

УДК539.183.3:546.718

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

© 2024 г. К. И. Маслаков^{а, б}, А. Ю. Тетерин^{б, *}, А. В. Сафонов^а, А. В. Макаров^а, Г. Д. Артемьев^а, Ю. А. Тетерин^{а, б}, С. В. Дворяк^а

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

^бНИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

^аИнститут 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 пирротин/пиритом $\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$ (I) и стибнитом Sb_2S_3 (II) из дистиллированной воды в аэробных условиях. Коэффициенты распределения составляли 185 и 223 см³/г соответственно. Методом РФЭС изучено химическое состояние ^{99}Tc на геологических образцах и установлено, что на поверхности стибнита присутствует Tc(IV), а на поверхности пирротина/пирита, кроме Tc(IV), обнаружена примесь (13%) 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 Sb_2S_3 , метод РФЭС.

DOI: 10.31857/S0033831124020039

ВВЕДЕНИЕ

Изотоп технеция ^{99}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 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 (Sb_2S_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 S^0 , в отличие от предложенных ранее сульфидных форм Tc(VII) в виде Tc_2S_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/пирит	Пирротин 4М Fe ₇ S ₈	54
	Пирит	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 (KTcO₄) 4×10^{-6} моль/л, время контакта фаз составило 28 сут. К навескам исследуемых образцов массой 0.5 г приливали по 20 мл рабочего раствора, содержащего ⁹⁹Tc (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_d*) по формулам:

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

где *C₀* 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_nS_{n+1} + Tc) и II (стибнит Sb₂S₃ + Tc) были получены при контакте 10 мл водной фазы, содержащей пертехнетат калия с удельной активностью по Tc 5×10^5 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, впрыснутого 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_α (1486.6 эВ) монохроматизированным рентгеновским излучением в вакууме 5×10^{-7} Па при комнатной температуре и с низкоэнергетической пушкой для компенсации зарядки образца. Область анализа поверхности образцов составляла около 300 × 700 мкм². Разрешение спектрометра, измеренное как ширина на полувысоте линии Au 4f_{7/2}-электронов, равно 0.7 эВ. Энергии связи электронов приведены в шкале, в которой величина энергии связи Cls-электронов диффузионного масла на поверхности образцов равна *E_b*(Cls) = 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(Cls) = 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_i/n_j* — относительная концентрация изучаемых атомов, *I_i/I_j* — относительная интенсивность (площадь) линий электронов основных оболочек этих атомов, *σ_j/σ_i* — отношение сечений фотоэффекта

электронов i и j оболочек атомов. Для сечений фотоэффекта использовались значения σ (кбарн) [41]: 13.60 (C1s), 40.00 (O 1s), 86.90 (Tc 3p_{3/2}), 44.20 (Tc 3p_{1/2}), 87.30 (Tc 3d_{5/2}), 60.30 (Tc 3d_{3/2}), 13.20 (Tc 4p_{3/2}), 6.82 (Tc 4p_{1/2}), 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 α 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 2θ 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 SuperQPANalytical. При калибровке спектрометра использовали государственные стандартные образцы химического состава силикатных и карбонатных горных пород.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оценка сорбции технеция

Оценка сорбции пертехнетата пирротинном/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 см³/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 (Γ^b , эВ)

Образец	$N(\text{Tc}^{N+})$	Tc 3d _{5/2}	Tc 3p _{3/2}	Fe 2p _{3/2}	Sb 3d _{5/2}	S2p _{3/2}	O 1s
I	+4 [2.8] ^c +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 ₁ 18 sat ₂		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 _{мет.} ^b	0 [0.1]	254.6(1.0)	428.3(2.7)				
Tc(IV) ^г	+4 [2.8]	256.7					
TcO ₂ ^г	+4 [3.2]	257.0					
KTcO ₄ ^б	+7 [6.7]	259.7(1.8)	433.1(3.5)				
Na ₂ S ^д						162.0	
Na ₂ SO ₄ ^д						168.9	532.3
Sb ₂ S ₃ ^д					529.9		
Sb ₂ O ₃ ^д					530.7		

^aЭнергии связи [1, 42] приведены относительно $E_b(\text{C1s}) = 285.0$ эВ, насыщенных углеводородов.

^бВеличины Γ (эВ) приведены в круглых скобках.

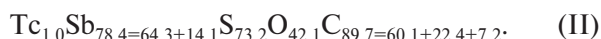
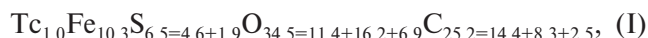
^вДанные [1].

^гСредняя величина для Tc(IV) 256.7 эВ [1] и 256.8 эВ [5].

^дДанные [43].

^еВеличины 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*_{5/2}) и 447.9(1.6) эВ (In *3d*_{3/2}). 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 $\text{Tc}4s^24p^64d^55s^2^6S_{3/4}$, то с учетом сечений фотоэффекта [41] можно найти, что вклад Tc *4d*⁵*5s*²-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 (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

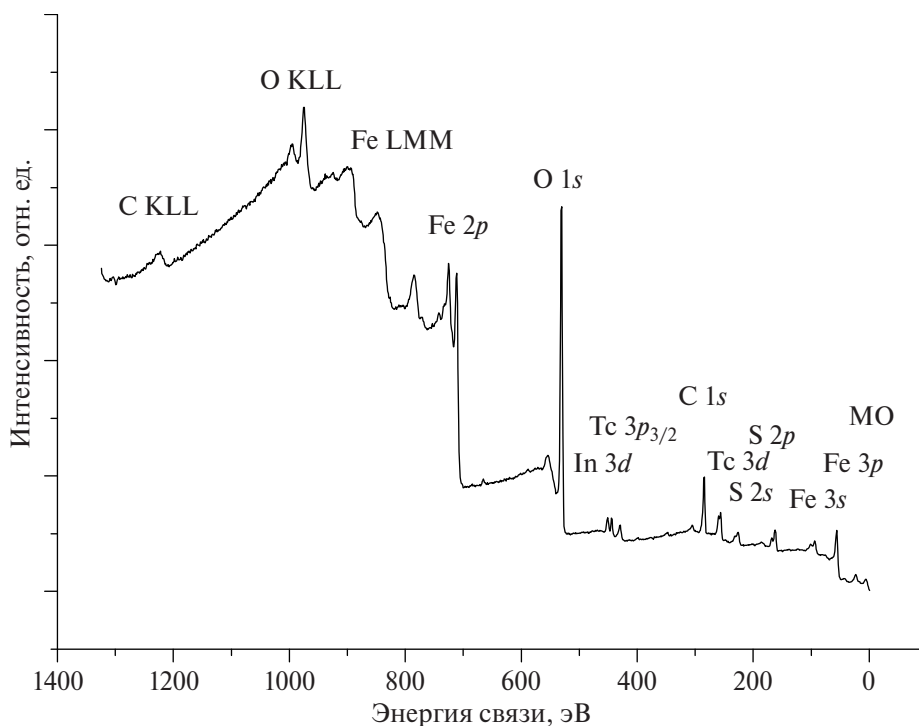


Рис. 1. Обзорный спектр РФЭС образца I.

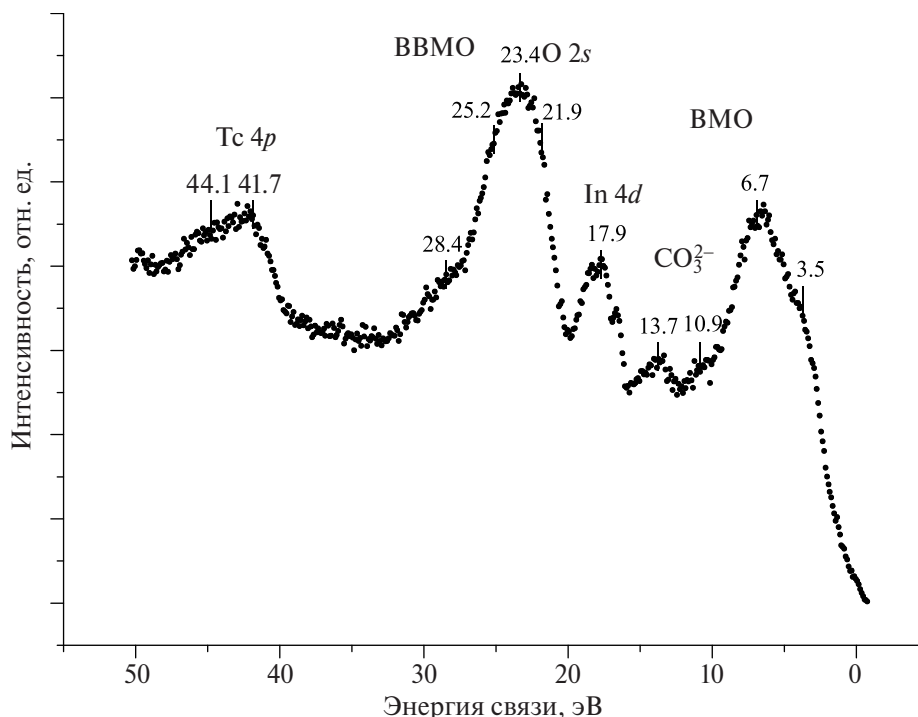


Рис. 2. Спектр РФЭС валентных электронов образца I.

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

Для образца II в этой области наблюдался сложный спектр, состоящий из наложившихся спин-дублетов Sb 4*d*_{5/2,3/2} при 33.3 и 34.6 эВ от Sb₂S₃ и 34.8 и 36.3 эВ от Sb₂O₃.

Спектры остовных электронов. Спектры C 1*s*-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 1*s*-электронов образца I имел сложный характер. Уширенная линия O 1*s*-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]:

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

Так, средние длины связи $R_{\text{Э-О}}$ (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 $R_{\text{Tc-О}} = 0.1714$ нм для Tc₂O₇ [45]. Это соответствует энергии связи кислорода в Tc₂O₇, равной 532.6 эВ. Можно предположить, что средняя длина связи в Tc₂O₇ сравнима с соответствующей величиной для KTCO₄.

Средняя длина связи $R_{\text{Tc-О}} = 0.1849$ нм для TcO₂ [46] соответствует энергии связи кислорода в TcO₂, равной 531.7 эВ.

Степень окисления технеция. Спектр Tc 3*d*-электронов образца I наблюдался в виде спин-дублета с $\Delta E_{\text{сл}}(\text{Tc } 3d) = 3.7$ эВ при $E_{\text{б}}(\text{Tc } 3d_{5/2}) = 256.7$ эВ с $\Gamma(\text{Tc } 3d_{5/2}) = 1.9$ эВ (рис. 3, табл. 2). Также наблюдался дублет с $\Delta E_{\text{сл}}(\text{Tc } 3p) = 19.7$ эВ для Tc 3*p*-электронов при $E_{\text{б}}(\text{Tc } 3p_{3/2}) = 430.2$ эВ (рис. 4, табл. 2). Компонента дублета Tc 3*p*_{1/2}-электронов накладывается на линию In 3*d*_{3/2}-электронов (рис. 1).

В приближении, что степень окисления технеция пропорциональна энергии связи $E_{\text{б}}$ Tc 3*d*_{5/2}-электронов, ранее [34] было получено уравнение (3):

$$N(\text{Tc}^{n+}) = 1.2888E_{\text{б}}(\text{Tc } 3d_{5/2}) - 328 \quad (R_{\text{ху}} = 0.99991), \quad (3)$$

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

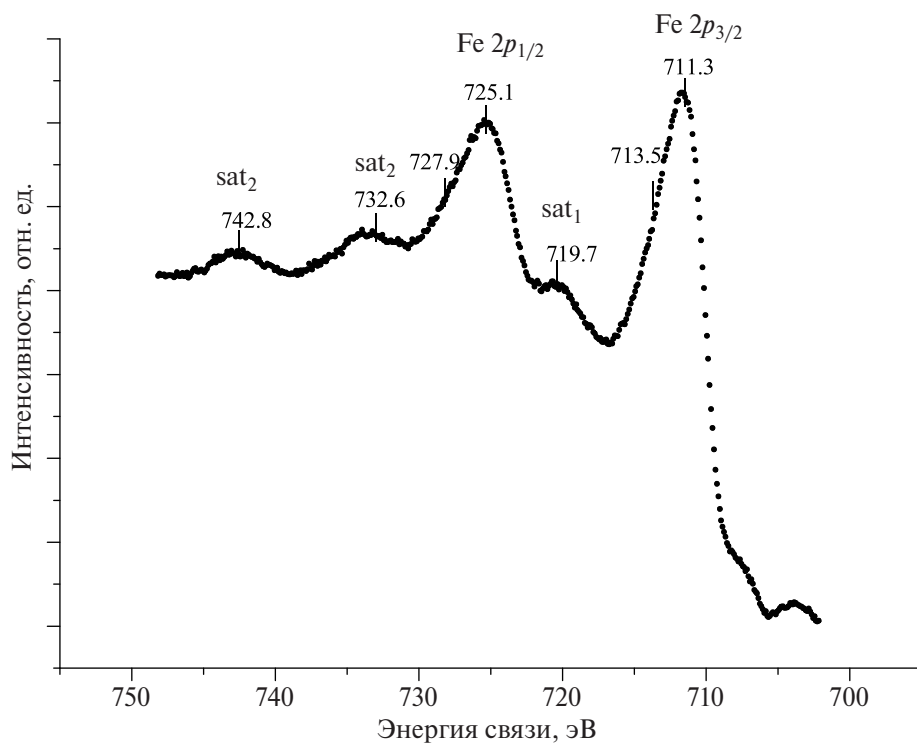


Рис. 3. Спектр РФЭС Тс 3d-электронов образца I

256.8 эВ [5], и для KTcO_4 [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

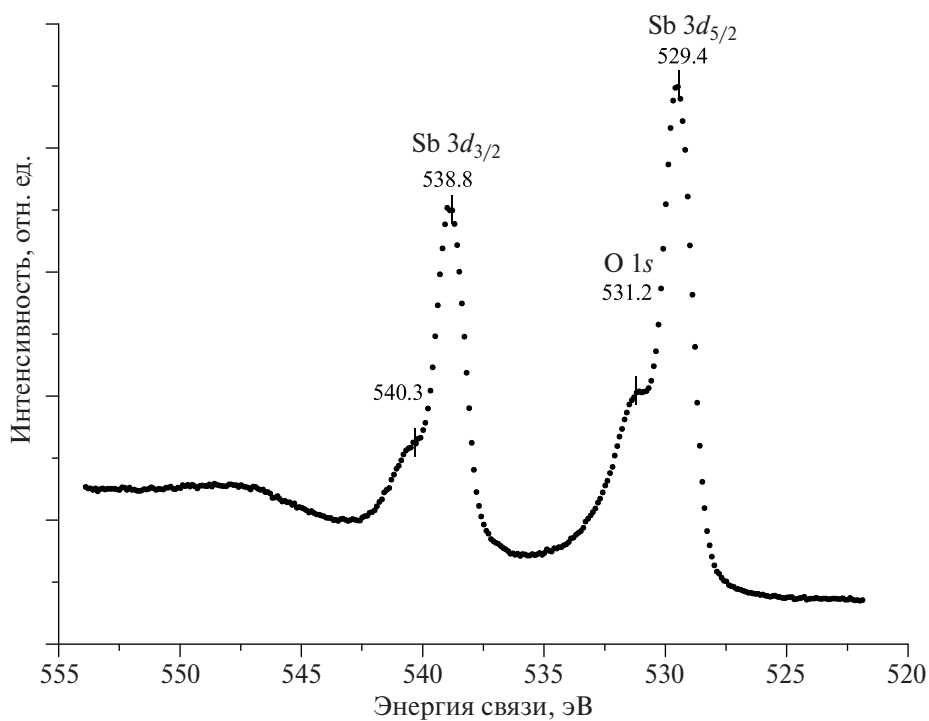


Рис. 4. Спектр РФЭС Тс 3p_{3/2}-электронов образца I.

технеция. Согласно работе [42], для Tc_2S_7 энергия связи $\text{Tc } 3d_{5/2}$ -электронов равна 254.7 эВ [23]. В работе [47] показано, что для 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 Fe(III) [48]. Параметры сложной структуры спектра $\text{Fe } 2p$ -электронов образца I и расстояния до shake-up спутников характерны для иона Fe^{3+} [49] (рис. 5). В случае Fe^{3+} shake-up спутники наблюдаются со стороны больших энергий связи от основных линий при ~8 эВ, а в спектре Fe^{2+} — при ~6 эВ [50–52].

В спектре парамагнитного Fe(II) shake-up спутники наблюдаются при 6 эВ, а в спектре диамагнитного Fe(II)S линии спин-дублета $\text{Fe } 2p$ -электронов очень узкие и нет сложной структуры, что говорит о невысоком содержании 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 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 $\Delta E_{\text{sl}}(\text{S } 2p) = 1.4$ 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 Sb_2S_3 , $E_b(\text{Sb } 3d_{5/2}) = 529.4$ эВ, а высокоэнергетический — к Sb_2O_3 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% Sb(III) и 27% Sb(V) .

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

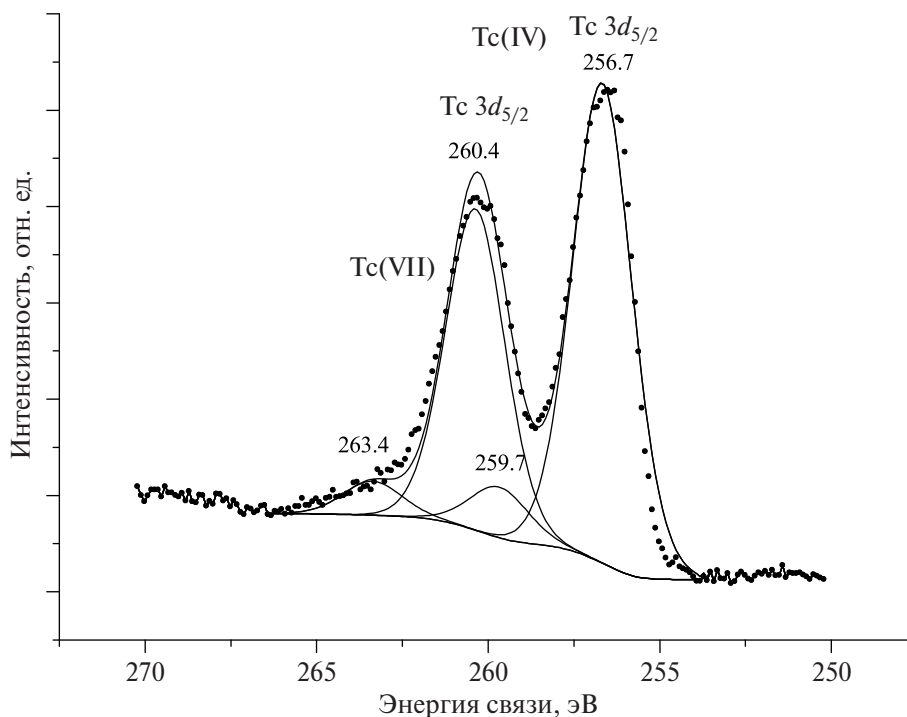


Рис. 5. Спектр РФЭС $\text{Fe } 2p$ -электронов образца I.

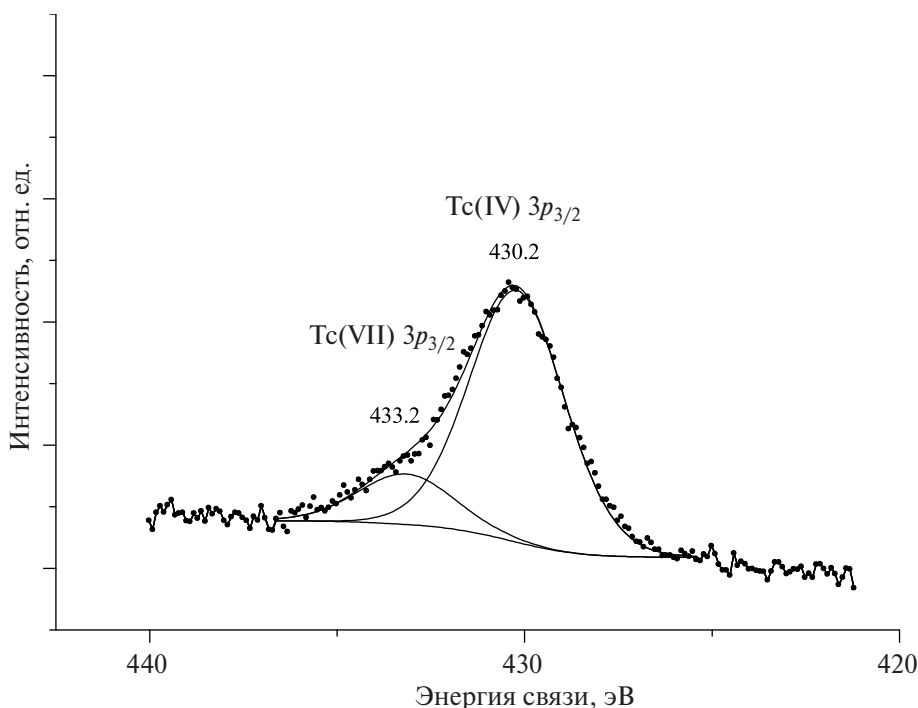


Рис. 6. Спектр РФЭС Sb 3d-электронов образца II (Tc/Sb₂S₃).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в окислительных условиях коэффициенты распределения технеция на поверхности геологических образцов пирротина/пирита и стибнита составляли 185 и 223 см³/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 Tc₂S₇. 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

- Chatterjee S., Hall G.B., Jonson I.E., Du Y., Walter E.D., Washton N.M., Levitskaia T.G. // *Inorg. Chem. Front.* 2018. Vol. 5. P. 2081.
<https://doi.org/10.1039/C8QI00219C>
- 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>
- Garcia-Leon M. // *J. Nucl. Radiochem. Sci.* 2005. Vol. 6. N3. P. 253–259.
https://doi.org/10.14494/jnrs2000.6.3_253
- Попова Н.Н., Тананаев И.Г., Ровный С.И., Мясоєдов Б.Ф. // *Успехи химии.* 2003. Т. 72, № 2. С. 115–137.
<https://doi.org/10.1070/RC2003v072n02ABEH000785>
- 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>
- Pegg I.L. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2015. Vol. 305. P. 287–292.
<https://doi.org/10.1007/s10967-014-3900-9>
- 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>
- Kamorny 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>
- Laverov N.P., Yudinsev S.V., Konovalov E.E., Mishchets T.O., Nikonov B.S., Omel'yanenko B.I. // *Dokl. Chem.* 2010. Vol. 431. P. 71–75.
<https://doi.org/10.1134/S0012500810030031>
- 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>
- 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>
- 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>
- 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.
- 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>
- 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>
- 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>
- 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>
- 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>
- 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>
- 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>
- 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>
- 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>
- 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>
- 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>
- 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., Peretrushin 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., Peretrushin V.F., Belyaeva L.I., Kuzina O.V. // *Technetium and Rhenium Chemistry and Nuclear Medicine 4* / Eds. M. Nicolini, G. Bandoli, U. Mazzi. SGEditoriali, 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. Rodríguez D.M., Mayordomo N., Scheinost A.C., Schild D., Brendler V., Müller K., Stumpf T. // *Environ. Sci. Technol.* Vol. 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., Laua 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}Tc ISOTOPE ABSORBED ON THE SURFACE OF PYRRHOTITE $\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$ AND STIBNITE Sb_2S_3

K. I. Maslakov^{a, b}, A. Yu. Teterin^{a, *}, A. V. Safonov^c, A. V. Makarov^c, G. D. Artemiev^c,
Yu. A. Teterin^{a, b}, S. V. Dvoriak^a

^aRadiochemistry Division, Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

^bNRC "Kurchatov Institute", Kurchatov sq. 1, Moscow, 123182 Russia

^cFrumkin 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 Sb_2S_3 (II) from distilled water was evaluated. The distribution coefficients were found to be 185 and 223 cm^3/g , respectively. The XPS study of the chemical state of ^{99}Tc absorbed on the surface of pyrrhotite and stibnite from aqueous solution of potassium pertechnetate (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 Sb_2S_3 , XPS.