляться. В то же время агрегаты ок-СТР представляются перспективными для прямого введения терапевтического изотопа  $^{47}\text{Sc}$ , сорбированного на них, в пораженный орган, так как ок-СТР количественно сорбирует Sc(III) при pH от 4.0 до 5.6, образуя агрегаты размером от 1500 нм.

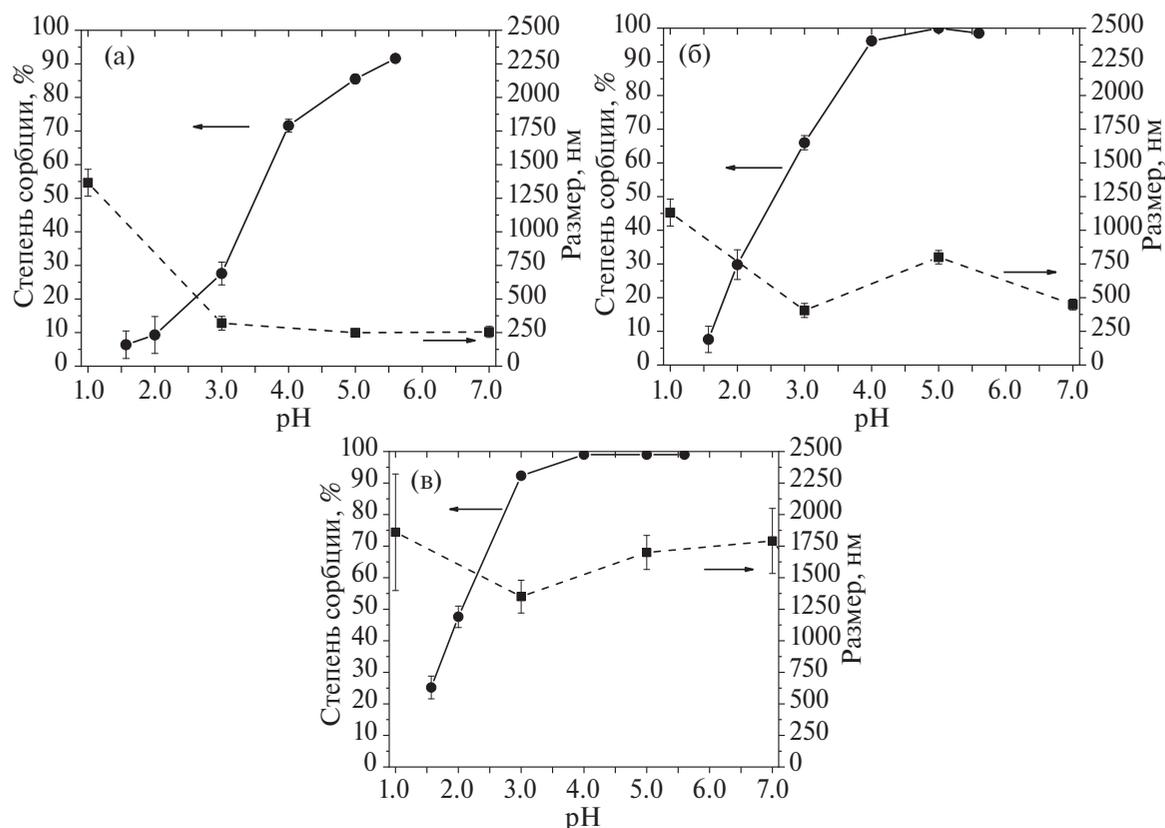


Рис. 3. Сопоставление степени сорбции Sc(III), полученной в настоящей работе, с размерами агрегатов TAN (а), STP (б) и ок-СТР (в) [20].

## ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00449, <https://rscf.ru/project/21-13-00449/>

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Phua V.J.X., Yang C.-T., Xia B., Yan S.X., Liu J., Aw S.E. et al.* // *Nanomaterials*. 2022. Vol. 12. N 4. Article 582.
2. *Islam W., Niidome T., Sawa T.* // *JPM*. 2022. Vol. 12. N 12. Article 1964.
3. *Peltek O.O., Muslimov A.R., Zyuzin M.V., Timin A.S.* // *J Nanobiotechnol*. 2019. Vol. 17. N. 1. P. 90.
4. *Xu J., Chow E.K.-H.* // *SLAS Technol*. 2023. Vol. 28. N. 4. P. 214–222.
5. *Turcheniuk K., Mochalin V.N.* // *Nanotechnology*. 2017. Vol. 28. N 25. Article 252001.
6. *Ali M.S., Metwally A.A., Fahmy R.H., Osman R.* // *Carbohydr. Polym*. 2020. Vol. 245. Article 116528.
7. *Cui J., Zhao W., Wu J., Zhang D., Liu L., Qiao H. et al.* // *J. Drug Deliv. Sci. Technol*. 2023. Vol. 88. Article 104984.
8. *Казаков А.Г., Гаращенко Б.Л., Яковлев Р.Ю., Винокуров С.Е., Калмыков С.Н., Мясоедов Б.Ф.* // *Радиохимия*. 2020. Т. 62. № 5. С. 394–399.
9. *Казаков А.Г., Гаращенко Б.Л., Бабеня Ю.С., Иванова М.К., Винокуров С.Е., Мясоедов Б.Ф.* // *Вопр. радиац. безопасности*. 2020. Т. 3. С. 73–83.
10. *Казаков А.Г., Гаращенко Б.Л., Яковлев Р.Ю., Винокуров С.Е., Мясоедов Б.Ф.* // *Радиохимия*. 2020. Т. 62. № 6. С. 519–525.
11. *Babenya J.S., Kazakov A.G., Ekatoва T.Y., Yakovlev R.Y.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem*. 2021. Vol. 329. N 2. P. 1027–1031.
12. *Winter G., Eberhardt N., Löffler J., Raabe M., Alam M.N.A., Hao L. et al.* // *Nanomaterials*. 2022. Vol. 12. N 24. Article 4471.
13. *Müller C., Domnanich K.A., Umbricht C.A., van der Meulen N.P.* // *Br. J. Radiol*. 2018. Vol. 91. Article 20180074.
14. *Blower P.J.* // *Dalton Trans*. 2015. Vol. 44. P. 4819–4844.
15. *Müller C., Bunka M., Haller S., Köster U., Groehn V., Bernhardt P. et al.* // *J. Nucl. Med*. 2014. Vol. 55. P. 1658–1664.
16. *Kazakov A.G., Babenya J.S., Ekatoва T.Y., Vinokurov S. E., Myasoedov B.F.* // *Advances in Geochemistry, Analytical Chemistry and Planetary Sciences*. 2023. P. 595–601.
17. *Yakovlev R.Y., Dogadkin N.N., Kulakova I.I., Lisichkin G.V., Leonidov N.B., Kolotov V.P.* // *Diam. Relat. Mater*. 2015. Vol. 55. P. 77–86.
18. *Karpukhin A.V., Avkhacheva N.V., Yakovlev R.Y., Kulakova I.I., Yashin V.A., Lisichkin G.V., Safronova V.G.* // *Cell. Biol. Int*. 2011. Vol. 35. N 7. P. 727–733.
19. *Dolmatov V.Y., Rudenko D.V., Burkat G.K., Aleksandrova A.S., Vul' A.Yu., Aleksenskii A.E. et al.* // *J. Superhard Mater*. 2019. Vol. 41. N 3. P. 169–177.
20. *Казаков А.Г., Бабеня Ю.С., Екатова Т.Ю., Винокуров С.Е., Хворостинин Е.Ю., Ушаков И.А., Зукав В.В., Стасюк Е.С., Нестеров Е.А., Садкин В.Л., Рогов А.С., Мясоедов Б.Ф.* // *Радиохимия*. 2024. Т. 66. № 2. С. ??? (рег. номер 10138.)
21. *Verweij W.* // *CHEAQS Next Ver. 0.2.1.10*. <https://www.cheaqs.eu/>
22. *Buchatskaya Y., Romanchuk A., Yakovlev R., Shiryaev A., Kulakova I., Kalmykov S.* // *Radiochim. Acta*. 2015. Vol. 103. N 3. P. 205–211.
23. *Zhukov A.N., Shvidchenko A.V., Yudina E.B.* // *Colloid J*. 2020. Vol. 82. N 4. P. 369–375.
24. *Shvidchenko A.V., Zhukov A.N., Dideikin A.T., Baidakova M.V., Shestakov M.S., Shnitov V.V., Vul' A.Y.* // *Colloid J*. 2016. Vol. 78. N 2. P. 235–241.
25. *Inagaki M., Sekimoto S., Tanaka W., Tadokoro T., Ueno Y., Kani Y., Tsutomu O.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem*. 2019. Vol. 322. P. 1703–1709.

## PREPARATION OF NANODIAMOND CONJUGATES WITH SCANDIUM ISOTOPES FOR USE IN NUCLEAR MEDICINE

A. G. Kazakov<sup>a, \*</sup>, T. Y. Ekato<sup>a</sup>, S. E. Vinokurov<sup>a</sup>, E. Y. Khvorostinin<sup>a</sup>, I. A. Ushakov<sup>b</sup>, V. V. Zukau<sup>b</sup>, E. S. Stasyuk<sup>b</sup>, E. A. Nesterov<sup>b</sup>, V. L. Sadkin<sup>b</sup>, A. S. Rogov<sup>b</sup>, B.F. Myasoedov<sup>a, c</sup>

<sup>a</sup>*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

<sup>b</sup>*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia*

<sup>c</sup>*Interdepartmental Center for Analytical Research in Physics, Chemistry and Biology, Russian Academy of Sciences, Moscow, 117997 Russia*

*\*e-mail: adeptak92@mail.ru*

Received December 9, 2023; revised February 1, 2024; accepted February 7, 2024

In this work, we studied the sorption of scandium, whose isotopes <sup>44</sup>Sc and <sup>47</sup>Sc are studied for diagnostics and therapy in nuclear medicine, by aggregates of commercial (TAN, STP) and oxidized ND nanodiamonds (ox-STP) from aqueous solutions. The sorption capacity of the studied NDs for scandium was determined; it was shown that 100 µg of NDs is sufficient for the sorption of 1 GBq of <sup>47</sup>Sc, which is equivalent to the activity of isotopes used in therapy. It has been shown that the supposed mechanism for the binding of Sc(III) to ND aggregates is chemisorption, and the chemical composition of the ND surface affects the sorption efficiency to a greater extent than the forms of scandium in solution. The obtained data on Sc(III) sorption are compared with the sizes of ND aggregates; it is shown that sorption under experimental conditions does not depend on the size of the aggregates. Optimal carriers of the <sup>47</sup>Sc isotope have been found for further studies of radiopharmaceuticals based on it – TAN and ox-STP.

**Keywords:** scandium isotopes, nanodiamonds, <sup>47</sup>Sc, sorption, nuclear medicine, aggregate sizes.

УДК 621.039.743+546.799.4/5+552.523

## ДИФфуЗИЯ ЭЛЕМЕНТОВ РАО ИЗ ПОДЗЕМНОЙ ВОДЫ И ВЫЩЕЛАТОВ ФОСФАТНЫХ МАТРИЦ В ПОРОВОМ РАСТВОРЕ ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2024 г. К. В. Мартынов\*, Е. В. Захарова

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4  
\*e-mail: mark0s@mail.ru

Получена 05.06.2023, после доработки 06.02.2024, принята к публикации 13.02.2024

Методом сквозной диффузии при комнатной температуре была изучена миграция имитаторов элементов РАО (Р, Se, Вг, Мо, Cs, U) в уплотненных образцах глинистых материалов различного минерального состава при поровой диффузии из модельных растворов: подземной воды и выщелата фосфатной матрицы с суммарным содержанием солей до 500 мг/л. По результатам экспериментов были определены эффективные коэффициенты диффузии и коэффициенты сорбционного распределения элементов в барьерных материалах. Предложены численные модели для описания диффузионного переноса селена, цезия и урана в зависимости от пористости, минерального состава материалов и концентрации элементов в поровом растворе. Выявлены закономерности диффузии элементов из разных по солевому составу растворов.

**Ключевые слова:** радиоактивные отходы, фосфатная матрица, подземные воды, радионуклиды, выщелачивание, защитный барьер, глинистый материал, смектит, поровый раствор, диффузия, механизмы задержки, сорбция, осаждение.

DOI: 10.31857/S0033831124020116

### ВВЕДЕНИЕ

Создание для объектов захоронения и консервации РАО барьеров безопасности из глинистых материалов минимизирует возможность наиболее опасного адвективного переноса радиоактивного загрязнения при выщелачивании радионуклидов подземными водами [1]. Однако никакие пористые материалы, к которым в том числе относятся глины, не могут предотвратить миграцию радионуклидов в результате диффузии в поровом растворе [2], но могут существенно ее замедлить за счет ограничения скорости диффузионного переноса, сорбции на поверхности глинистых минералов и осаждения из порового раствора на геохимическом барьере [3].

Ранее была экспериментально изучена диффузия радионуклидов ( $^3\text{H}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{233}\text{U}$ ) из модельного выщелата фосфатной матрицы РАО в образцах глинистых материалов различного минерального состава, обладающих разными значениями плотности скелета. На основании полученных результатов были выделены основные факторы, влияющие на диффузионный перенос радионуклидов: химические свойства и концентрация элемента в поровом растворе, структура (плотность, пористость) и минеральный состав глинистых материалов [4]. Вместе с тем осталось не выяснено влияние на диффузию солевого состава порового раствора при прочих равных условиях. Не были изучены особенности

диффузионного переноса многих важных элементов РАО, отличающихся по химическим свойствам: фосфора, селена, молибдена, иода, для которых потенциально возможно использование метода сквозной диффузии.

Поэтому целью настоящего исследования было дополнение массива экспериментальных данных по диффузии элементов в поровом растворе глинистых материалов, потенциально пригодных для создания защитных барьеров объектов захоронения и консервации РАО [5], из модельных растворов с разным содержанием солей. Для этого были проведены эксперименты по сквозной диффузии стабильных имитаторов элементов РАО: Р (главный матричный элемент, определяющий солевой состав порового раствора), Se, Вг (химический аналог иода), Мо, Cs, U из комплексных растворов, моделирующих подземную воду Енисейского участка Нижнеканского массива (НКМ), где начаты работы по строительству подземной исследовательской лаборатории для обоснования безопасности глубинного пункта захоронения РАО [6], и выщелат фосфатного стекла (ФС), который является главным кондиционным продуктом ФГУП «ПО «Маяк» для отверждения высокоактивных РАО [7], предназначенным для глубинного захоронения [8].

Таким образом, полученные результаты не только дополняют теоретическое понимание геохимических

процессов миграции техногенных радионуклидов, но могут быть использованы для прогнозов безопасности радиационных объектов [9].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве барьерных материалов были использованы глинопорошки, приготовленные из восковидного бентонита месторождения Камалинское (Красноярский край) – КВ, бентонита месторождения 10-й Хутор (Хакасия) – ХБ, а также смесей 30 мас % хакасского бентонита с 70 мас % каолина (КБ) или полиминеральной тугоплавкой глины (ТБ) месторождения Кампановское (Красноярский край). Кроме барьерных материалов изучали глинистый заполнитель (ТЗ) из зоны милонитизации в долинах Енисейского участка НКМ.

Подробная характеристика исходных глинистых материалов, использованных в экспериментах, приведена в работе [4]. Преобладающими фазами в материалах КВ и ХБ был монтмориллонит (61 и 71 мас % соответственно), в смешанных материалах – монтмориллонит и каолинит (КБ – 33 и 41 мас % соответственно, ТБ – 36 и 31 мас % соответственно), в милоните ТЗ – серицит и гейландит (24 и 31 мас % соответственно).

Для экспериментального исследования диффузионно-сорбционных характеристик глинистых барьерных материалов использовали три типа модельных растворов: модельную подземную воду (МПВ), модельную подземную воду с элементами-имитаторами РАО (МПВИ), модельный выщелат ФС с элементами-имитаторами РАО (МВ). Модельный раствор МПВ имел состав, аналогичный составу подземной воды Енисейского участка НКМ. Его готовили также, как описано в работе [4], и использовали как раствор для выхода элементов в диффузионных экспериментах, а также как основу для приготовления других типов модельных растворов.

Из раствора МПВ с добавлением солей (числота не ниже ч.д.а.)  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ ,  $\text{NaBrO}_3$ ,  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  готовили модельные растворы МПВИ. Значение pH растворов корректировали добавлением разбавленных растворов соляной кислоты и гидроксида натрия. Концентрации элементов-имитаторов РАО в модельных растворах варьировали в диапазоне, выбранном исходя из данных о выщелачивании модельного ФС при температуре 25°C в статическом режиме [10]. С учетом этих данных готовили третий тип модельных растворов, имитирующий выщелаты ФС (МВ). Для этого к модельным растворам МПВИ добавляли растворы  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Модельные растворы МПВИ и МВ использовали в качестве источников элементов-имитаторов РАО для диффузионных экспериментов.

Таблица 1. Элементный состав и значения pH модельных растворов, по данным ИСПМС и ИСПАЭС, мг/л

Раствор	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Co
МПВ	75	8.4	<0.002*	0.022	< 0.08	11	<0.01	7.4	<0.002	0.0008	<0.005	<0.0001
МПВИ-4	73	7.8	<0.002	0.25	< 0.08	12	0.28	7.3	<0.002	0.7	<0.005	0.87
МПВИ-6	82	9.1	<0.03	0.71	< 0.1	12	0.11	20	0.22	0.46	0.17	1
МВ-5	258	7.9	0.0021	0.81	223	12	0.21	9.1	<0.002	0.6	0.005	0.68
МВ-7	231	8.7	<0.03	0.68	91	12	0.24	16	<0.005	0.2	<0.05	0.31

Раствор	Ni	Br	Se	Sr	Mo	Cs	La	Ce	Nd	Th	U	pH
МПВ	<0.002	<0.03	<0.005	0.0081	<0.0002	0.0013	<0.00005	<0.00005	<0.00005	<0.00005	0.000079	8.1
МПВИ-4	2.5	2.7	1.3	1.0	<0.0002	1.5	0.0013	0.0034	0.00086	0.0012	0.009	8.16
МПВИ-6	0.4	1.8	0.69	0.84	0.028	1.4	0.0005	0.00079	0.00049	0.0011	1.1	8.12
МВ-5	0.31	2.7	1.2	0.9	<0.0002	1.4	0.00077	0.0014	0.00042	0.0016	0.006	8.22
МВ-7	0.16	1.6	0.24	0.59	0.026	1.2	0.00006	<0.00004	0.00007	<0.00005	0.25	8.31

\* Ниже предела обнаружения.

Содержание химических элементов в водных растворах определяли методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП МС) на масс-спектрометре Elan-6100 (Perkin Elmer, США) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП АЭС) на эмиссионном спектрометре Optima-4300 DV (Perkin Elmer, США) в ИПТМ РАН (г. Черноголовка). Элементный состав и значения рН использованных в экспериментах модельных растворов представлены в табл. 1.

Для изучения диффузионно-сорбционных характеристик образцов уплотненных глинистых материалов использовали метод сквозной диффузии – наиболее эффективный из применяемых экспериментальных методов для изучения консервативных и слабо сорбирующихся трассеров [11]. Экспериментальная ячейка, методика подготовки, проведения экспериментов и обработки результатов были описаны в работе [4]. Исходные массогабаритные характеристики и абсолютная влажность образцов глинистых материалов для диффузионных экспериментов представлены в табл. 2. Площадь сечения образцов составляла  $9.62 \text{ см}^2$ .

Эксперименты по сквозной диффузии через образцы проводили в тефлоновой ячейке [12] при комнатной температуре. Образцы глинистых материалов, помещенные в тефлоновые перфорированные контейнеры, разделяли камеры ячейки объемом  $140\text{--}180 \text{ см}^3$ , заполненные модельными растворами: камера-источник – модельными растворами с элементами-имитаторами РАО (МПВИ и МВ), камера-приемник – модельной подземной водой МПВ. В результате диффузии в поровом растворе образцов компоненты растворов переносились из источника (с большей концентрацией) в приемник (с меньшей концентрацией). Таким образом была изучена сквозная диффузия фосфора и элементов-имитаторов РАО (Se, Br, Sr, Mo, Cs, U), которые в модельных растворах образовывали различные по размеру и заряду ионы с различной сорбционной способностью: катионы  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$  и др., анионы  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  и др. Сорбционный, зарядный и размерный эффекты различным образом влияли на диффузию элементов в поровом растворе глинистых образцов.

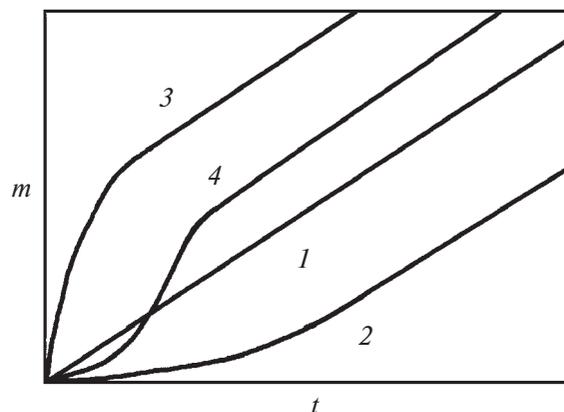
**Таблица 2.** Исходные массогабаритные характеристики образцов для изучения сквозной диффузии

Материал	Толщина образца L, см	Плотность скелета $\rho_r$ , $\text{см}^3/\text{г}$	Влажность, мас%
КБ	0.32–0.36	1.74–1.79	16–17
ТБ	0.32	1.78–1.85	15–17
ТЗ	0.28	2.55–2.60	2–3
ХБ	0.30	1.77–1.93	13–17
КВ	0.28–0.30	1.89–2.11	10–14

Модельные растворы подземной воды (МПВИ-4, МПВИ-6) или выщелата ФС (МВ-5, МВ-7) с элементами-имитаторами РАО заливали в камеру-источник диффузионных ячеек. В камеру-приемник заливали модельную подземную воду (МПВ). Из источника периодически отбирали пробы объемом 1 мл. Их разбавляли для анализа в 10 раз раствором  $0.1 \text{ моль/л HNO}_3$ . Одновременно из приемника сливали весь раствор и заменяли на такой же объем раствора МПВ. Из слитого раствора отбирали пробу для анализа элементного состава.

Типы кривых выхода элементов при сквозной диффузии в поровом растворе, приведенные на рис. 1 в координатах масса элемента/время [4], характеризуют смену режимов диффузии: от нестационарного для нелинейных (с повышающейся или понижающейся скоростью выхода) кривых выхода к стационарному – для линейных (с постоянной скоростью) кривых выхода (кривая 1 и линейные участки кривых 2–4). Нелинейность кривых выхода может быть связана с сорбционным процессом, по мере протекания которого скорость выхода элемента повышается (кривая 2), или с осадительным процессом в поровом растворе, по мере протекания которого скорость выхода элемента понижается (кривая 3). Осадительный и сорбционный эффекты в процессе диффузии могут наблюдаться одновременно (кривая 4).

Наличие осадительного процесса устанавливали в экспериментах по понижению суммарной массы элемента в растворах камер диффузионной ячейки при стационарном выходе элемента в приемник. В этом случае за концентрацию элемента в поровом растворе образца со стороны источника принимали концентрацию в источнике на момент прекращения понижения его суммарной массы в жидкой фазе камер диффузионной ячейки. При отсутствии осаждения за концентрацию элемента в поровом растворе



**Рис. 1.** Типы кривых выхода для сквозной диффузии, по данным работы [4]: 1 – для несорбирующегося радионуклида, 2 – для сорбирующегося радионуклида, 3 – с осадением из порового раствора для несорбирующегося радионуклида, 4 – с осадением из порового раствора для сорбирующегося радионуклида.

образца со стороны источника принимали его концентрацию в источнике.

Анализ и обработку результатов диффузионных экспериментов для элементов-имитаторов проводили так же, как для радионуклидов [4], только вместо удельной активности брали концентрацию элемента в растворе, а вместо суммарной активности – массу элемента ( $m$ ). Вид экспериментальных данных и методика их обработки показаны на рис. 2 на примере диффузии цезия через образец милонита ТЗ из модельного раствора МПВИ-6 (кривая выхода типа 2). Падение концентрации сорбирующегося элемента в камере-источнике ( $C_{ист}$ ) происходило тем круче, чем выше коэффициент сорбционного распределения элемента (рис. 2, а). Изменение концентрации элемента в приемнике ( $C_{пр}$ ) не показано, так как оно носило циклический характер из-за смены раствора на каждом шаге опробования.

Понижение суммарной массы сорбирующегося элемента в жидкой фазе источника и приемника ( $\Sigma m_{ист+пр}$ ), рассчитанное с учетом суммирования массы в приемнике на всех шагах опробования, при диффузии цезия через образец милонита ТЗ из модельного раствора МПВИ-6 было связано с сорбционной фиксацией элемента на поверхности минеральных фаз образца. Понижение суммарной массы в жидкой фазе обеих камер диффузионной ячейки

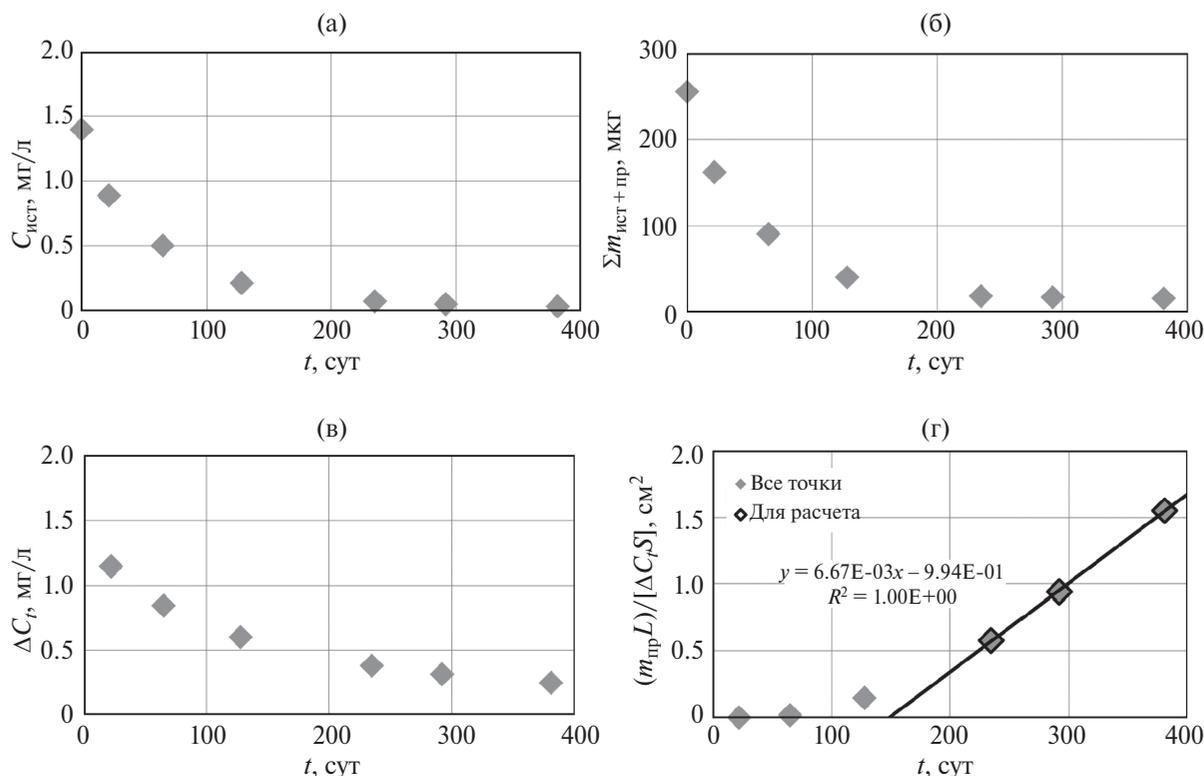
происходило до третьего шага опробования, после чего резко уменьшалось (рис. 2, б). Усредненная разница концентраций ( $\Delta C_p$ ) цезия в источнике и приемнике показывала плавное нелинейное понижение с течением времени (рис. 2, в).

Временной отрезок до третьего шага опробования для цезия характеризовался нестационарным протеканием диффузионного процесса, связанным с заполнением сорбционной емкости образца, что отражается в изменении угла наклона кривой выхода (рис. 2, г). Начиная с третьего шага наклон кривой стабилизируется. Для расчета эффективного коэффициента диффузии ( $D_e$ ) использовали наклон линейного участка кривой выхода, соответствующего стационарному этапу диффузии:

$$D_e = (mL)/(St),$$

где  $m$  – масса элемента (г), диффундировавшего через образец за время  $t$  (с); величину (г/мл) рассчитывали аналогично [4],  $L$  – толщина образца (см),  $S$  – геометрическая площадь сечения образца (см<sup>2</sup>). Для расчета действительного коэффициента диффузии ( $D_a$ ) использовали время задержки ( $t_3$ ), отсекаемое продолжением линейного участка кривой выхода на оси времени:

$$D_a = L^2 / (2\pi t_3).$$



**Рис. 2.** Сквозная диффузия Cs через образец милонита ТЗ ( $\rho_T = 1.96$  г/см<sup>3</sup>,  $L = 3.5$  мм) из модельного раствора МПВИ-6: (а) – изменение концентрации Cs в камере-источнике, (б) – суммарная масса Cs в источнике и приемнике, (в) – изменение усредненного значения разницы концентраций Cs в источнике и приемнике, (г) – удельный суммарный выход массы Cs в приемник;  $D_e^{Cs} = 7.72 \times 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с,  $K_d^{Cs} = 26$  см<sup>3</sup>/г.

Поскольку из характеристик для описания диффузионного процесса только две являются независимыми, удобным представляется использование  $D_e$  и коэффициента сорбционного распределения  $K_d$  ( $\text{см}^3/\text{г}$ ):

$$K_d = (\alpha - \varepsilon) / \rho_T,$$

где  $\alpha$  – коэффициент сорбционной емкости:

$$\alpha = D_e / D_a,$$

$\rho_T$  – плотность скелета образца ( $\text{г}/\text{см}^3$ ),  $\varepsilon$  – пористость образца, которую рассчитывали как

$$\varepsilon = 1 - \rho_T / 2.75,$$

где  $2.75 \text{ г}/\text{см}^3$  – средняя плотность частиц глинистых материалов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Уплотненные образцы глинистых материалов в процессе диффузионных экспериментов набухали, в результате чего происходило изменение их массогабаритных характеристик и влажности. Прессование образцов при подготовке к экспериментам до плотности, превышающей равновесную в условиях эксперимента, было необходимо для достижения их плотного прилегания к элементам ячейки за счет набухания с тем, чтобы устранить пристеночные эффекты. На достижение образцами равновесного набухания и проверку герметичности заполненных ячеек отводили не меньше одной недели, что было достаточно в условиях водонасыщения. Только после этого раствор в источнике заменяли на рабочий и начинали отсчет времени эксперимента. В течение эксперимента изменения объема образцов не происходило. Массогабаритные характеристики и влажность образцов определяли после завершения экспериментов. Эти данные использовали для расчетов. Плотность скелета образцов после экспериментов представлена в табл. 3 вместе с основными экспериментальными условиями и результатами, в том числе массовой долей смектитовых минералов (монтмориллонита) в материале ( $C_{\text{см}}$ ) и значениями средних концентраций элементов в поровых растворах со стороны источника диффузионной ячейки за время стационарной диффузии ( $C_{\text{пор}}$ ). Более представительные из полученных результатов опытов по диффузии цезия, урана и селена показаны также на рис. 3.

Из элементов-имитаторов, введенных в комплексные растворы МПВИ и МВ для изучения сквозной диффузии (P, Mn, Co, Ni, Se, Br, Sr, Mo, Cs, La, Ce, Nd, Th, U), выход в камеру-приемник диффузионной ячейки в количестве, достаточном для анализа и расчетов коэффициентов диффузии, за время экспериментов наблюдался для семи элементов: P, Se, Br, Sr, Mo, Cs и U. Для остальных

элементов-имитаторов (Mn, Co, Ni, La, Ce, Nd, Th) сорбционная задержка или осаждение в поровом растворе не позволили обнаружить сквозную диффузию через образцы глинистых материалов из-за недостаточного времени для наблюдения (Mn, Co, Ni) или из-за чрезмерного понижения концентрации в поровом растворе (La, Ce, Nd, Th).

Изучить сквозную диффузию стронция через образцы барьерных глинистых материалов из модельных растворов помешало выщелачивание стронция, содержащегося в самих глинах. По данным анализа на вакуумном рентгенофлуоресцентном спектрометре последовательного действия с дисперсией по длине волны Axios Advanced (PANalytical, Нидерланды), проведенном в ИГЕМ РАН (г. Москва), содержание стронция в исследованных глинистых материалах составляло от 100 до 450 мкг/г. В материале ХБ методом электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом на сканирующем электронном микроскопе Vega II XMU (Tescan, Чехия) с рентгеновским энергодисперсионным спектрометром INCAx-sight (Oxford Instruments, Великобритания) в ИЭМ РАН (г. Черноголовка) был найден целестин –  $\text{SrSO}_4$ .

Стабильный цезий является полным химическим аналогом осколочных радионуклидов  $^{134,135,137}\text{Cs}$ . В модельных растворах цезий находился в форме однозарядного катиона  $\text{Cs}^+$ . В отличие от стронция содержание цезия в природных минералах крайне незначительное. Это позволяет изучать диффузию стабильного цезия без опасения, что ее результаты будут искажаться за счет выщелачивания цезия из природных материалов. Сквозная диффузия цезия из обоих модельных растворов через образцы всех исследованных материалов проходила по типу 2 и предварялась продолжительной (100 сут и более) сорбционной задержкой (рис. 3, а, б). Наиболее быстрая стационарная диффузия наблюдалась в поровом растворе материалов КБ и ХБ, наиболее медленная – в материале ТЗ.

Значения диффузионно-сорбционных характеристик для цезия, рассчитанные из результатов этих экспериментов, представлены в табл. 3. Эффективные коэффициенты диффузии цезия при диффузии из модельного выщелата ФС немного ниже, чем из модельной подземной воды, и находятся в диапазоне  $(0.77\text{--}3.95) \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ , в зависимости от состава глинистых материалов и плотности скелета образцов. Это величины сопоставимые, но не превышающие коэффициенты самодиффузии воды в глинистых материалах, определенные для этих материалов по тритию [4]. Уплотненные образцы глинистых барьерных материалов имеют по цезию самые высокие коэффициенты сорбционного распределения из всех изученных элементов в обоих модельных растворах с имитаторами элементов РАО. При этом значения  $K_d^{\text{Cs}}$  для обоих модельных растворов – МПВИ ( $26\text{--}115 \text{ см}^3/\text{г}$ ) и МВ ( $23\text{--}107 \text{ см}^3/\text{г}$ ) – были близки.

Таблица 3. Диффузионно-сорбционные характеристики элементов в поровых растворах глинистых материалов

Обозначение эксперимента	Раствор в источнике	$\rho_r$ , г/см <sup>3</sup>	$C_{см}$	$C_{пор}$ , мг/л	$D_e \times 10^7$ , см <sup>2</sup> /с	$K_d$ , см <sup>3</sup> /г
Cs						
КБ-4	МПВИ-4	1.33	0.33	0.085	3.95	115
КБ-5	МВ-5	1.37		0.14	2.00	69
ТБ-4 МПВИ-4		1.35	0.36	0.048	2.01	72
ТЗ-6	МПВИ-6	1.96	0.06	0.05	0.77	26
ТЗ-7	МВ-7	1.95		0.069	0.66	23
ХБ-6	МПВИ-6	1.12	0.71	0.13	3.47	95
ХБ-7	МВ-7	0.96		0.078	2.78	107
КВ-6	МПВИ-6	1.09	0.61	0.045	2.30	73
U						
КБ-4	МПВИ-4	1.33	0.33	0.0044	0.68	4
КБ-5	МВ-5	1.37		0.00071	0.34	2
ТБ-4	МПВИ-4	1.35	0.36	0.0049	0.57	4
ТЗ-6	МПВИ-6	1.96	0.06	0.55	0.45	5
ТЗ-7	МВ-7	1.95		0.04	0.046	0.0
ХБ-6	МПВИ-6	1.12	0.71	0.62	0.46	8
ХБ-7	МВ-7	0.96		0.002	0.050	0.0
КВ-6	МПВИ-6	1.09	0.61	0.54	0.33	11
Se						
КБ-4	МПВИ-4	1.33	0.33	0.12	1.16	32
КБ-5	МВ-5	1.37		0.30	0.51	4
ТБ-4	МПВИ-4	1.35	0.36	0.37	0.95	25
ТЗ-6	МПВИ-6	1.96	0.06	0.11	0.63	23
ТЗ-7	МВ-7	1.95		0.041	0.10	0.8
ХБ-6	МПВИ-6	1.12	0.71	0.11	0.46	23
ХБ-7	МВ-7	0.96		0.077	0.66	4
КВ-6	МПВИ-6	1.09	0.61	0.104	0.49	17
Mo						
ТЗ-6	МПВИ-6	1.96	0.06	0.02	0.85	—
ТЗ-7	МВ-7	1.95		0.019	0.86	—
ХБ-6	МПВИ-6	1.12	0.71	0.020	0.92	—
ХБ-7	МВ-7	0.96		0.021	1.14	—
КВ-6	МПВИ-6	1.09	0.61	0.015	0.42	5
Br						
КБ-4	МПВИ-4	1.33	0.33	0.76	3.09	—
КБ-5	МВ-5	1.37		1.3	0.48	—
ТБ-4	МПВИ-4	1.35	0.36	1.1	1.59	—
P						
КБ-5	МВ-5	1.37	0.33	84	0.30	—
ТЗ-7	МВ-7	1.95	0.06	37	0.85	7
ХБ-7	МВ-7	0.96	0.71	49	0.14	0.0

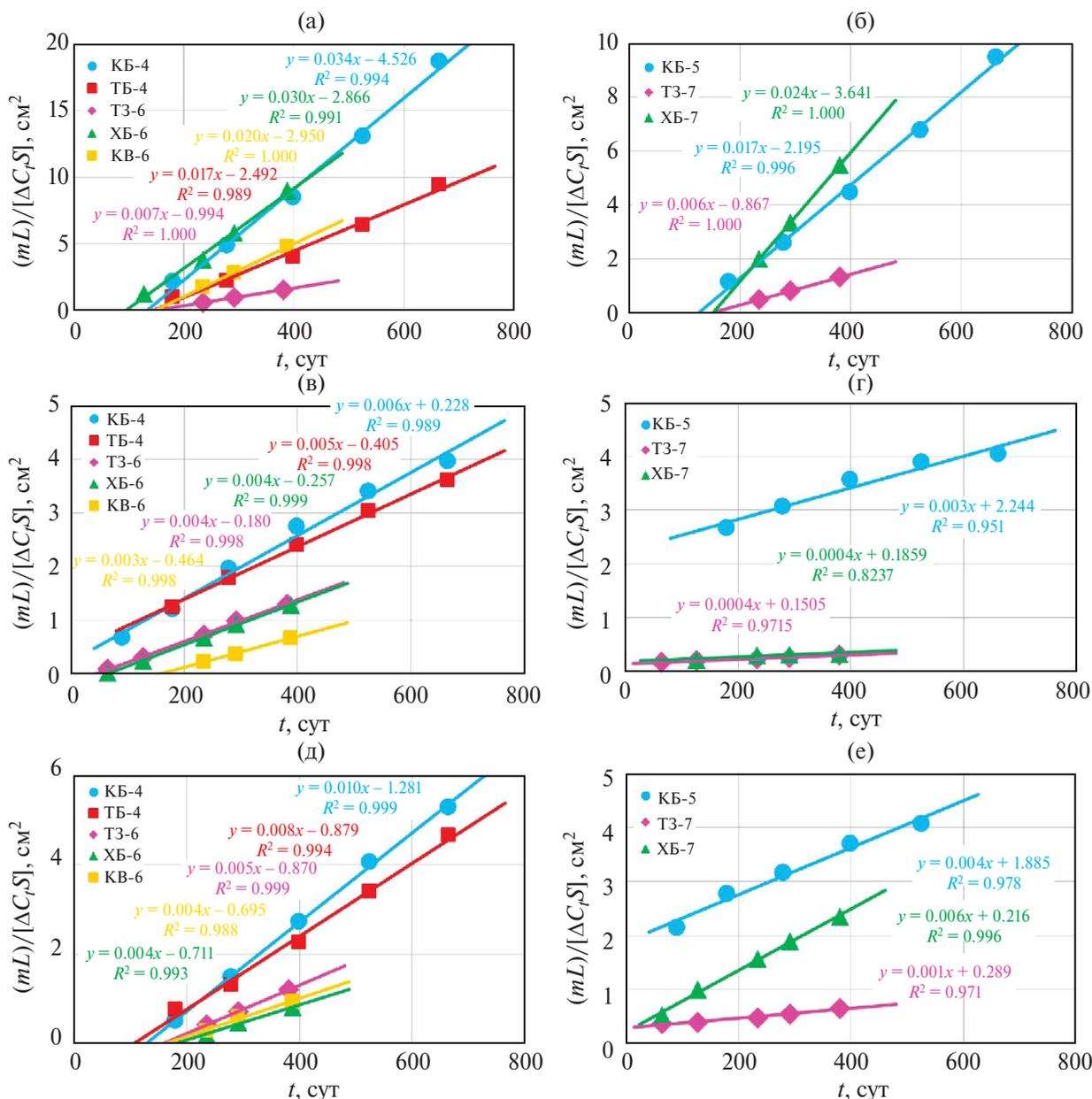


Рис. 3. Стационарные участки кривых выхода элементов при диффузии из модельных растворов через уплотненные образцы глинистых материалов: (а) – Cs/МПВИ, (б) – Cs/МВ, (в) – U/МПВИ, (г) – U/МВ, (д) – Se/МПВИ, (е) – Se/МВ.

Уран в химическом реактиве  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , использованном для подготовки модельных растворов, представляет собой природную смесь изотопов, преимущественно  $^{238}U$ , которые являются полными химическими аналогами долгоживущих радионуклидов  $^{234,235}U$ . В модельных растворах уран находился в форме оксокациона уранила  $UO_2^{2+}$  и сложных ионов уранила с карбонатными, фосфатными и гидроксильными анионами.

Сквозная диффузия урана через уплотненные образцы барьерных глинистых материалов и милонита наблюдалась во всех проведенных экспериментах. Диффузия урана из модельного раствора

МПВИ (рис. 3, в) проходила по типам 2 (с сорбцией на образце) и 4 (с осаждением из порового раствора и сорбцией на образце). Диффузия урана из модельного раствора МВ (рис. 3, г) проходила только по типу 4. В случаях, когда осаждения урана в поровом растворе не наблюдалось (ТЗ-6, ХБ-6, КВ-6), диффузия проходила при большой разнице концентраций урана в источнике и приемнике ( $\Delta C_p$ ) и высоких концентрациях урана в поровом растворе со стороны источника диффузионной ячейки ( $C_{пор}$ ) (табл. 3), а время сорбционной задержки было максимальным (от 50 до 160 сут). В остальных случаях, соответствующих диффузии с осаждением

в поровом растворе (тип 4), концентрации урана в растворе со стороны источника ( $C_{\text{пор}}$ ) и разница концентраций урана в источнике и приемнике ( $\Delta C_1$ ) были минимальны (табл. 3). Таким образом, концентрация элемента (радионуклида) в поровом растворе является важной характеристикой результата его осаждения, если оно, конечно, происходит. Ее необходимо использовать в расчетах миграции радионуклидов в конкретных условиях объектов захоронения РАО.

Наклон кривых выхода урана для всех экспериментов значительно меньше, чем для цезия, и имеет максимальные значения для материалов КБ, ТБ и минимальные — для ТЗ, ХБ и КВ (рис. 3, в, г). Разница между максимальным и минимальным наклоном составляет для диффузии их раствора МПВИ два раза, для МВ — почти 10 раз. Эффективные коэффициенты диффузии урана варьируются в диапазоне  $(0.5\text{--}6.8) \times 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с, в зависимости от состава материалов и плотности скелета образцов (табл. 3). Этот диапазон на порядок ниже, чем для цезия. Коэффициенты сорбционного распределения урана из модельной подземной воды с имитаторами элементов РАО имеют значения от 4 до 11 см<sup>3</sup>/г для разных материалов. Для модельного выщелата ФС они не превышают 2 см<sup>3</sup>/г (табл. 3). Сорбционные характеристики уплотненных образцов глинистых материалов по урану значительно ниже по сравнению с цезием.

Стабильный селен является полным химическим аналогом осколочного радионуклида <sup>79</sup>Se. В модельных растворах он присутствовал преимущественно в виде анионов Se(IV): HSeO<sub>3</sub><sup>-</sup> и SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Сквозная диффузия селена наблюдалась во всех сериях экспериментов с уплотненными образцами глинистых материалов. Характер диффузии селена в поровых растворах образцов барьерных материалов и милонита радикально отличался для разных типов модельных растворов. Для модельных растворов МПВИ (модельной подземной воды с имитаторами элементов РАО) во всех образцах диффузия проходила по типу 2 с временной задержкой (рис. 3, д), отражающей сорбционное взаимодействие селенит-иона с образцом. Максимальный наклон кривых выхода наблюдался для материалов КБ и ТБ, минимальный — для ТЗ, КВ и ХБ. Разница между максимальным и минимальным наклоном составляла 2.5 раза. Для модельных растворов МВ (модельный выщелат ФС) диффузия проходила по типу 4 (рис. 3, е). Максимальный наклон кривых выхода наблюдался для материалов ХБ и КБ, минимальный — для ТЗ. Разница между максимальным и минимальным наклоном составляла 6 раз.

Для большинства экспериментов значения эффективных коэффициентов диффузии селена находились в диапазоне  $(0.46\text{--}1.16) \times 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с (табл. 3). Только для материала ТЗ, который обладал максимальной плотностью скелета 1.95 г/см<sup>3</sup>, при

диффузии из модельного выщелата ФС значение  $D_e^{\text{Se}}$  составило  $0.10 \times 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с. Таким образом, селен имел промежуточные значения эффективных коэффициентов диффузии в поровых растворах глинистых образцов между цезием и ураном. Те же соотношения наблюдались для коэффициентов сорбционного распределения селена на изученных образцах. Причем так же, как для цезия и урана, значения  $K_d^{\text{Se}}$  выше для модельных растворов МПВИ (17–32 см<sup>3</sup>/г), чем для растворов МВ (0.8–4 см<sup>3</sup>/г).

Результаты экспериментов по диффузии брома, молибдена и фосфора представлены в табл. 3 и на рис. 4 и 5 в виде стационарных участков кривых выхода имитаторов элементов РАО через уплотненные образцы разных материалов при диффузии из модельных растворов. На рис. 4 также показаны результаты опытов по диффузии трития (НТО), полученные ранее [4]. Диффузия брома проходила во всех случаях по типу 3, молибдена — по типу 1 (кроме эксперимента с КВ-6 — тип 2), фосфора — по типу 3 из раствора МПВИ и типу 4 из растворов МВ. В отличие от примера на рис. 2, г, точки, отражающие сорбционную задержку и этап нестационарной диффузии, на рис. 3–5 не показаны с целью не перегружать эти рисунки. Поэтому участки кривых выхода элементов при диффузии по типу 4 и 3 на рис. 3–5 выглядят одинаково. Типизация кривых диффузионного выхода в этих случаях основана на не отображенных на рисунках данных об этапах, предшествующих стационарной диффузии. Указанные типы диффузии для брома, молибдена и фосфора означают, что молибден в поровых растворах глинистых материалов (кроме КВ) находился в форме химически инертной несорбирующейся частицы, бром во всех экспериментах и фосфор при диффузии из раствора МПВИ — в форме несорбирующихся частиц, но взаимодействующих с другими компонентами поровых растворов, а при диффузии из раствора МВ частицы фосфора были химически активны в поровом растворе и сорбировались на поверхности твердых фаз.

Эффективные коэффициенты диффузии брома лежат в диапазоне  $(0.48\text{--}3.09) \times 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с (максимальные значения — для диффузии из раствора МПВИ, минимальные — МВ). Для молибдена диапазон вариации составил  $D_e^{\text{Mo}} = (0.42\text{--}1.14) \times 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с, для фосфора —  $D_e^{\text{P}} = (0.14\text{--}0.85) \times 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с (табл. 3). Коэффициенты сорбционного распределения для брома, молибдена и фосфора равны нулю, кроме эксперимента КВ-6 в модельном растворе МПВИ для молибдена —  $K_d^{\text{Mo}} = 5$  см<sup>3</sup>/г и эксперимента ТЗ-7 в модельном растворе МВ для фосфора —  $K_d^{\text{P}} = 7$  см<sup>3</sup>/г. Два исключения (для молибдена и фосфора) пока следует рассматривать как предварительные результаты, требующие в дальнейшем подтверждения.

При диффузии из модельных растворов МПВИ (модельная подземная вода) в поровом растворе

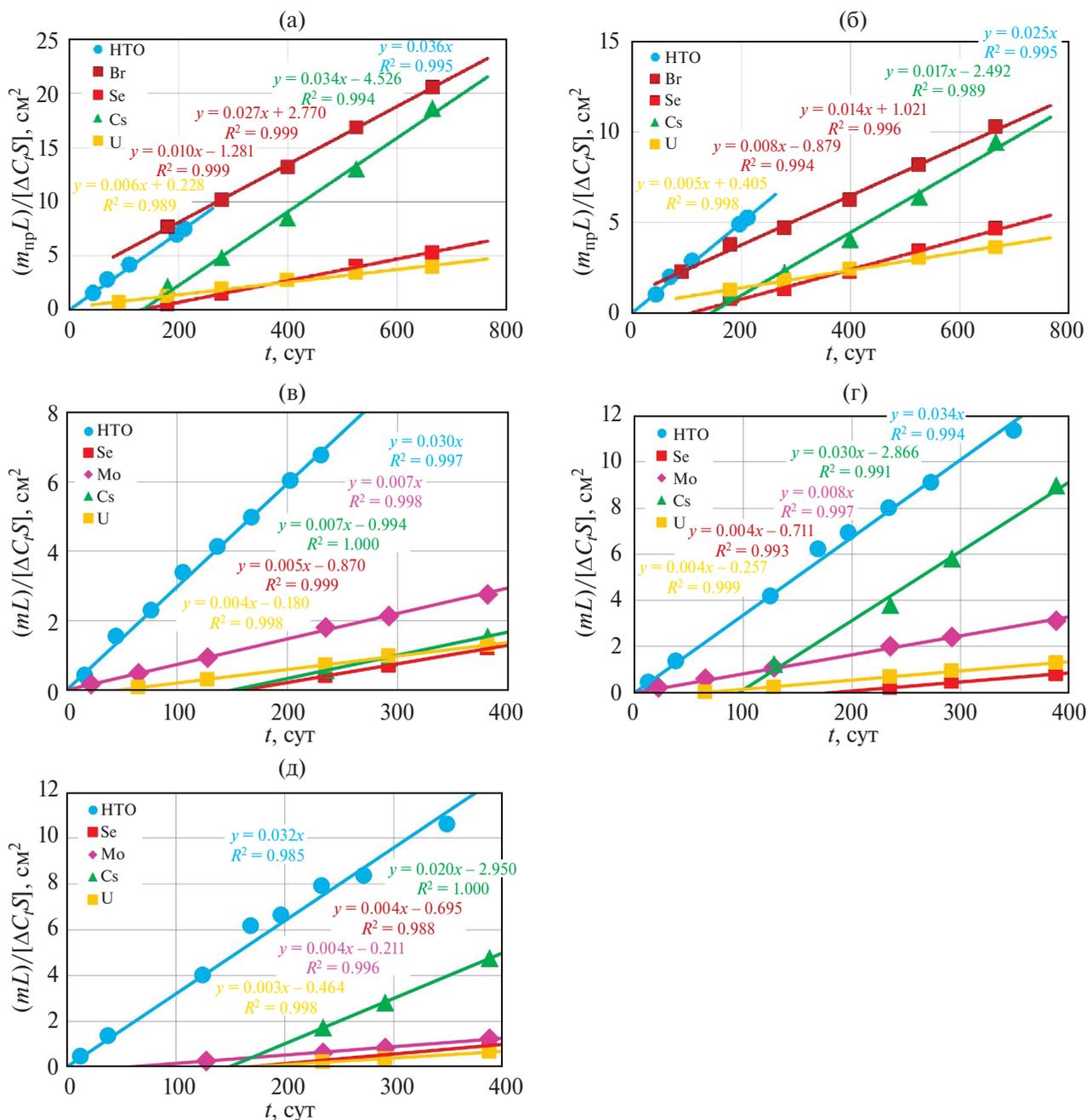


Рис. 4. Стационарные участки кривых выхода трития (НТО) по данным работы [4] и имитаторов элементов РАО через уплотненные образцы глинистых материалов при диффузии из модельной подземной воды (МПВИ): (а) – КБ, (б) – ТБ, (в) – ТЗ, (г) – ХБ, (д) – КВ.

изученных материалов эффективные коэффициенты диффузии элементов убывают в ряду  $\text{НТО} > \text{Cs} > \text{Br} > \text{Mo} > \text{Se} > \text{U}$  (рис. 4). Максимальная разница с учетом трития составляет до 10 раз. При диффузии из модельного выщелата ФС (МВ) для барьерных материалов характерна другая последовательность:  $\text{Cs} > \text{Mo} = \text{Br} > \text{Se} > \text{P} = \text{U}$ , а для милонита –  $\text{Mo} = \text{P} > \text{Cs} > \text{Se} > \text{U}$ . Разница между максимальным и минимальным значением  $D_e$  из растворов МВ составляет от 6 до 60 раз.

Таким образом, полученные экспериментальные данные показали, что диффузия элементов РАО в поровом растворе уплотненных глинистых материалов из разных по солево-составу модельных растворов происходит по-разному как в отношении значений эффективных коэффициентов диффузии элементов, так и в отношении проявления сопряженных с диффузией процессов сорбции на глинистых материалах и осаждения в поровом растворе образцов.

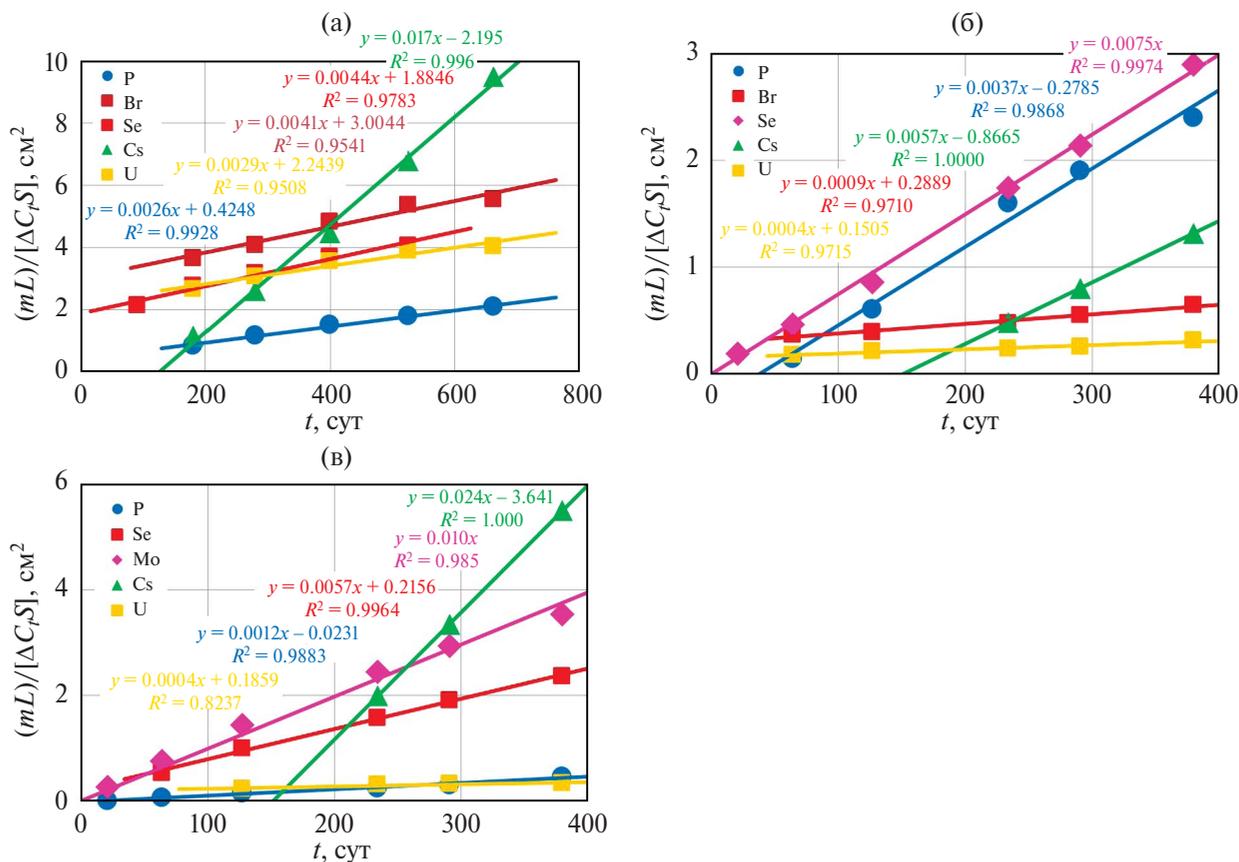


Рис. 5. Стационарные участки кривых выхода имитаторов элементов РАО через уплотненные образцы глинистых материалов при диффузии из модельных выщелатов фосфатного стекла (МВ): (а) – КБ, (б) – ТЗ, (в) – ХБ.

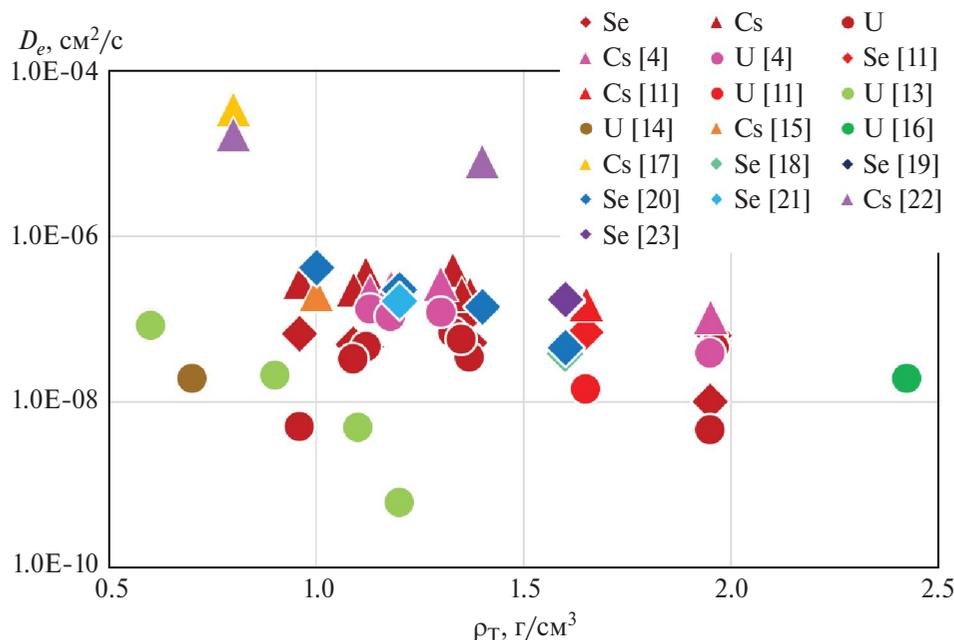
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 6 показаны результаты экспериментов по определению эффективных коэффициентов поровой диффузии селена, цезия и урана методом сквозной диффузии из малосолевых растворов (до 1 г/л) в зависимости от плотности скелета для различных глинистых материалов, включая результаты, представленные в табл. 3 и в работе [4] по диффузии элементов в поровом растворе уплотненных российских глинистых материалов, пригодных для создания защитных барьеров на объектах консервации и захоронения РАО.

Экспериментальные данные по отечественным материалам попадают в диапазон варьирования эффективных коэффициентов диффузии элементов в поровых растворах глинистых материалов, который за исключением отдельных результатов, сильно отклоняющихся от общей массы, составляет около двух десятичных порядков. Такой значительный диапазон варьирования главной миграционной характеристики радионуклидов в материалах защитных барьеров обусловлен не только неопределенностями экспериментов и различием в методиках и оборудовании, но и тем, что на значения  $D_e$  влияют и другие факторы, кроме плотности скелета материалов.

При анализе экспериментальных данных по эффективным коэффициентам диффузии радионуклидов в поровом растворе уплотненных глинистых материалов [4] была предложена характеристика диффузионной системы, названная общим фактором диффузии  $F_D$ , суммирующим эффект частных факторов: пористости образца ( $\epsilon$ ), содержания смектита ( $C_{см}$ ) и концентрации радионуклида (элемента) в поровом растворе ( $C_{пор}$ , мг/л). Пористость может быть рассчитана исходя из плотности скелета материала. Содержание смектита в материале определяется как массовая доля смектитовых минералов (табл. 3). В качестве фактора влияния состава раствора была выбрана средняя за время стационарной диффузии концентрация радионуклида в поровом растворе со стороны источника ( $C_{пор}$ , табл. 3).

Принципы учета всех частных факторов диффузии для расчета общего фактора диффузии описаны в работе [4]. Уравнения для расчета общего фактора диффузии в рассматриваемых ниже диффузионных системах приведены на рис. 7 под диаграммами зависимостей эффективных коэффициентов диффузии элементов от этой характеристики. Для расчета значений  $F_D$  и построения этих диаграмм были использованы экспериментальные данные из табл. 3 и работы [4]. С левой стороны приведены зависимости



**Рис. 6.** Экспериментальные данные по зависимости эффективных коэффициентов диффузии селена, цезия и урана от плотности скелета глинистых материалов: эта работа и [4] – разные глины (табл. 3); [11] – бентонит FEBEX (Испания): 93% Са-сметита; [13, 14, 21] – бентонит МХ-80 (США): 88.6% Na-сметита; [15] – Kunipia-F: обогащенный 95% Na-монтмориллонит из бентонита Kunigel-V1 (Япония); [16] – глины Opalinus Clay (Швейцария); [17] – Kunipia-P: обогащенный 99.9% Na-монтмориллонит из бентонита Kunigel-V1 (Япония); [18, 19, 20, 23] – бентонит GMZ (Китай): 75.4% Na-Са-монтмориллонита; [22] – Са-монтмориллонит (95%), полученный из Kunipia-F.

$D_e$  (см<sup>2</sup>/с) от  $F_D$  для диффузии из растворов МПВИ (модельная подземная вода), справа – МВ (модельный выщелат ФС).

$$F_D^{Cs} = \varepsilon (1 - 0.1C_{cm}) + 0.5C_{пор}^{Cs}$$

$$F_D^{Cs} = 1.5\varepsilon (1 - 0.1C_{cm}) - 0.5C_{пор}^{Cs}$$

$$F_D^U = 2\varepsilon (1 - 0.7C_{cm}) - 0.33C_{пор}^U$$

$$F_D^U = \varepsilon (1 - 0.3C_{cm}) + 3C_{пор}^U$$

$$F_D^{Se} = \varepsilon (1 - 0.7C_{cm}) + 0.5C_{пор}^{Se}$$

$$F_D^{Se} = \varepsilon (1 - 0.2C_{cm}) + 0.5C_{пор}^{Se}$$

Зависимости  $D_e^{Cs}$  от  $F_D^{Cs}$  для диффузии из обоих модельных растворов и уравнения для расчета  $F_D^{Cs}$  по частным факторам диффузии однотипны (рис. 7, а, б). Различия наблюдаются только в знаке учета концентрации цезия в поровом растворе, но вклад этого фактора в величину  $F_D^{Cs}$  очень небольшой. Решающее значение имеет предположение о том, что доля смектита в обоих случаях одинаково незначительно влияет на изменение эффективного коэффициента диффузии цезия. Если данные по обоим модельным растворам объединить ( $n = 12$ ), то общий

фактор диффузии для цезия и зависимость от него эффективного коэффициента диффузии могут быть описаны уравнениями:

$$F_D^{Cs} = 1.5\varepsilon(1 - 0.1C_{cm}) - 0.2C_{пор}^{Cs},$$

$$D_e^{Cs} = 3.80 \times 10^{-7} (F_D^{Cs})^{1.67} (R^2 = 0.79).$$

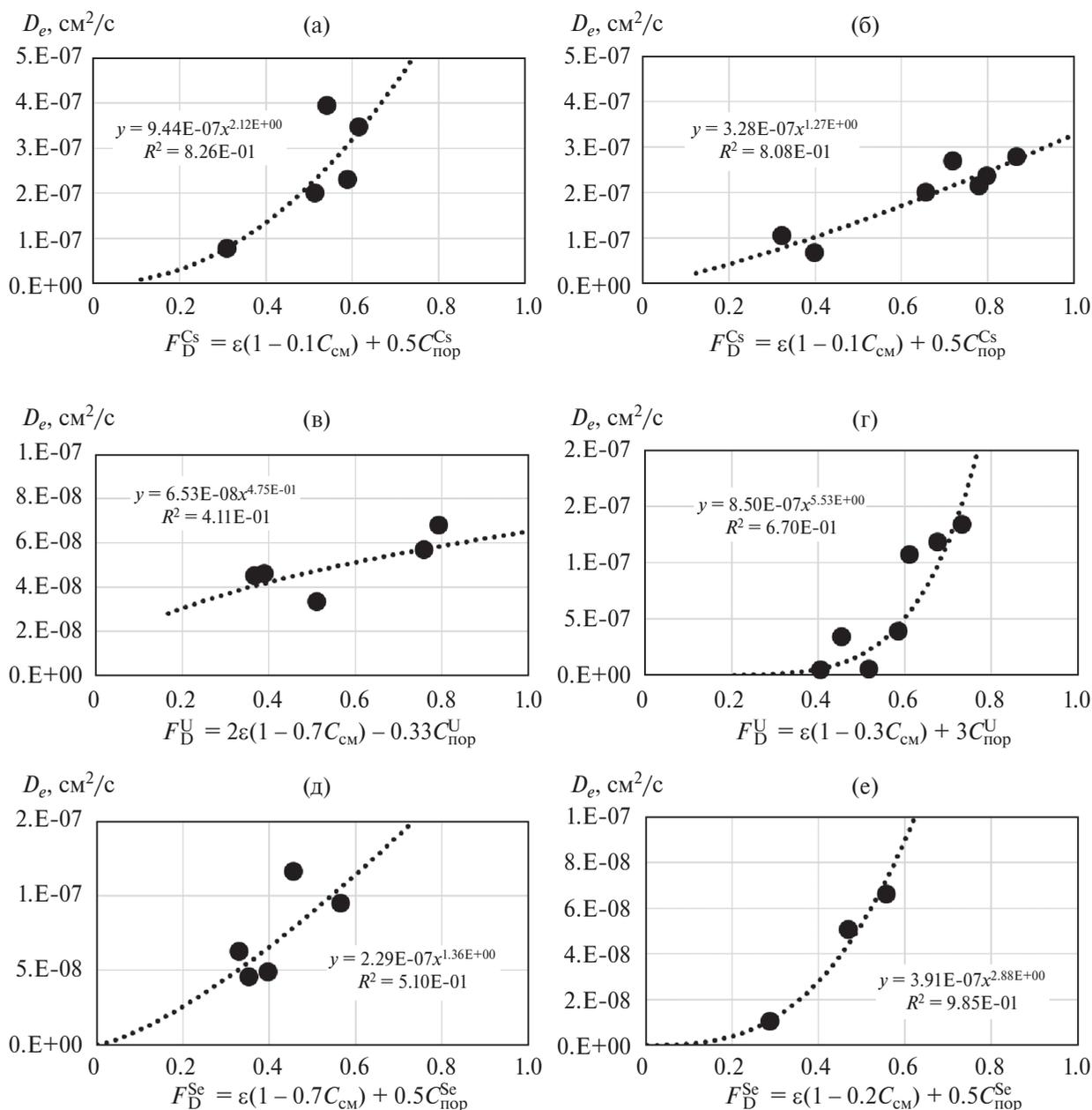
В отличие от цезия диффузия урана чрезвычайно чувствительна к солевому составу раствора. В разных модельных средах на общий фактор диффузии разное воздействие оказывают как содержание смектита в глинистом материале, так и концентрация урана в поровом растворе. Первый частный фактор диффузии имеет определяющее значение в модельном растворе МПВИ (рис. 7, в), второй – в модельном растворе МВ (рис. 7, г). Зависимости  $D_e^U$  от общего фактора диффузии также имеют совершенно разный вид для разных растворов: для модельной подземной воды (МПВИ) –

$$D_e^U = 6.53 \times 10^{-8} (F_D^U)^{0.48} (R^2 = 0.41),$$

для модельного выщелата (МВ) –

$$D_e^U = 8.50 \times 10^{-7} (F_D^U)^{5.53} (R^2 = 0.67).$$

При диффузии селена в разных солевых системах решающую роль играет степень влияния содержания



**Рис. 7.** Зависимости эффективного коэффициента поровой диффузии цезия, урана и селена из модельных растворов МПВИ и МВ от общего фактора диффузии для уплотненных глинистых материалов: (а) – Cs/МПВИ, (б) – Cs/МВ, (в) – U/МПВИ, (г) – U/МВ, (д) – Se/МПВИ, (е) – Se/МВ.

сметита в глинистом материале ( $C_{cm}$ ). В модельной подземной воде этот фактор очень весом и во многом определяет общий фактор диффузии (рис. 7, д), в модельном выщелате влияние содержания смектита невелико и общий фактор диффузии определяется в основном пористостью материала (рис. 7, в). Концентрация селена в поровом растворе ( $C_{пор}^{Se}$ ) в обоих случаях влияет на  $F_D^{Se}$  одинаково. Общий вид зависимостей эффективного коэффициента диффузии селена в поровых растворах глинистых материалов подобен для обоих составов модельных растворов. Однако с учетом разницы в расчете значений

$F_D^{Se}$  эти зависимости могут быть корректно описаны модельными уравнениями только по отдельности: для модельной подземной воды (МПВИ) –

$$D_e^{Se} = 2.29 \times 10^{-7} (F_D^{Se})^{1.36} (R^2 = 0.51),$$

для модельного выщелата (МВ) –

$$D_e^{Se} = 3.91 \times 10^{-7} (F_D^{Se})^{2.88} (R^2 = 0.99).$$

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что смена солевого состава модельного раствора не изменила диффузию цезия, но оказала

значительное влияние на диффузию урана и селена в поровом растворе уплотненных глинистых материалов. Это может объясняться по крайней мере двумя причинами, которые обе связаны с формой нахождения элементов в поровом растворе.

Первой причиной может быть изменение степени набухания смектитовых минералов (монтмориллонита) при взаимодействии с растворами разного соледержания. В растворах модельного выщелата с более высокой концентрацией солей, содержащих фосфатные анионы, набухание выражено в меньшей степени, чем в менее соленых растворах модельной подземной воды (табл. 1). Набухание смектитовых пакетов глинистых минералов изменяет структуру пористости и водонасыщенности материалов, уменьшая межзерновую составляющую и увеличивая водонасыщенное межслоевое пространство смектитовых минералов [24]. Однако на диффузию относительно небольшого катиона  $Cs^+$  это не оказывает сильного влияния, так как оба уровня водонасыщенной пористости доступны для его диффузионного переноса.

Крупные сложные анионы уранила, например  $(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$  и  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ , и селенита, например  $HSeO_3^-$  и  $SeO_3^{2-}$ , более заметно реагируют на изменение поровой структуры. Кроме того, при значении pH раствора около 8 происходит инверсия в преобладании частиц в растворах для обоих приведенных пар анионов [2, 18]. Значения pH модельных растворов находились в интервале pH 8–9 (табл. 1). В этом же диапазоне находились значения pH при выщелачивании ФС модельной подземной водой в присутствии бентонита БХ при комнатной температуре [10], а в поровом растворе щелочных или модифицированных содой бентонитов значения pH могут быть еще выше. То есть формы нахождения элементов в растворах очень чувствительны к диапазону значений pH как в диффузионных экспериментах, так и в условиях реальных барьеров, а разные частицы водного раствора для одного элемента обладают разными значениями эффективных коэффициентов диффузии. Это является второй причиной влияния состава раствора на поровую диффузию урана и селена в уплотненных глинистых материалах. В совокупности с первой причиной (структурной) может возникать синергетический эффект.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные при комнатной температуре эксперименты по сквозной диффузии имитаторов элементов РАО позволили изучить перенос Р, Se, Вг, Мо, Cs и U в уплотненных образцах глинистых материалов различного минерального состава при поровой диффузии из модельных растворов: подземной воды и выщелата фосфатной матрицы с суммарным содержанием солей до 500 мг/л. По результатам экспериментов были определены эффективные

коэффициенты диффузии и коэффициенты сорбционного распределения Р, Se, Вг, Мо, Cs и U в барьерных материалах.

Для численного описания эффективных коэффициентов диффузии селена, цезия и урана была использована предложенная ранее характеристика диффузионной системы – общий фактор диффузии  $F_D$ , суммирующий эффект частных факторов: пористости образца, содержания смектита и концентрации радионуклида (элемента) в поровом растворе. Проведенный анализ показал, что общий фактор диффузии и зависимость от него эффективных коэффициентов диффузии в поровом растворе уплотненных глинистых материалов для цезия одинаковы для обоих модельных растворов: подземной воды и выщелата ФС, в то время как для селена и урана диффузионные характеристики для разных по солевому составу растворов существенно различаются, что требует их отдельного модельного описания для разных диффузионных систем.

Незначительное для цезия и определяющее для селена и урана влияние состава раствора на диффузию объяснено разной реакцией частиц этих элементов в растворе на изменение структуры пористости в результате набухания смектитовых минералов и различием коэффициентов диффузии разных частиц селена и урана, форма которых чувствительна к составу и значениям pH порового раствора.

Эмпирические решения для численного прогноза диффузионных свойств элементов в поровых растворах барьерных глинистых материалов могут быть использованы для расчетов миграции радионуклидов в конкретных физико-химических условиях и оценки безопасности защитных инженерных барьеров объектов захоронения и консервации РАО.

## ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

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

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sellin P., Leupin O.X.* // Clays Clay Miner. 2013. Vol. 61. N 6. P. 477.
2. *Wang C., Myshkin V.F., Khan V.A., Panamareva A.N.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2022. Vol. 331. P. 3401.
3. *Мартынов К.В., Захарова Е.В.* // Тр. Всерос. ежегод. семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (Москва, 2022) / Отв. ред. О.А. Луканин. М: ГЕОХИ РАН, 2022. С 379.

4. Мартынов К.В., Коневник Ю.В., Захарова Е.В. // Радиохимия. 2023. Т. 65. № 4. С. 364.
5. Ильина О.А., Крупская В.В., Винокуров С.Е., Калмыков С.Н. // Радиоактивные отходы. 2019. № 4(9). С. 71.
6. Абрамов А.А., Большой Л.А., Дорофеев А.Н., Игин И.М., Казаков К.С., Красильников В.Я., Линге И.И., Трохов Н.Н., Уткин С.С. // Радиоактивные отходы. 2020. № 1 (10). С. 9.
7. Вашман А.А., Демин А.В., Крылова Н.В., Кушников В.В., Матюнин Ю.И., Полуэктов П.П., Поляков А.С., Тетерин Э.Г. Фосфатные стекла с радиоактивными отходами / Под ред. А.А. Вашмана, А.С. Полякова. М.: ЦНИИАтоминформ, 1997. 172 с.
8. Кочкин Б.Т., Мальковский В. И., Юдинцев С.В. Научные основы оценки безопасности геологической изоляции долгоживущих радиоактивных отходов (Енисейский проект). М.: ИГЕМ РАН, 2017. 384 с.
9. Мартынов К.В., Захарова Е.В., Кулюхин С.А. // Радиоактивные отходы. 2022. № 2 (19). С. 68.
10. Мартынов К.В., Захарова Е.В. // Радиоактивные отходы. 2023. № 2 (23). С. 63.
11. Garcia-Gutierrez M., Cormenzana J.L., Missana T., Mingarro M., Molinero J. // J. Iber. Geol. 2006. Vol. 32. N 1. P. 37.
12. Martynov K.V., Konstantinova L.I., Konevnik Yu.V., Proshin I.M., Zakharova E.V. // Exp. Geosci. 2014. Vol. 20. N 1. P. 94.
13. Muurinen A., Penttilä-Hiltunen P., Uusheimo K. // MRS Online Proc. Library. 1988. Vol. 127. P. 743.
14. Muurinen A., Ollila K., Lehikoinen J. // MRS Online Proc. Library. 1992. Vol. 294. P. 409.
15. Kozaki T., Sato Y., Nakajima M., Kato H., Sato S., Ohashi H. // J. Nucl. Mater. 1999. Vol. 270. P. 265.
16. Joseph C., Van Loon L.R., Jakob A., Steudtner R., Schmeide K., Sachs S., Bernhard G. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2013. Vol. 109. P. 74.
17. Tachi Y., Yotsuji K. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2014. Vol. 132. P. 75.
18. Wang Z., Wang H., Li O., Xu M., Guo Y., Li J., Wu T. // Appl. Geochem. 2016. Vol. 73. P. 1.
19. Wu T., Wang Z., Wang H., Zhang Z., Van Loon L.R. // Appl. Clay Sci. 2017. Vol. 141. P. 104.
20. Wang Z., Wu T., Ren P., Hua R., Wu H., Xu M., Tong Y. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2019. Vol. 322. P. 801.
21. Kong J., Lee C.-P., Sun Y., Hua R., Liu W., Wang Z., Li Y., Wang Y. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2021. Vol. 328. P. 717.
22. Fukatsu Y., Yotsuji K., Ohkubo T., Tachi Y. // Appl. Clay Sci. 2021. Vol. 211. Art. 106176.
23. Wu T., Geng Z., Feng Z., Pan G., Shen Q. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2022. Vol. 331. N 4. P. 2311.
24. Zhu C.-M., Ye W.-M., Chen Y.-G., Chen B., Cui Y.-J. // Eng. Geol. 2013. Vol. 166. P. 74–80.

## DIFFUSION OF RADIOACTIVE WASTE ELEMENTS FROM UNDERGROUND WATER AND LEACHATES OF PHOSPHATE WASTE FORMS IN PORE SOLUTION OF CLAY MATERIALS

**K. V. Martynov\*, E. V. Zakharova**

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 31, korp. 4, Moscow, 119071 Russia  
\*e-mail: mark0s@mail.ru*

Received June 5, 2023; revised February 6, 2024; accepted February 13, 2024

Using through diffusion method at room temperature, migration of RW element simulators (P, Se, Br, Mo, Cs, U) in compacted samples of clay materials of various mineral compositions was studied during porous diffusion from model solutions: underground water and leachates of phosphate waste forms having a total salt content of up to 500 mg/L. Based on the results of experiments, effective diffusion coefficients and sorption distribution coefficients of elements in barrier materials were determined. Numerical models are proposed to describe diffusion transfer of selenium, cesium and uranium depending on porosity, mineral composition of materials, and concentration of elements in pore solution. Patterns of diffusion of elements from solutions of different salt composition were revealed.

Keywords: radioactive waste, phosphate waste form, groundwater, radionuclides, leaching, protective barrier, clay material, smectite, pore solution, diffusion, retention mechanisms, sorption, precipitation.