

ISSN 0033-8311

Том 65, Номер 5

Сентябрь - Октябрь 2023



РАДИОХИМИЯ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 65, номер 5, 2023

- Моделирование термического разложения азотнокислого раствора ацетогидроксамовой кислоты в процессе переработки ОЯТ
В. В. Калистратова, А. В. Смирнов, Е. В. Белова 403
- Экстракция актинидов и лантанидов из азотнокислых растворов диоксидами дифосфинов в присутствии ионной жидкости
*А. Н. Туранов, В. К. Карандашев,
О. И. Артюшин, В. К. Брель* 410
- Влияние типа разбавителя на экстракционную способность N,N,N',N'-тетрабутилдигликольамида по отношению к Eu(III), Am(III) и Cm(III)
В. Э. Шаров, Г. В. Костикова 418
- Сравнение сорбционных характеристик твердых экстрагентов на основе тетраоктилдигликольамида по отношению к лютецию и иттербию
Н. А. Семенова, Л. В. Красников, А. А. Лумпов, Н. В. Сапожникова, О. Л. Жукова 427
- Наночистка жидких радиоактивных отходов
В. О. Каптак, В. В. Милютин 434
- Анализ режимов работы противоточной колонны химического изотопного обмена водорода с водой с независимыми потоками воды и водорода
М. Б. Розенкевич 440
- Влияние примесей стронция и кальция на производительность медицинского генератора $^{82}\text{Sr}/^{82}\text{Rb}$
В. М. Чудаков, С. В. Шатик, Б. Л. Жуйков 447
- Оптимизация синтеза и очистки 6-[^{18}F]фторпипероналя – синтона для получения ПЭТ радиотрейсеров на основе сложных молекул
*Д. Д. Ваулина, В. В. Орловская, О. С. Федорова,
О. Ф. Кузнецова, Р. Н. Красикова* 458
- Миграция и профиль ^{137}Cs в донных отложениях глубоких и проточных озер северо-запада России
Н. А. Бакунов, Д. Ю. Большианов, А. О. Аксенов 466
- Формы нахождения плутония и некоторых химических элементов в донных отложениях моря Лаптевых и Карского моря
*Т. А. Горяченкова, И. Е. Казинская, А. В. Травкина,
Д. П. Стародымова, А. П. Новиков* 474
- Современная радиозоологическая обстановка на технологической площадке мирного подземного ядерного взрыва «Кристалл» и радионуклиды в поверхностных водах прилегающей территории (западная Якутия)
С. Ю. Артамонова, Л. Г. Бондарева, М. С. Мельгунов, Г. В. Симонова 482
-



Владимир Федорович Перетрухин
(25.08.1940–08.09.2023)

8 сентября 2023 г. ушел из жизни Владимир Фёдорович Перетрухин – доктор химических наук, заслуженный деятель науки РФ, один из старейших сотрудников Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН. Владимир Фёдорович окончил химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова в 1961 г. и сразу был направлен на работу для создания химического техникума в Конакри, Гвинея. По окончании заграничной командировки в 1963 г. он переведён в лабораторию радиохимии ИФХ АН СССР. Под руководством д.х.н. А.Д. Гельман он защитил в 1968 г. кандидатскую диссертацию на тему «Электролитическое получение и устойчивость низших валентных форм урана в водных растворах». Докторскую диссертацию «Электрохимические и ядерно-химические реакции трансурановых элементов в растворах при высоких окислительных и восстановительных потенциалах» В.Ф. Перетрухин защитил в 1981 г. Основная область его научных интересов – исследование окислительно-восстановительных реакций актинидов. В.Ф. Перетрухин открыл шестивалентное состояние кюрия, образующееся при бета-распаде америция. Он участвовал в программе получения ^{238}Pu для космических исследований. Ряд работ В.Ф. Перетрухина посвящен химии актинидов, ядерной трансмутации, радиоэкологии. В.Ф. Перетрухин широко поддерживал традиционные для ИФХЭ РАН исследования химии технеция и совместно с А.Ю. Цивадзе и К.Э. Германом открыл класс пероксидов технеция, новые металлоподобные фазы и другие интересные классы соединений технеция. Одним из первых он начал комплексно изучать возможность использования электрохимических методов в радиохимии. Им разработаны новые эффективные методики электрохимического синтеза или растворения сплавов радиоактивных элементов (сплавов Tc–Ru, сплавов Pu, Np, Am и др.), получены важные данные по коррозии U и его сплавов с Zr. В дополнение к научному таланту В.Ф. Перетрухин обладал ярко выраженными организаторскими способностями ученого-международника. В 1985 г. он командирован в ливийский ИЦ «Тажура», где руководил Радиохимическим отделом. В.Ф. Перетрухин был инициатором и руководителем совместных научных работ ИФХЭ РАН с Комиссариатом по атомной энергии Франции, с Департаментом энергетики США, проводившихся широким фронтом в течение более 15 лет. В 1999 г. он командирован в Ядерный центр Кадараш, в 2002 г. – в Центр ядерных исследований Бордо-Градиньян, Франция. В.Ф. Перетрухин прилагал огромные усилия для развития программы ядерной трансмутации технеция в России нейтронным облучением, позволившей получить десятки граммов искусственного стабильного ^{100}Ru .

В.Ф. Перетрухин являлся автором и соавтором более 250 научных работ, 8 монографий, ряда обзоров в российских и международных журналах, им получено более 20 авторских свидетельств и патентов. Исключительное значение имеют его работы по истории радиохимии, написанные в сотрудничестве с американским коллегой К. Делегардом, и работа по истории российско-французского сотрудничества в радиохимии. Его работы неоднократно отмечались премиями, медалями и дипломами Президиума РАН, ВХО им. Д.И. Менделеева, ВДНХ (ВВЦ) и других организаций. Под его руководством выполнен ряд дипломных работ, защищены 6 кандидатских диссертаций. В.Ф. Перетрухин вел большую научно-организационную работу, являлся членом ученого совета ИФХЭ РАН, членом диссертационных советов в ИФХЭ РАН, НИЦ КИ и МГУ, сопредседателем международных оргкомитетов Российско-японского симпозиума по технецию (1996), Российско-финского симпозиума по радиохимии (1992) и трехстороннего соглашения КАЭ(Франция)–Университет Орсей–ИФХ РАН (1995–2008).

Светлая память и самые добрые воспоминания останутся в сердцах всех тех, кто его знал и вместе с ним работал.

Коллеги, друзья

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АЗОТНОКИСЛОГО РАСТВОРА АЦЕТОГИДРОКСАМОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ

© 2023 г. В. В. Калистратова, А. В. Смирнов, Е. В. Белова*

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

Поступила в редакцию 05.05.2023, после доработки 03.07.2023, принята к публикации 10.07.2023

Проведён термический анализ раствора ацетогидроксамовой кислоты в 12 моль/л HNO_3 . Определены энергия активации, удельный тепловой эффект, длительность протекания и скорость экзотермической реакции, предэкспоненциальный множитель, стартовая температура и величина саморазогрева образца, изменение давления и удельный объём выделившихся газов. Показано, что в условиях эксперимента данная реакция проходит в автокаталитическом режиме. На основе экспериментальных данных получено кинетическое уравнение реакции, которое использовали для создания модели протекания реакции в различных условиях. Достоверность результатов моделирования проверена методом дифференциально-сканирующей калориметрии.

Ключевые слова: ацетогидроксамовая кислота; азотная кислота; калориметрия; параметры экзотермических процессов; кинетическая модель.

DOI: 10.31857/S0033831123050015, **EDN:** XTWPZI

ВВЕДЕНИЕ

В процессе гидрометаллургической переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) применяют этап химического восстановления для отделения Pu(IV) от U(VI) , тем самым последовательно восстанавливая оба актинида в отдельных потоках продуктов. Этап восстановления также способствует удалению сокстрагированного нептуния (Np) из потока уранового продукта. В качестве замены гидразин-стабилизированных восстановителей предложены простые гидроксамовые кислоты [1–2], особенно ацетогидроксамовая кислота (АГК), которая непосредственно образует комплексы с ионами Pu(IV) и Np(IV) , тем самым отделяя их в водную фазу, в дополнение к восстановлению экстрагируемого Np(VI) до неизвлекаемого Np(V) [3–8].

АГК является неустойчивым веществом и при температурах 70–80°C в растворах азотной кислоты гидролизует и разлагается с выделением тепла [9]. Присутствие теплогенерирующих радиону-

клов способствует протеканию взаимодействия восстановителя АГК с окислителем и при меньших температурах. Это может негативно сказаться на их термической стабильности, увеличивая риск перерастания экзотермических реакций в тепловой взрыв.

Случаи тепловых взрывов с выделением больших объёмов газообразных продуктов реакции, которые приводили к разгерметизации оборудования и выбросу радиоактивных растворов за его пределы, известны в практике работы предприятий [10]. При использовании и переработке топлива реакторов на быстрых нейтронах интенсивность эксплуатации технологических смесей возрастает. Поэтому большое внимание отводится обеспечению естественной безопасности всех процессов, включая переработку ОЯТ, что вызывает необходимость детального изучения реакций с выделением тепла. При этом задача масштабирования параметров, полученных в ходе лабораторных экспериментов на большие промышленные объёмы, актуализиру-

ет создание кинетических моделей, описывающих конкретные экзотермические реакции.

В работе на основе экспериментального определения параметров разложения раствора АГК стехиометрического состава в 12 моль/л HNO_3 получено кинетическое уравнение экзотермической реакции. Цель исследования – выявление потенциально опасных процессов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили в адиабатическом калориметре Netzsch MMC 274Nexus с тепловой компенсацией в сканирующем режиме постоянного нагрева и в режиме поиска экзотермической реакции в адиабатическом режиме, используя функцию Heat–Wait–Search (HWS). В экспериментах измеряли температуру начала экзотермической реакции ($T_{\text{ст}}$, °C), давление (P_{max} , бар), величину максимального саморазогрева (ΔT , °C), скачок давления в процессе реакции (ΔP , бар), тепловой эффект реакции (Q , Дж), длительность протекания экзотермической реакции (τ , мин), удельный объем выделившихся газообразных продуктов ($V_{\text{уд}}$, л/г_{АГК}) и время до достижения максимальной скорости реакции (TMR, мин). В качестве контейнера для образца использовали тигель из хастеллоя объемом 8.5 мл, в который помещали 3 мл раствора. Погрешность определения стартовой температуры, величины саморазогрева и скачка давления составляет 3%. Погрешность расчета величины тепловыделения не превышала 2%.

Для оценки влияния длительности выдержки и скорости нагрева использовали прибор синхронного термического анализа Netzsch 449 F5 Jupiter. Навеску раствора объемом 10 мкл нагревали в герметичном тигле из хром-никелевой стали со скоростью 2 и 5 К/мин в интервале 50–250°C для определения температуры начала экзотермической реакции ($T_{\text{ст,дин}}$, °C) и длительности ее протекания ($\tau_{\text{дин}}$, мин). Погрешность измерений не превышала 3%.

Раствор ацетогидроксамовой кислоты с концентрацией 50 г/л готовили растворением навески АГК (марка ч., содержание основного вещества 98%) в 12 моль/л HNO_3 . Этот состав выбран как консервативный случай, который мало достижим в реальности, но позволяет исследовать граничные условия

возникновения теплового взрыва. АГК в азотно-кислых растворах подвергается гидролизу уже при комнатной температуре и со временем разлагается [9, 11], поэтому растворы готовили непосредственно перед экспериментом. Обработку результатов проводили с помощью программ ProteusNetzsch и KineticsNeo (Netzsch).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение исходных калориметрических данных

Из литературных данных [11] и полученных ранее результатов исследования растворов АГК [9] известно, что стартовые температуры экзотермических реакций находятся в интервале от 70 до 80°C. Поэтому на первом этапе изучали раствор 50 г/л АГК в 12 моль/л HNO_3 в режиме постоянного нагрева со скоростью 1 К/мин. Механизм взаимодействия АГК с азотной кислотой состоит из нескольких этапов [12]: сначала АГК в растворе азотной кислоты гидролизуется до уксусной кислоты и гидроксилamina (ГА) (реакция (1)); затем протекает двухстадийная реакция взаимодействия гидроксилamina с азотной кислотой (реакции (2) и (3)). Стадия взаимодействия гидроксилamina с HNO_2 протекает с выделением тепла и большого объема газообразных продуктов, поэтому она представляет наибольший интерес и является объектом данного исследования.



В результате эксперимента определены изменения температуры образца (рис. 1, а) и давления (рис. 1, б) во времени при нагреве со скоростью 1 К/мин. Величина стартовой температуры экзотермической реакции ($T_{\text{ст}}$) равна 76°C, что соответствует данным работ [10, 12], величина саморазогрева (ΔT) составила 22°C. С учётом тепловой инерции, коэффициент которой равен 3, в системе, где масса сосуда сопоставима или меньше массы его содержимого, величина ΔT может достигать 65.2°C. В этом случае температура в образце менее чем за 1 мин способна вырасти с 76 до 141°C. В процессе реакции выделилось 104 Дж/г тепла.

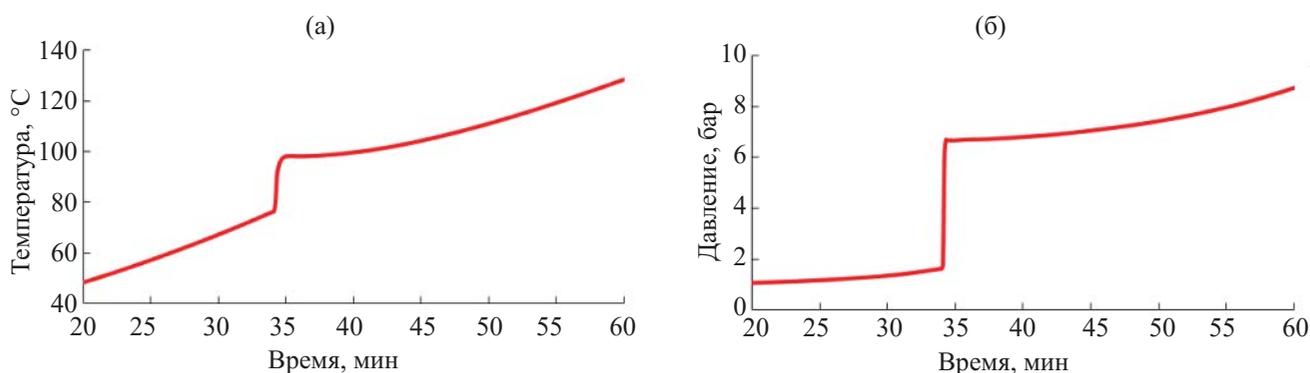


Рис. 1. Зависимость температуры (а) и давления (б) образца 50 г/л АГК в 12 моль/л HNO_3 от времени в режиме постоянного нагрева.

Данный тепловой эффект сопровождался интенсивным ростом давления в 5 бар ($0.18 \text{ л/г}_{\text{АГК}}$), а с учётом атмосферного давления и роста за счёт нагревания P_{max} после реакции составит 6.7 бар (рис. 1, б). Удельный объём неконденсируемых газообразных продуктов ($V_{\text{уд}}$), выделившихся в процессе реакции, определяется по остаточному давлению в сосуде после его охлаждения до комнатной температуры. Это позволяет учесть вклад давления паров воды, равного 2.1 бар, что соответствует значению $0.08 \text{ л/г}_{\text{АГК}}$. Это следует учитывать при расчёте давления в аппарате и его заполнении. Реакция имеет скачкообразный характер, её продолжительность во

времени мала, что характерно для автокаталитических реакций.

Для изучения характеристик экзотермической реакции провели исследование в адиабатических условиях в режиме «нагрев–ожидание–поиск» (HWS), который позволяет уточнить значение $T_{\text{ст}}$, определить скорость реакции и рассчитать кинетические параметры. Для учета теплопроводности материала тигля использовали функцию компенсации тепловой инерции, уменьшив её значение до 1.1.

Из данных, представленных на рис. 2, следует, что взаимодействие компонентов раствора происходит в два последовательных этапа. На первом этапе

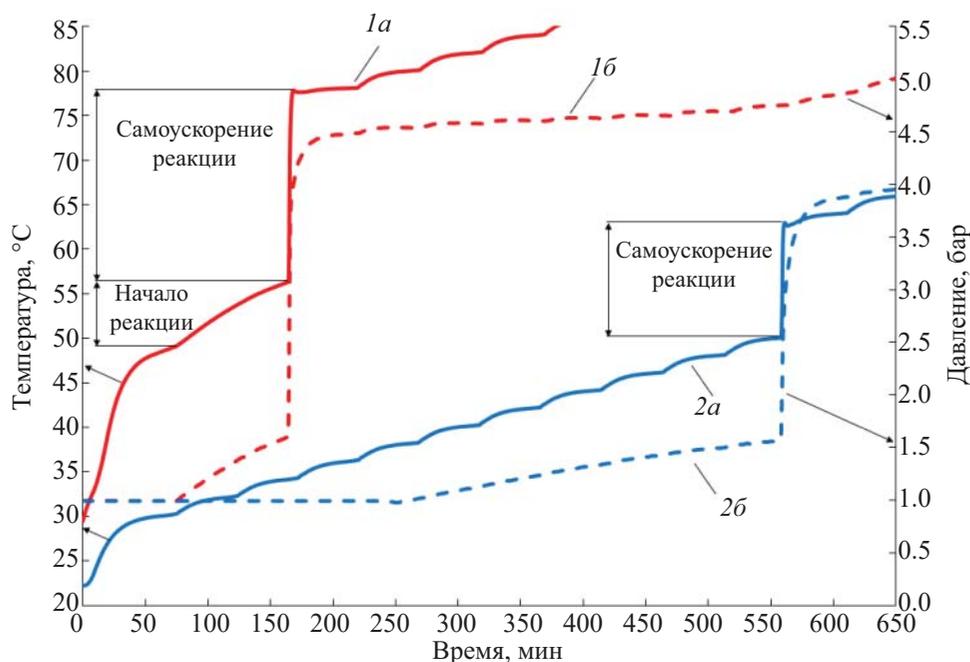


Рис. 2. Зависимость температуры (1а, 2а) и давления (1б, 2б) от времени для раствора 50 г/л АГК в 12 моль/л HNO_3 в адиабатическом режиме с поиском экзотермической реакции от 30 (1а, б) и от 22°C (2а, б).

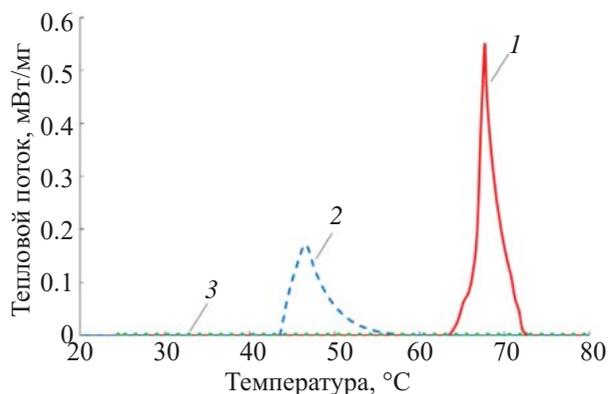


Рис. 3. Зависимость теплового потока от температуры при выдержке раствора 50 г/л АГК в 12 моль/л HNO_3 при комнатной температуре: 1 – свежий раствор, 2 – 3 сут, 3 – 7 сут.

начинается реакция с газовой выделением, но без тепловыделения, на втором этапе происходит резкий скачок температуры и давления. По сравнению с режимом постоянного нагрева ($\tau = 35$ мин, рис. 1, а) в адиабатическом режиме нагрева ($\tau = 150$ мин, рис 2, кривая 1а) величина $T_{\text{ст}}$ снижается с 76 до 49°C. Величина саморазогрева снижается на 36.2°C: от 65.2 до 29°C, удельное тепловыделение снижается почти в 2 раза (51 Дж/г), давление – на 1.5 бар.

Для подтверждения тенденции уменьшения величины саморазогрева, теплового эффекта и давления в зависимости от условий нагрева и температуры перехода в режим HWS провели поиск экзотермической реакции от комнатной температуры (рис. 2, кривые 2а,б). Из-за низкой скорости нагрева первый этап реакции растянут во времени. Экзотермическая реакция началась через 550 мин при температуре 49°C, величина саморазогрева снизилась до 13°C, удельное тепловыделение – до 24 Дж/г, а давление составило 2.4 бар. Время протекания реакции сократилось до 10 мин за счёт отсутствия длительного периода низкой скорости экзотермической реакции («начала реакции»), характерного для процесса с поиском экзотермической реакции от 30°C (рис. 2, кривые 1а,б).

Влияние времени выдержки (рис. 3) и скорости нагрева раствора (рис. 4) изучали на приборе синхронного термического анализа Netzsch 449 F5 Jupiter. Выдержка при комнатной температуре снижает интенсивность экзотермической реакции примерно вдвое, а после 7 сут реакция вообще отсутствует. Уменьшение скорости нагрева с 5 до

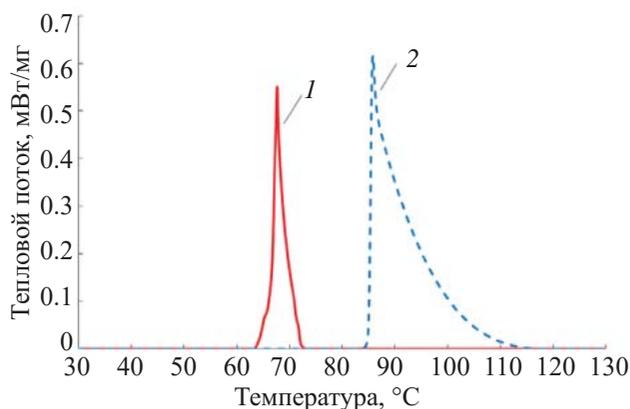


Рис. 4. Зависимость теплового потока для раствора 50 г/л АГК в 12 моль/л HNO_3 от температуры при скорости нагрева, К/мин: 1 – 2, 2 – 5.

2 К/мин снижает величину $T_{\text{ст}}$ с 85 до 65°C, при этом удельные тепловые эффекты имеют близкие значения.

Моделирование (KineticsNeo) процесса на основе экспериментальных данных показало, что степень превращения АГК при окислении по данной реакции через 1 ч составит 80% (рис. 5).

Параметры экзотермической реакции зависят от времени контакта компонентов раствора в нагретом состоянии – их величины снижаются с увеличением температуры и времени взаимодействия компонентов. Это обстоятельство связано, вероятнее всего, с

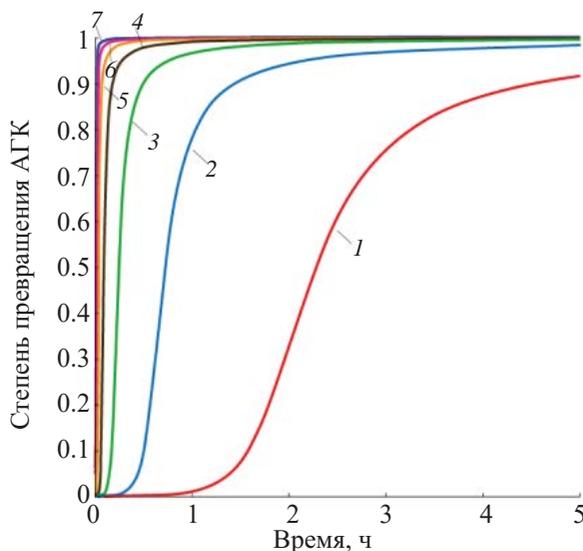


Рис. 5. Зависимость степени превращения АГК от времени в растворе 50 г/л АГК в 12 М HNO_3 в адиабатическом режиме при различных температурах, °С: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 30, 4 – 40, 5 – 50, 6 – 60, 7 – 70.

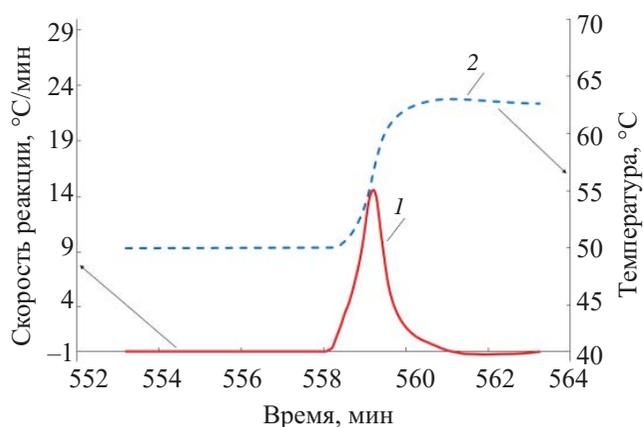


Рис. 6. Изменение скорости реакции (1) и температуры образца (2) во времени.

увеличением доли разложившейся АГК до момента возникновения экзотермической реакции и косвенно подтверждает предположение, что одновременно могут протекать реакции между АГК и HNO_3 (NO_2) и образовавшимся ГА и HNO_3 . Поэтому кинетику взаимодействия АГК и HNO_3 необходимо исследовать для свежеприготовленных растворов при максимальном содержании компонентов.

Составление кинетической модели

Для масштабирования результатов необходимо кинетическое уравнение, описывающее скорость тепловыделения в системе, для чего надо получить кривую зависимости скорости реакции от времени. Метод адиабатической калориметрии позволяет определять скорость реакции в каждый момент времени через измерение температуры образца. Математически это выражается с помощью производной от температуры по времени (dT/dt) (рис. 6).

Для математического описания кривой необходимо подобрать параметры формального кинетического уравнения. Так как реакция протекает с самоускорением, выбираем автокаталитический механизм. Кинетическое уравнение автокаталитической реакции в общем виде

$$W = A \cdot \exp(-E_a/(RT)) \cdot (1 - \alpha)n \cdot (z_0 + am),$$

где W – скорость реакции (тепловыделения), 1/с; T – температура, К; A – предэкспоненциальный множитель, 1/с; R – универсальная газовая постоянная, 8.31 Дж/(моль К); α – глубина превращения по данной стадии; E_a – энергия активации, кДж/моль;

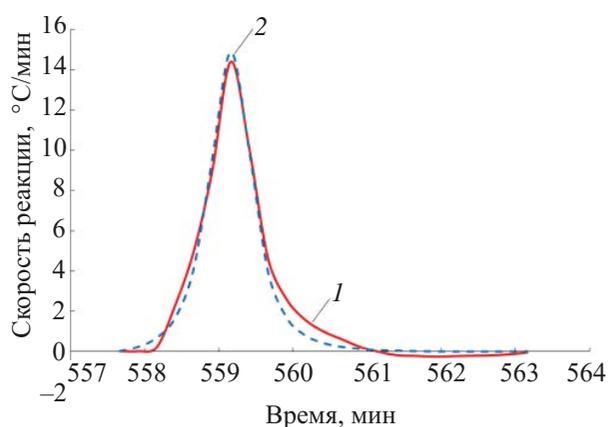


Рис. 7. Зависимость скорости реакции от времени в эксперименте (1) и расчетная модель (2).

n – порядок реакции; m – порядок автокатализа; z_0 – константа автокатализа.

Программное обеспечение ProteusNetzsch позволяет подбирать параметры уравнения (E , A , n , m), при которых максимально точно описывается кривая скорости (рис. 7). Таким образом, значения параметров уравнения для кривой скорости, полученной для кривых 2а,б на рис. 2 составили: $E = 82.56$ кДж/моль; $A = 12.28 \log(1/s)$; $n = 1.79$; $m = 1.21$.

При расчёте кинетических параметров для реакции, описываемой кривыми 1а, б на рис. 2 и являющейся более интенсивной по ΔT и ΔP , значения кинетических параметров близки, находятся в пределах погрешности расчёта: $E = 87.38$ кДж/моль; $A = 13.23 \log(1/s)$; $n = 1.45$; $m = 0.71$.

Важным параметром экзотермической реакции является время достижения максимальной скорости реакции (Time to maximum rate, TMR), которое зависит от начальной температуры эксперимента. Установлено, что при снижении температуры на 10°C с 50 до 40°C TMR увеличится с 82 до 143 мин (рис. 8).

На основании выведенного кинетического уравнения можно построить модель для оценки поведения системы в динамических условиях, т.е. при разных скоростях линейного нагрева (рис. 9). Как видно, АГК способен разложиться менее чем за 1 ч для скоростей нагрева выше 0.8 К/мин. Для скорости нагрева 5 К/мин время реакции составит 17 мин, а при 2 К/мин – 26 мин. Данный результат важен для оценки поведения экстракционных растворов в условиях их выдержки.

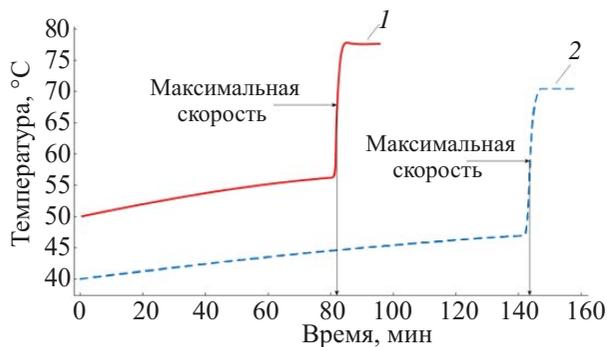


Рис. 8. Зависимость температуры образца от времени и TMR при различной начальной температуре, °С: 1 – 50, 2 – 40.

Сравнивая расчётные данные кинетического уравнения с экспериментами на ДСК, можно сделать вывод: при скорости нагрева 2 К/мин (рис. 4) тепловой поток растянут во времени и обладает низкой интенсивностью, экзотермическая реакция завершается за 27 мин (рис. S1). Это сопоставимо с расчётными данными (рис. 9), согласно которым при скорости нагрева 2 К/мин время полного протекания составит 26 мин. При скорости нагрева 5 К/мин экспериментальное время протекания реакции составило 18, а расчётное – 17 мин, что говорит об их хорошей сходимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В адиабатических условиях экзотермическая реакция раствора АГК стехиометрического состава с азотной кислотой является автокаталитической. Определены температура начала экзотермической реакции, величины саморазогрева и удельного тепловыделения. Рассчитанный удельный объём неконденсируемых газов в системе составил 0.08 л/г_{АГК}. Установлено влияние скорости и времени нагрева растворов на перечисленные выше параметры; показано, что все они снижаются при увеличении времени нагрева. На эти параметры значительное влияние оказывает инерционность системы, которую следует учитывать при масштабировании экспериментальных данных на конкретные аппараты.

Определены кинетические параметры уравнения, описывающего зависимость скорости экзотермической реакции от времени. Энергия активации,

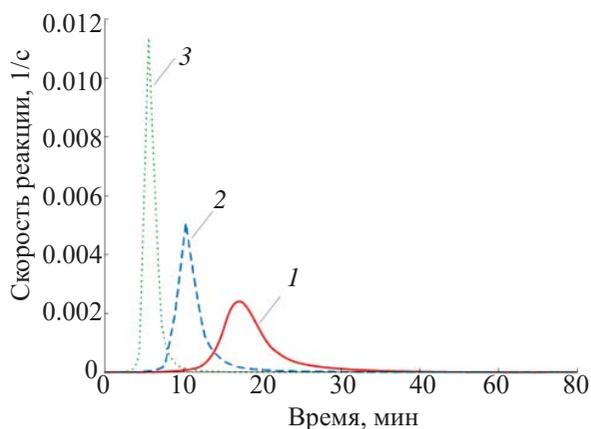


Рис. 9. Зависимости скорости реакции от времени при различных скоростях нагрева, °С/мин: 1 – 0.8, 2 – 2, 3 – 5.

согласно этому уравнению, находится в интервале от 80 до 90 кДж/моль. На основе полученной кинетической модели рассчитаны скорости реакции и степени разложения раствора в различных условиях – адиабатических, изотермических, динамических. Показана принципиальная возможность оценки термической устойчивости азотнокислых растворов с учётом варируемости условий с помощью модели на основе кинетических уравнений реакции. Проведена методом ДСК проверка модели и показано соответствие расчётных и экспериментальных данных.

Совокупность экспериментальных данных свидетельствует о том, что азотнокислые растворы АГК достаточно быстро разлагаются при низких температурах, поэтому в условиях работы выпарной установки АГК не может накапливаться в значительных количествах в какой-нибудь ее части. Следовательно, при своевременном отводе газообразных продуктов реакции операция упаривания азотнокислых растворов АГК не является взрывоопасной.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование проводили на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН и УНУ КРХИ ИФХЭ РАН.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0033831123050015 для авторизированных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Наумов А.А., Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Мурзин А.А. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 6. С. 525–533.
2. Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Кудинов А.С., Федоров Ю.С., Рябков Д.В., Кухарев Д.Н., Пузиков Е.А. Патент. RU 2535332. 2014.
3. Chung D.Y., Lee E.H. // Bull. Korean Chem. Soc. 2005. Vol. 26, N 11. P. 1692.
4. Tkac P., Paulenova A., Vandegrift G.F., Krebs J.F. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2009. Vol. 280, N 2. P. 339.
5. Tkac P., Paulenova A. // Sep. Sci. Technol. 2008. Vol. 43. N 9–10. P. 2670.
6. Taylor R.J., Sinkov S.I., Choppin G.R. // Proc. ISEC 2008 Int. Solvent Extraction Conf. Tucson, USA, 2008.
7. Li Z., Zhao H., Chen M., Li Q., Zhang L. // Hydrometallurgy. 2018. Vol. 182. P. 1.
8. Usachev V.N., Markov G.S. // Radiochemistry. 2003. Vol. 45, N 1. P. 1.
9. Obedkov A.S., Kalistratova V.V., Skvortsov I.V., Belova E.V. // Nucl. Eng. Technol. 2022. Vol. 54, N 9. P. 3580.
10. Нештатные ситуации на предприятиях радиохимических производств. Отчеты по НИР. М.: ВНИИНМ, 1993.
11. Cao X.J., Wang J.H., Li Q., Wu M.H., Bao B.R., Zheng W.F., He H., Zhang S.D. // At. Energy Sci. Technol. 2014. Vol. 48, N 11. P. 1933.
12. Gowland R.J., Stedman G. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. Vol. 43, N 11. P.2859.

Simulation of Thermal Decomposition of a Nitric Acid Solution of Acetohydroxamic Acid during SNF Reprocessing

V. V. Kalistratova, A. V. Smirnov, E. V. Belova*

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,
Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia
e-mail: bl174@bk.ru

Received May 5, 2023; revised July 3, 2023; accepted July 10, 2023

A thermal analysis of a solution of acetohydroxamic acid in 12 mol/L HNO₃ was carried out. The activation energy, the specific thermal effect, the duration and rate of the exothermic reaction, the pre-exponential factor, the onset temperature and self-heating value of the sample, and the change in pressure and the specific volume of the evolved gases were determined. It was shown that under experimental conditions this reaction proceeds in the autocatalytic mode. On the basis of experimental data, a kinetic equation for the reaction was obtained, which was used to create a model of the reaction under various conditions. The reliability of the simulation results was verified by differential scanning calorimetry.

Keywords: acetohydroxamic acid; nitric acid; calorimetry; exothermic processes parameters; kinetic model

ЭКСТРАКЦИЯ АКТИНИДОВ И ЛАНТАНИДОВ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ДИОКСИДАМИ ДИФОСФИНОВ В ПРИСУТСТВИИ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

© 2023 г. А. Н. Туранов^а, В. К. Карандашев^б, О. И. Артюшин^в, В. К. Брель^{б,*}

^а Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН,
142432, Черногловка Московской обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2

^б Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,
142432, Черногловка Московской обл., ул. Академика Осипьяна, д. 6

^в Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28

* e-mail: v_brel@mail.ru

Поступила в редакцию 02.05.2023, после доработки 10.07.2023, принята к публикации 13.07.2023

Исследовано влияние ионной жидкости бис[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимидазолия на экстракцию лантанидов(III), U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов 1,2-бис(дифенилфосфинил)этаном **I** и 1,2-бис(дифенилфосфинил)бензолом **II**. Определена стехиометрия экстрагируемых комплексов. Раствор диоксида **II** в дихлорэтано экстрагирует ионы металлов значительно более эффективно, чем раствор диоксида **I**. Установлено, что в присутствии ионной жидкости в органической фазе эффективность экстракции ионов металлов из азотнокислых растворов растворами диоксида **I** значительно возрастает, а диоксида **II** – уменьшается. В результате этого в присутствии ионной жидкости в органической фазе диоксид **II** существенно уступает диоксиду **I** по эффективности экстракции Ln(III), U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов, что связано со значительно большей способностью диоксида **II** экстрагировать HTf_2N .

Ключевые слова: экстракция, лантаниды(III), уран(VI), торий(IV), диоксиды дифосфинов, ионные жидкости.

DOI: 10.31857/S0033831123050027, **EDN:** XSQQLE

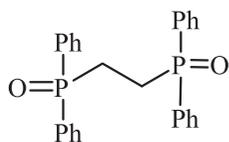
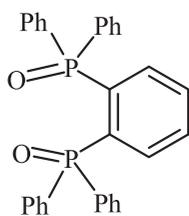
Экстракционные методы широко используются в процессах концентрирования и разделения актинидов и лантанидов, в том числе при переработке отработанного ядерного топлива [1]. Высокой экстракционной способностью по отношению к актинидам и лантанидам в азотнокислых средах обладают полифункциональные фосфорорганические реагенты [2–7], в частности, диоксиды алкилендифосфинов. Влияние строения этих реагентов на их экстракционную способность и селективность изучено достаточно подробно [8]. Природа мостика между двумя дифенилфосфорильными группами молекулы диоксидов дифосфинов существенно влияет на их экстракционную способность. Увеличение длины алкиленового мостика в

молекуле диоксида тетрафенилметилendifосфина (ТФМДФО) приводит к разрушению системы сопряженных связей, возникающей при образовании шестичленного хелатного цикла в результате комплексообразования ТФМДФО с ионами актинидов и лантанидов (Ln) [8]. В результате этого диоксид тетрафенилэтилендифосфина **I** экстрагирует Am(III) и Ln(III) значительно менее эффективно, чем ТФМДФО [8]. С другой стороны, замена этиленового мостика в молекуле диоксида **I** на виниленовый приводит к значительному повышению D_{Am} и D_{U} [9, 10]. Это было объяснено восстановлением системы сопряженных связей в семичленном хелатном цикле, образуемом при комплексообразовании *цис*-изомера диоксида тетрафенилвинилendifосфина

фосфина с ионами актинидов [10]. По-видимому, с этим же связана высокая экстракционная способность 1,2-бис(дифенилфосфинил)бензола **II** по отношению к U(VI), Th(IV), Am(III) и Ln(III) в азотнокислых средах [11].

В последнее время значительно возрос интерес к использованию в экстракционной практике ионных жидкостей (ИЖ) в качестве растворителей нейтральных экстрагентов [12–19]. При этом экстракция актинидов и Ln(III) растворами карбамоилметилфосфиноксидов (КМФО) в ИЖ – гексафторфосфатах и бис[(трифторметил)сульфонил]имида метилалкилимидазолия – значительно возрастает по сравнению с экстракцией растворами КМФО в традиционных растворителях [19]. Для повышения эффективности извлечения актинидов и Ln(III) из растворов HNO₃ достаточно даже небольшой концентрации ИЖ в органическом растворителе, содержащем нейтральный экстрагент [20–24]. Поскольку сами ИЖ практически не экстрагируют ионы актинидов и Ln(III) из азотнокислых растворов, ИЖ можно рассматривать как активный компонент синергетической смеси. Величина синергетического эффекта в таких системах зависит как от природы ИЖ, так и от строения экстрагента. Ранее нами исследовано влияние строения КМФО на экстракцию ионов металлов в присутствии ИЖ [20]. Влияние строения диоксидов дифосфинов на экстракцию ионов актинидов и Ln(III) в присутствии ИЖ ранее не рассматривалось.

Цель данной работы – исследование влияния строения диоксидов **I** и **II**, отличающихся природой мостика между фосфорильными группами, на их экстракционную способность по отношению к U(VI), Th(IV) и Ln(III) в азотнокислых средах в присутствии ИЖ бис[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимидазолия в органической фазе.

**I****II**

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения **I** [25] и **II** [26] получены известными методами. Ионную жидкость бис[(трифторметил)сульфонил]имид 1-бутил-3-метилимидазолия (C₄mimTf₂N) (Merck), литиевую соль бис[(трифторметил)сульфонил]имида (LiTf₂N) (Sigma–Aldrich) и 1,2-дихлорэтан марки х.ч. использовали без дополнительной очистки. Водный раствор NTf₂N получали путем пропускания раствора LiTf₂N через колонку с катионитом КУ-2. Растворы экстрагентов и C₄mimTf₂N в дихлорэтано готовили по точным навескам.

Распределение ионов Ln(III), U(VI) и Th(IV) между водной и органической фазами изучали при изменении концентрации HNO₃ в диапазоне 0.1–5.0 моль/л. Исходная концентрация каждого из элементов составляла 2 × 10^{–6} моль/л. Экстракцию проводили при температуре 22 ± 2°C и соотношении объемов органической и водной фаз 1 : 1. Контакт фаз осуществляли на аппарате для перемешивания со скоростью 60 об/мин в течение 1 ч, что достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения (*D*).

Содержание Ln(III), U(VI) и Th(IV) в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме с использованием масс-спектрометра XSeries 2 (Thermo Scientific, США). Содержание элементов в органической фазе определяли по разнице концентраций в водном растворе до и после экстракции. Когда эта разница была мала, содержание элементов в органической фазе определяли после реэкстракции раствором 0.1 моль/л оксиэтилидифосфоновой кислоты. Коэффициенты распределения элементов рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных фазах. Погрешность определения коэффициентов распределения не превышала 10%. Концентрацию HNO₃ в равновесных водных фазах определяли потенциометрическим титрованием раствором КОН. Концентрацию ионов Tf₂N[–] в водных растворах определяли атомно-эмиссионным методом с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме с использованием спектрометра ICAP-61 (Thermo Jarrell Ash, США).

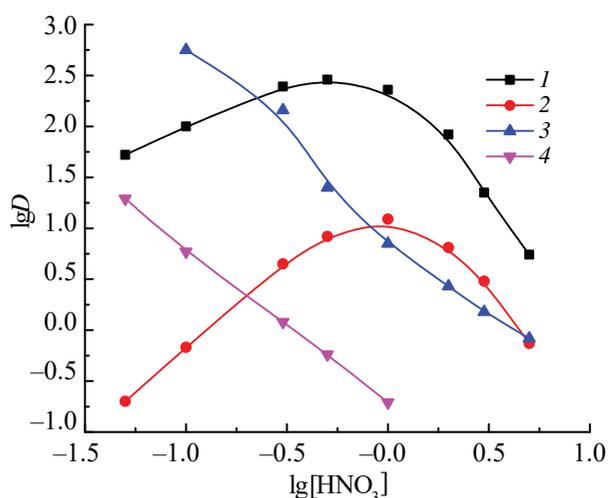


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения Th(IV) (1, 3) и U(VI) (2, 4) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции растворами 0.001 моль/л диоксида I в дихлорэтане (3, 4) и дихлорэтане, содержащем 0.1 моль/л $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ (1, 2).

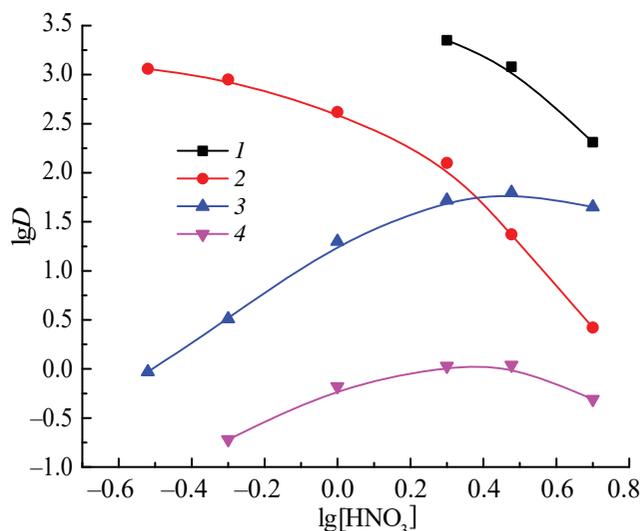


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения U(VI) (1, 3) и Th(IV) (2, 4) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции растворами 0.0001 моль/л диоксида II в дихлорэтане (1, 2) и дихлорэтане, содержащем 0.1 моль/л $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ (3, 4).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сопоставлены зависимости коэффициентов распределения U(VI), Th(IV) и Ln(III) от концентрации азотной кислоты в водной фазе при экстракции растворами диоксидов I и II в дихлорэтане (ДХЭ), содержащем $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$, и чистом ДХЭ. При экстракции растворами диоксидов I и II в ДХЭ наблюдаются зависимости $\lg D - [\text{HNO}_3]$ с максимумами (рис. 1–3), что связано с высаливающим действием ионов NO_3^- и связыванием экстрагента азотной кислотой. Присутствие $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ в органической фазе существенно изменяет характер зависимости $\lg D - [\text{HNO}_3]$: происходит снижение D_{U} , D_{Th} и D_{Ln} с ростом $[\text{HNO}_3]$, что отмечалось ранее при экстракции ионов металлов растворами нейтральных экстрагентов в присутствии ИЖ [18–23]. Добавка $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ в раствор диоксида I приводит к увеличению экстракции U(VI), Th(IV) (рис. 1) и Ln(III) (рис. 3) во всем исследованном диапазоне концентрации HNO_3 . Наблюдаемый синергетический эффект, по-видимому, связан с вхождением гидрофобных анионов Tf_2N^- в состав экстрагируемых комплексов, что приводит к увеличению их гидрофобности по сравнению с сольватированными нитратами Ln(III), U(VI) и Th(IV). Величина синергетического эффекта $SC = D/D_0$ (где D и D_0 –

коэффициенты распределения в присутствии и в отсутствие ИЖ в органической фазе) уменьшается с ростом $[\text{HNO}_3]$, однако синергизм в системе с диоксидом I наблюдается даже в сильноокислых средах (рис. 1, 3).

Синергизм при экстракции U(VI) и Th(IV) смесями диоксида II и $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ проявляется только

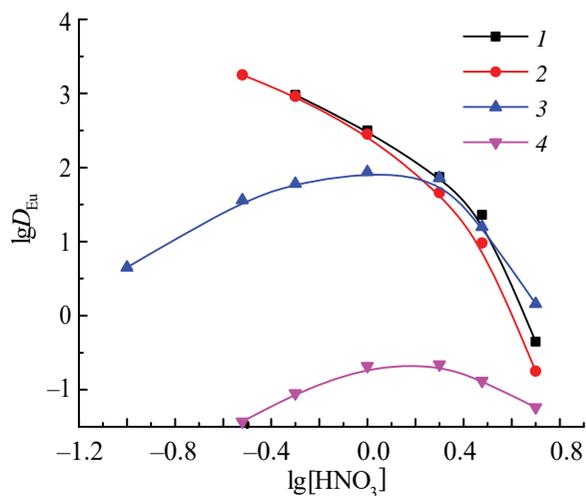


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения Eu(III) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции растворами 0.02 моль/л диоксида I (1, 4) и диоксида II (2, 3) в дихлорэтане (3, 4) и дихлорэтане, содержащем 0.1 моль/л $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ (1, 2).

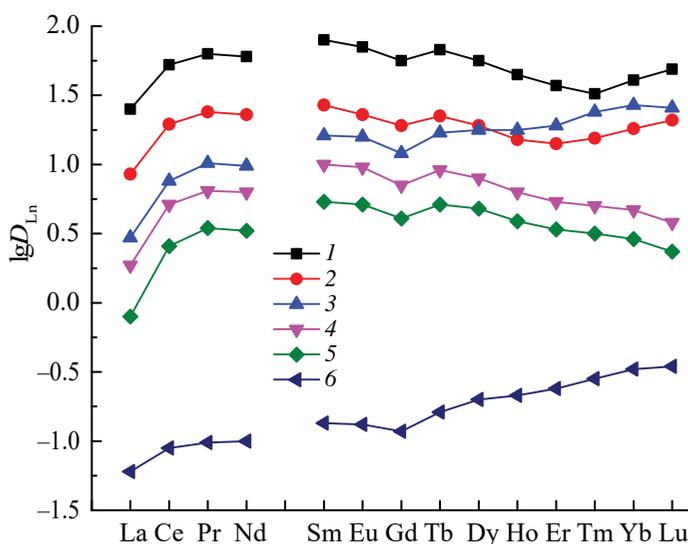


Рис. 4. Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции из раствора 3 моль/л HNO₃ растворами 0.02 моль/л диоксида I (1, 2, 6) и диоксида II (3–5) в дихлорэтано (3, 6), дихлорэтано, содержащем 0.1 моль/л C₄mimTf₂N (2, 4) и в неразбавленном C₄mimTf₂N (1, 5).

при низкой концентрации HNO₃ (рис. 2), а при экстракции Ln(III) – при [HNO₃] < 2 моль/л (рис. 3). В области более высокой концентрации кислоты добавка C₄mimTf₂N в органическую фазу приводит к подавлению экстракции U(VI), Th(IV) и Ln(III).

Сопоставление величин D_U и D_{Th} при экстракции из растворов 3 моль/л HNO₃ растворами диоксидов I и II показало, что изменение структуры диоксидов различным образом влияет на эффективность экстракции ионов металлов при использовании в качестве растворителя ДХЭ или смеси его с C₄mimTf₂N (табл. 1). Замена в молекуле диоксида I этиленового мостика между группами Р(О) на *o*-фениленовый приводит к увеличению D_U в 1380, а D_{Th} – в 39 раз при экстракции раствором диоксида II в ДХЭ. В присутствии C₄mimTf₂N диоксид II экстрагирует U(VI) более эффективно, чем диоксид I, только в 48 раз, а Th(IV) – даже значительно менее эффективно, чем диоксид I. Аналогичное влияние оказывает присутствие C₄mimTf₂N в органической фазе

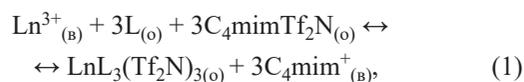
Таблица 1. Коэффициенты распределения U(VI) и Th(IV) при экстракции из растворов 3 моль/л HNO₃ растворами 0.0005 моль/л диоксидов I и II в дихлорэтано (D₀) и дихлорэтано, содержащем 0.1 моль/л C₄mimTf₂N (D)

Экстрагент	U(VI)		Th(IV)	
	lgD ₀	lgD	lgD ₀	lgD
I	-0.38	0.45	1.28	2.47
II	2.76	2.13	1.87	0.75

на соотношение D_{Ln} при экстракции диоксидами I и II (рис. 4). Если в системе с диоксидом I добавка C₄mimTf₂N приводит к значительному увеличению D_{Ln}, то в системе с диоксидом II наблюдается снижение D_{Ln}. В результате этого в присутствии ИЖ диоксид I экстрагирует ионы Ln(III) более эффективно, чем диоксид II. Различие в эффективности экстракции ионов Ln(III) диоксидами I и II еще более увеличивается, когда в качестве растворителя используется неразбавленная ИЖ C₄mimTf₂N (рис. 4).

Стехиометрическое соотношение металл : экстрагент в комплексах, экстрагируемых в присутствии ИЖ, определено методом сдвига равновесия. Полученные данные (рис. 5) показали, что Ln(III) и U(VI) экстрагируются диоксидами I и II в основном в виде трисольватов (угловой наклон зависимости lgD–lg[L] составляет 2.85 ± 0.1). Th(IV) извлекается в этих условиях диоксидом II виде трисольватов, а диоксидом I – в виде смеси ди- и трисольватов.

Процесс экстракции Ln(III) растворами диоксидов I и II (L) в присутствии ИЖ в органической фазе может быть описан уравнением



(где символы (о) и (в) относятся к компонентам экстракционной системы в органической и водной

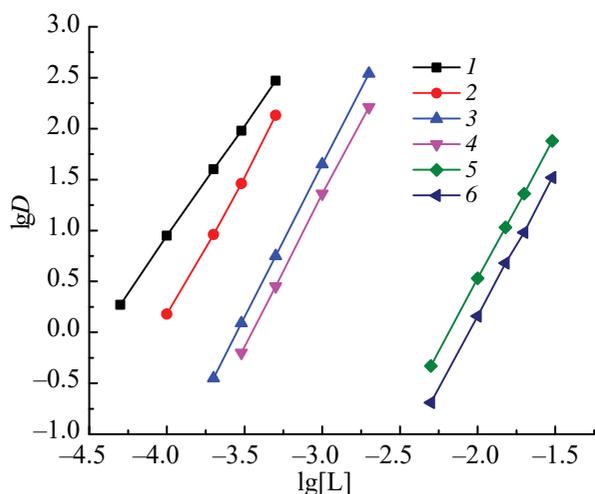


Рис. 5. Зависимость коэффициентов распределения Th(IV) (1, 3), U(VI) (2, 4) и Eu(III) (5, 6) от концентрации диоксида I (1, 4, 5) и диоксида II (2, 3, 6) в дихлорэтане, содержащем 0.1 моль/л C_4mimTf_2N , при экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 .

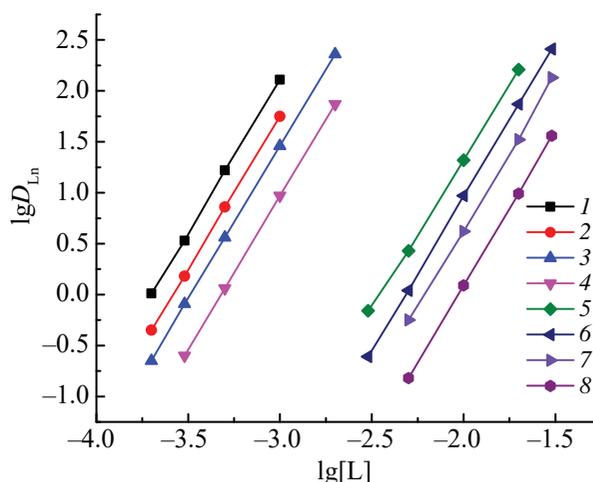


Рис. 6. Зависимость коэффициентов распределения Eu(III) (1, 6), La(III) (2, 7), Ho(III) (3, 8) и Lu(III) (4, 5) от концентрации диоксида I (5–8) и диоксида II (1–4) в дихлорэтане при экстракции из раствора 0.001 моль/л $LiTf_2N$.

фазах соответственно), а константа экстракции выражается как

$$K_{ex} = \frac{[LnL_3(Tf_2N)_3]_{(o)}[Ln^{3+}]_{(b)}^{-1}[L]_{(o)}^{-3}[C_4mimTf_2N]_{(o)}^{-3}}{[C_4mim^+]_{(b)}^3}, \quad (2)$$

или, учитывая распределение ИЖ между фазами



$$K_{ex} = [LnL_3(Tf_2N)_3]_{(o)}[Ln^{3+}]_{(b)}^{-1}[L]_{(o)}^{-3}K_{ИЖ}^{-3}[Tf_2N^-]_{(b)}^{-3} = K_{Ln}K_{ИЖ}^{-3}, \quad (4)$$

где K_{Ln} – константа экстракции Ln(III) растворами диоксидов I и II в дихлорэтане из растворов, содержащих ионы Tf_2N^- , которая характеризует устойчивость комплексов $LnL_3(Tf_2N)_3$.

Для определения констант экстракции Ln(III) растворами диоксидов I и II в дихлорэтане из растворов, содержащих ионы Tf_2N^- , рассмотрена зависимость D_{Ln} от концентрации ионов Tf_2N^- в водной фазе при постоянной концентрации диоксидов I и II в органической фазе. Угловым наклоном зависимости $lgD_{Ln} - lg[Tf_2N^-]$ близок к 3 для всех Ln(III), что соответствует экстракции Ln(III) в виде комплексов с стехиометрическим соотношением $Ln : Tf_2N^- = 1 : 3$. Стехиометрическое соотношение $Ln : L$ в экстрагируемых комплексах, определенное методом разбавления, составляет 1 : 3 (рис. 6), что соответствует экстракции Ln(III) из водных растворов, содержащих ионы Tf_2N^- , растворами диоксидов I и II

в виде комплексов $LnL_3(Tf_2N)_3$. Константы экстракции Ln(III), рассчитанные по уравнению

$$K_{Ln} = D_{Ln}[L]_{(o)}^3[Tf_2N^-]_{(b)}^3, \quad (5)$$

(где $[L]_{(o)}$ – равновесная концентрация экстрагента в органической фазе), приведены в табл. 2. Из этих данных видно, что устойчивость комплексов $LnL_3(Tf_2N)_3$, образуемых диоксидом II, значительно

Таблица 2. Концентрационные константы экстракции Ln(III), lgK_{Ln} , растворами диоксидов I и II в дихлорэтане из растворов $LiTf_2N$

Ln(III)	$lgK_{Ln}(I)$	$lgK_{Ln}(II)$
La	15.62 ± 0.03	19.75 ± 0.03
Ce	15.96 ± 0.03	20.08 ± 0.03
Pr	16.07 ± 0.03	20.16 ± 0.03
Nd	16.04 ± 0.03	20.07 ± 0.04
Sm	16.11 ± 0.03	20.18 ± 0.04
Eu	15.97 ± 0.03	20.11 ± 0.03
Gd	15.68 ± 0.03	19.89 ± 0.05
Tb	15.56 ± 0.03	19.80 ± 0.03
Dy	15.29 ± 0.03	19.55 ± 0.04
Ho	15.09 ± 0.03	19.46 ± 0.03
Er	15.17 ± 0.03	19.30 ± 0.04
Tm	15.41 ± 0.03	19.19 ± 0.03
Yb	15.85 ± 0.03	19.13 ± 0.04
Lu	16.32 ± 0.03	18.97 ± 0.03

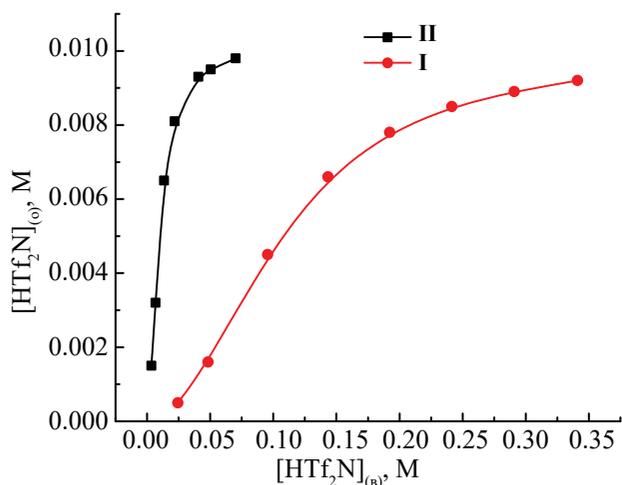


Рис. 7. Экстракция HTf₂N растворами 0.01 моль/л диоксидов I и II в дихлорэтано

выше, чем устойчивость аналогичных комплексов с диоксидом I. Между тем, эффективность экстракции Ln(III) из азотнокислых растворов диоксидом I в присутствии C₄mimTf₂N выше, чем в системе с диоксидом II (рис. 4).

Рассмотрим возможные причины таких изменений эффективности экстракции ионов Ln(III) растворами диоксидов I и II в присутствии ИЖ. Процесс экстракции ионов металлов растворами этих экстрагентов в присутствии ИЖ из кислых растворов сопровождается взаимодействием экстрагентов с HNO₃ и HTf₂N, находящейся в растворе вследствие заметного перехода компонентов C₄mimTf₂N в водную фазу [27]. Данные по распределению HTf₂N между ее водными растворами и растворами соединений I и II в дихлорэтано (рис. 7) указывают на то, что отношение концентрации HTf₂N, связанной в комплексы с экстрагентом, и исходной концентрации экстрагента в органической фазе близко к 1. Следовательно, экстракция HTf₂N растворами диоксидов I и II может быть описана уравнением



а константа экстракции выражена как

$$K_{HTf_2N} = [HTf_2NL] / ([L][H^+][Tf_2N^-]). \quad (7)$$

Концентрационные константы экстракции HTf₂N растворами диоксидов I и II в дихлорэтано, рассчитанные исходя из данных рис. 7, составляют 92.6 ± 5.6 и (9.11 ± 0.92) × 10³ соответственно.

При экстракции Ln(III) из азотнокислых растворов растворами диоксидов I и II в присутствии ИЖ зависимость D_{Ln} от концентрации компонентов органической и водной фаз может быть выражена как

$$D_{Ln} = K_{Ln} K_{ИЖ}^{-3} [L]_{(o)}^3 f^{-3} [Tf_2N^-]_{(b)}, \quad (8)$$

где $f = 1 + K_{HNO_3(1)}[H^+][NO_3^-]\gamma_{\pm}^2 + K_{HNO_3(2)}[H^+]^2[NO_3^-]^2\gamma_{\pm}^4 + K_{HTf_2N}[H^+][Tf_2N^-]$ – поправка на связывание экстрагента HNO₃ и HTf₂N. Различие в эффективности экстракции Ln(III) диоксидами I и II в сопоставимых условиях, выраженное как отношение коэффициентов распределения D_{Ln(I)}/D_{Ln(II)}, зависит от устойчивости комплексов LnL₃(Tf₂N)₃, экстракционной способности диоксидов по отношению к HNO₃ и HTf₂N, а также концентрации HNO₃ и ионов Tf₂N⁻ в водной фазе:

$$D_{Ln(I)}/D_{Ln(II)} = K_{Ln(II)}K_{Ln(I)}^{-1}f(I)^{-3}f(II)^3. \quad (9)$$

Из этого соотношения следует, что при экстракции Ln(III) из нейтральных и слабокислых растворов D_{Ln(I)}/D_{Ln(II)} ≈ K_{Ln(I)}/K_{Ln(II)}, т.е. диоксид I в присутствии ИЖ экстрагирует Ln(III) менее эффективно, чем диоксид II. С ростом концентрации HNO₃ величина отношения f(II)/f(I) возрастает, и диоксид I в присутствии C₄mimTf₂N экстрагирует Ln(III) более эффективно, чем диоксид II. Поскольку величина f зависит от концентрации ионов Tf₂N⁻ в равновесной водной фазе, увеличение концентрации ИЖ в органической фазе приводит к увеличению величины f(II)/f(I) и соответственно к росту D_{Ln(I)}/D_{Ln(II)}. Поэтому при использовании чистой ИЖ C₄mimTf₂N в качестве растворителя различие между D_{Ln(I)} и D_{Ln(II)} возрастает (рис. 4). Можно заключить, что, хотя диоксид II образует более устойчивые комплексы LnL₃(Tf₂N)₃, чем диоксид I (K_{Ln(II)} >> K_{Ln(I)}), его более высокая способностью экстрагировать HTf₂N (K_{HTf₂N(II)} >> K_{HTf₂N(I)}) приводит к тому, что он в присутствии C₄mimTf₂N менее эффективно экстрагирует ионы металлов из растворов с умеренной и высокой концентрации HNO₃, чем диоксид I.

Представленные данные показали, что природа фрагмента, соединяющего фосфорильные группы в молекулах диоксидов дифосфинов, существенно влияет на их экстракционную способность. Замена этиленового мостика в молекуле диоксида I на o-фениленовый приводит к значительному повышению экстракционной способности диоксида II

по отношению к Ln(III), U(VI) и Th(IV) в азотнокислых средах. Устойчивость комплексов $\text{LnL}_3(\text{Tf}_2\text{N})_3$, образуемых диоксидом II, также значительно выше, чем устойчивость аналогичных комплексов с диоксидом I. Экстракция ионов металлов из азотнокислых растворов растворами диоксида I значительно возрастает в присутствии ионной жидкости $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ в органической фазе, а диоксида II – уменьшается. В системе с $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ диоксид I превосходит диоксид II по эффективности экстракции Ln(III), U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов. Такое изменение порядка экстракционной способности диоксидов I и II по отношению к ионам металлов в присутствии ионной жидкости связано с более высокой способностью диоксида II экстрагировать HTf_2N .

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках Государственного задания 2023 г. ИФТТ РАН, ИПТМ РАН и ИНЭОС РАН. Синтез исходных соединений выполнен при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 20-13-00329).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Myasoedov B.F., Kalmykov S.N., Kulyako Yu.M., Vinokurov S.E.* // *Geochem. Int.* 2016. Vol. 54, N 13. P. 1156.
<https://doi.org/10.1134/S0016702916130115>
2. *Аляпишев М.Ю., Бабаин В.А., Устынюк Ю.А.* // *Успехи химии.* 2016. Т. 85, № 9. С. 943; *Alyapyshev M Yu., Babain V.A., Ustynuk Yu.A.* // *Russ. Chem. Rev.* 2016. Vol. 85, N 9. P. 943.
<https://doi.org/10.1070/RCR4588>
3. *Leoncini A., Huskens J., Verboom W.* // *Chem. Soc. Rev.* 2017. Vol. 46. P. 7229.
<https://doi.org/10.1039/C7CS00574A>
4. *Wilson A.M., Bailey P.J., Tasker P.A.* // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43. P. 123.
5. *Werner E.J., Birov S.M.* // *Org. Chem. Front.* 2019. Vol. 6. P. 2067.
6. *Bhattacharyya A., Mohapatra P.K.* // *Radiochim. Acta.* 2019. Vol. 107. P. 931.
7. *Розен А.М., Крупнов Б.В.* // *Успехи химии.* 1996. Т. 65, № 11. С. 1052–1079; *Rozen A.M., Krupnov B.V.* // *Russ. Chem. Rev.* 1996. Vol. 65, N 11. P. 973.
<http://dx.doi.org/10.1070/RC1996v065n11ABEH000241>
8. *Turanov A.N., Matveeva A.G., Kudryavtsev I.Yu., Pasechnik M.P., Matveev S.V., Godovikova M.I., Baulina T.V., Karandashev V.K., Brel V.K.* // *Polyhedron.* 2019. Vol. 161. P. 276.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.01.036>
9. *Беркман З.А., Бертина Л.Э., Кабачник М.И., Косых В.Г., Медведь Т.Я., Нестерова Н.П., Розен А.М., Юдина К.С.* // *Радиохимия.* 1975. Т. 17, № 2. С. 210.
10. *Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А., Медведь Т.Я., Нестерова Н.П., Юдина К.С., Кабачник М.И.* // *Радиохимия.* 1976. Т. 18, № 6. С. 846.
11. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Артюшин О.И., Костилова Г.В., Федосеев А.М., Брель В.К.* // *ЖОХ.* 2022. Т. 92, № 8. С. 1289.
12. *Riano S., Foltova S.S., Binnemans K.* // *RSC Adv.* 2020. Vol. 10. P. 307.
13. *Raut D.R., Sharma S., Ghosh S.K., Mohapatra P.K.* // *Sep. Sci. Technol.* 2017. Vol. 52. P. 1430.
14. *Khodakarami M., Alagha L.* // *Sep. Purif. Technol.* 2020. Vol. 232. Article 115952.
15. *Murakami S., Matsumiya M., Yamada T., Tsunashima K.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2016. Vol. 34. P. 172.
16. *Kolarik Z.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2013. Vol. 31. P. 24.
<https://doi.org/10.1080/07366299.2012.700589>
17. *Iqbal M., Waheed K., Rahat S.B., Mehmood T., Lee M.S.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2020. Vol. 325. P. 1.
18. *Atanassova M.* // *J. Mol. Liq.* 2021. Vol. 343. Article 117530.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117530>
19. *Sun T., Zhang Y., Wu Q., Chen J., Xia L., Xu C.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2017. Vol. 35. P. 408.
<https://doi.org/10.1080/07366299.2017.1379142>
20. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н.* // *Радиохимия.* 2022. Т. 64, № 2. С. 164; *Turanov A.N., Karandashev V.K., Yarkevich A.N.* // *Radiochemistry.* 2022. Vol. 64, N 2. P. 163.
<https://doi.org/10.1134/S1066362222020072>
21. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Sharova E.V., Genkina G.K., Artyushin O.I., Baimukhanova A.* // *Radiochim. Acta.* 2018. Vol. 106. P. 355.

22. Прибылова Г.А., Смирнов И.В., Новиков А.П. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 5. С. 435.
23. Pribilova G., Smirnov I., Novikov A. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2012. Vol. 295. P. 83.
24. Gan Q., Cai Y., Fu K., Yuan L., Feng W. // Radiochim. Acta. 2020. Vol. 108. P. 239.
<https://doi.org/10.1515/ract-2019-3147>
25. Tsvetkov E.N., Bondarenko N.A., Malakhova I.G., Kabachnik M.I. // Synthesis. 1986. N.3. P.198.
<https://doi.org/10.1055/s-1986-31510>
26. Matveeva A.G., Artyushin O.I., Pasechnik M.P., Stash A.I., Vologzhanina A.V., Matveev S.V., Godovikov I.A., Aysin R.R., Moiseeva A.A., Turanov A.N., Karandashev V.K., Brel V.K. // Polyhedron. 2021. Vol. 198. Article 115085.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115085>
27. Gaillard C., Boltoeva M., Billard I., Georg S., Mazan V., Ouadi A., Ternova D., Henning C. // ChemPhysChem. 2015. Vol. 16. P. 2653.
<https://doi.org/10.1002/cphc.201500283>

Extraction of Actinides and Lanthanides from Nitric Acid Solutions with Diphosphine Dioxides in the Presence of an Ionic Liquid

A. N. Turanov^a, V. K. Karandashev^b, O. I. Artyushin^c, V. K. Brel^{c,*}

^a Osipyan Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

^b Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

^c Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119334 Russia
*e-mail: v_brel@mail.ru

Received May 2, 2023; revised July 10, 2023; accepted July 13, 2023

The effect of 1-butyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide ionic liquid on the extraction of lanthanides(III), U(VI), and Th(IV) from nitric acid solutions with 1,2-bis(diphenylphosphinyl)ethane **I** and 1,2-bis(diphenylphosphinyl)benzene **II** has been studied. The stoichiometry of the extractable complexes was determined. A solution of dioxide **II** in dichloroethane extracts metal ions much more efficiently than a solution of dioxide **I**. It has been established that, in the presence of an ionic liquid in the organic phase, the efficiency of extraction of metal ions from nitric acid solutions with solutions of dioxide **I** increases significantly, while that of dioxide **II** decreases. As a result, in the presence of an ionic liquid in the organic phase, dioxide **II** is significantly inferior to dioxide **I** in terms of the efficiency of extraction of Ln(III), U(VI), and Th(IV) from nitric acid solutions, which is associated with a much higher ability of dioxide **II** to extract HTf₂N.

Keywords: extraction, lanthanides(III), uranium(VI), thorium(IV), diphosphine dioxides, ionic liquids.

ВЛИЯНИЕ ТИПА РАЗБАВИТЕЛЯ НА ЭКСТРАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ N,N,N',N'-ТЕТРАБУТИЛДИГЛИКОЛЬАМИДА ПО ОТНОШЕНИЮ К Eu(III), Am(III) и Cm(III)

© 2023 г. В. Э. Шаров*, Г. В. Костикова

*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,
119991, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4
e-mail: sharov.vladislav.4444@gmail.com*

Поступила в редакцию 31.03.2023, после доработки 12.07.2023, принята к публикации 19.07.2023

Изучено влияние концентрации HNO_3 на экстракцию Eu(III) , Am(III) и Cm(III) N,N,N',N' -тетрабутилдигликольамидом в 5 различных разбавителях: нитробензоле, толуоле, хлороформе, 1,2-дихлорэтаноле и 1,1,2,2-тетрахлорэтаноле. Установлена зависимость коэффициентов распределения указанных металлов от природы разбавителя в следующем ряду соединений: нитробензол > m -трифторметилнитробензол > смесь n -додекана с деканолом-1 (объемное отношение 90 : 10) > четыреххлористый углерод > 1,2-дихлорэтан > бензол > 1,1,2,2-тетрахлорэтан > толуол > хлороформ. Найдены условия разделения пар Eu(III)/Am(III) и Am(III)/Cm(III) . Предложено объяснение наблюдаемому повышению коэффициентов разделения пары Am(III)/Cm(III) с ростом концентрации азотной кислоты в равновесной водной фазе.

Ключевые слова: экстракция, разбавители, N,N,N',N' -тетрабутилдигликольамид, европий, америций, кюрий.

DOI: 10.31857/S0033831123050039, **EDN:** XVLWКУ

ВВЕДЕНИЕ

Актиниды представляют собой наиболее долгоживущие компоненты отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). В ходе водно-экстракционной переработки облученных тепловыделяющих сборок U, Pu и Np выделяют в индивидуальном виде и возвращают в ядерный топливный цикл [1]. Минорные актиниды, такие как Am и Cm, при этом остаются вместе с продуктами деления в рафинатах первого экстракционного цикла [2]. В настоящее время эти высокоактивные отходы (ВАО) подвергают остекловыванию и дальнейшему захоронению в устойчивых геологических формациях [3]. Время, за которое активность ВАО снижается до естественного фона, составляет около 10 тысяч лет [4]. Выделение из ОЯТ наиболее долгоживущих радионуклидов – актинидов – позволит снизить этот срок, а также уменьшить дозовые нагрузки на материалы долговременных хранилищ. Для дальней-

шей утилизации Am и Cm предложено дожигание их в высокотемпературных реакторах с образованием коротко- и среднеживущих продуктов деления [5]. Реализация такой технологии обращения с ОЯТ требует разработки процессов выделения америция и кюрия из ВАО, отделения их от лантанидов и непосредственно разделения этих элементов. Близость химических свойств Am, Cm и Ln делает непригодным использование осадительных методов для достижения подобных целей [6]. Более того, традиционные экстрагенты, такие как три- n -бутилфосфат (ТВР), ди-2-этилгексилфосфорная кислота (D2EHPA) и три- n -октилфосфиноксид (ТОРО), не обладают достаточной селективностью для разделения этих элементов [7]. Использование диамидов малоновой и дигликолевой кислот более перспективно [8]. Некоторые из соединений, относящихся к этим классам, тестировались в динамическом режиме для совместного выделения An(III) и Ln(III) из реальных высокоактивных растворов [9–11].

К сожалению, несмотря на высокую селективность к трехзарядным катионам лантанидов и актинидов, дигликольамиды демонстрируют низкие коэффициенты разделения пары Am(III)/Cm(III) [12, 13].

Ранее нами была исследована зависимость экстракции Eu(III), Am(III) и Cm(III) N,N,N',N'-тетрабутилдигликольамидом (TBDGA) из азотнокислых растворов от природы разбавителя [14]. В качестве разбавителей были рассмотрены смесь додекан - деканол-1 (объемное отношение 90 : 10) (DD + Dec-1), бензол (PhH), *m*-трифторметилнитробензол (F-3) и хлороформ. Оказалось, что коэффициенты разделения пар Eu(III)/Am(III) и Am(III)/Cm(III) в значительной степени зависят от природы разбавителя и концентрации кислоты в равновесной водной фазе. Более того, могут быть найдены условия, при которых возможно разделение указанных элементов. Вследствие всего вышесказанного нами было решено расширить ряд разбавителей, для которых были бы установлены зависимости экстракции Eu(III), Am(III) и Cm(III) TBDGA от концентрации HNO₃.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез TBDGA проводили по методике, приведенной в работе [14]. В качестве разбавителей использовали толуол, нитробензол, 1,2-дихлорэтан, 1,1,2,2-тетрахлорэтан, хлороформ, *n*-додекан, деканол-1, бензол, *m*-трифторметилнитробензол квалификации ч. Остальные реактивы использовали квалификации х.ч. и о.с.ч. и не подвергали дополнительной очистке.

Опыты по изучению зависимостей коэффициентов распределения (*D*) Eu(III), Am(III) и Cm(III) от концентрации HNO₃ в равновесной водной фазе при экстракции их TBDGA в различных разбавителях проводили в делительных воронках объемом 10 мл. Вначале готовили растворы кислоты заданной концентрации, которую проверяли титрованием 0.1 М раствором NaOH с индикатором бромфеноловым синим. После ввода радиоактивной метки, представляющей собой азотнокислый раствор ¹⁵²⁻¹⁵⁴Eu, ²⁴¹Am или ²⁴⁴Cm, γ -метрически определяли активность исходной водной фазы.

Ранее нами было показано [14], что переход HNO₃ в экстракт (для используемых в работе концентраций TBDGA) незначительно, в пределах

3–5% (что составляет ошибку титриметрического определения концентрации кислоты), сказывается на концентрации кислоты в равновесной водной фазе. Поэтому далее мы считали концентрации HNO₃ в исходной и равновесной водной фазах равными и не проводили предварительного насыщения экстрагента кислотой.

Экстракцию проводили при соотношении объемов фаз, равном 1 : 1, комнатной температуре (22 ± 2°C) и интенсивном перемешивании. Время перемешивания, необходимое для установления равновесия, равное 3 мин, определяли на основании предварительного кинетического эксперимента. После расслаивания фаз в течение 10–15 мин в стеклянной делительной воронке органическую и водную фазу разделяли и измеряли их γ -счет.

Коэффициенты распределения Eu(III), Am(III) и Cm(III) рассчитывали на основании γ -метрического определения активностей равновесных органической и водной фаз (по 0.5 мл). Значение *D* определяли как отношение γ -активности равновесной органической фазы к γ -активности равновесной водной. Правильность измерений контролировали по сходимости материального баланса активности исходной водной и суммы равновесных водной и органической фаз.

Радиометрическое определение активности проб проводили при помощи γ,β,α -спектрометра-радиометра МКГБ–01 производства Scientific Technical Centre RADEK Ltd. на основе 51 × 51 мм NaI-детектора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе были исследованы зависимости коэффициентов распределения Eu(III), Am(III) и Cm(III) от концентрации азотной кислоты в равновесной водной фазе при экстракции их 0.1 М TBDGA в толуоле (PhMe, рис. 1). В области концентраций HNO₃ от 0.5 до 2 М наблюдался рост экстрагируемости указанных металлов. При высоких концентрациях кислоты графики соответствующих зависимостей для Am(III) и Eu(III) выходили на плато, что, по-видимому, связано с конкурирующей экстракцией HNO₃. В области умеренных концентраций азотной кислоты в равновесной водной фазе (0.5–2.5 М) наблюдался характерный для дигликольамидов порядок экстрагируемости: Eu(III) > Am(III) > Cm(III).

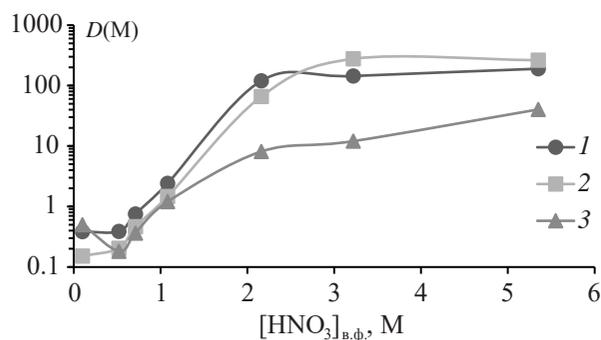


Рис. 1. Зависимости коэффициентов распределения индикаторных количеств Eu(III) (1), Am(III) (2) и Cm(III) (3) от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе при экстракции их 0.1 М TBDGA в толуоле.

В конечных точках зависимостей значения D америция оказались несколько выше, чем D европия. Следует отметить, что в области низких концентраций кислоты в равновесной водной фазе экстрагируемость Cm(III) была выше экстрагируемости Am(III). Схожие данные были получены нами ранее для систем с бензолом [14]. Причиной такого поведения Am(III) и Cm(III) может служить различие в экстракции частично гидролизованных форм металлов (эксперименты проведены для ультрамалых количеств металлов при низкой концентрации кислоты) TBDGA в ароматических углеводородах. В целом, полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [15]. Значения коэффициентов распределения Am(III) лежат между аналогичными значениями для Nd(III) и Sm(III) [15]. Следует отметить, что зависимости D Am(III) и Eu(III) от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе при экстракции N,N,N',N'-тетраоктилдигликольамидом (TODGA) в толуоле несколько отличаются от таковых для TBDGA [16].

Во всех точках полученных зависимостей были рассчитаны коэффициенты разделения (β) пар Eu(III)/Am(III) и Am(III)/Cm(III) (табл. 1). Близкие D Am(III) и Eu(III) не позволяют организовать процесс их разделения в данных условиях. В области высоких концентраций кислоты наблюдались достаточно большие значения β пары Am(III)/Cm(III). К сожалению, высокая степень извлечения этих двух металлов в экстракт не позволяет организовать процесс их разделения. Однако при низкой концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе были получены удовлетворительные коэффициенты разде-

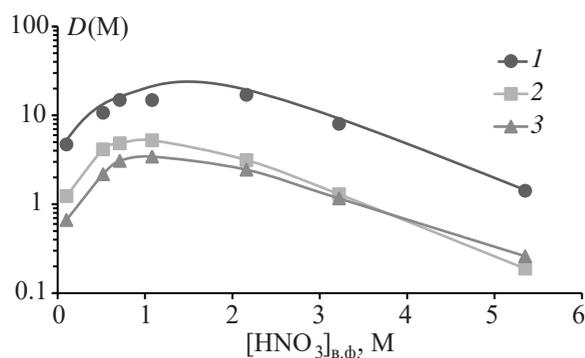


Рис. 2. Зависимости коэффициентов распределения индикаторных количеств Eu(III) (1), Am(III) (2) и Cm(III) (3) от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе при экстракции их 0.01 М TBDGA в нитробензоле.

ления пары Cm(III)/Am(III). Организация процесса разделения в данных условиях теоретически возможна, но с технологической точки зрения весьма сомнительна. Использование низких концентраций кислоты может привести к образованию осадков вследствие гидролиза тех или иных компонентов. В целом для систем с толуолом характерны те же закономерности, что и для систем с бензолом [14].

Высокая экстракционная способность TBDGA в нитробензоле (PhNO_2) по отношению к исследуемым металлам не позволила с удовлетворительной точностью оценить D при концентрации экстрагента в равновесной органической фазе, равной 0.1 М. Вследствие этого далее эксперименты проводили с 0.01 М раствором TBDGA в PhNO_2 . На графиках зависимостей коэффициентов распределения Eu(III), Am(III) и Cm(III) от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе в области концентраций кислоты от 0.5 до 1 М наблюдались точки максимума для всех металлов (рис. 2). Этот эффект аналогичен тому, что наблюдался для систем с F-3 [14]. Его причиной может служить высокая конкурирующая экстракция азотной кислоты, приводящая к вытеснению металлов из экстракта. Следует отметить, что для TODGA в F-3 наблюдается тот же эффект [17]. Экстрагируемость Eu(III) во всем исследованном интервале концентраций кислоты выше, чем экстрагируемость Am(III). Коэффициенты распределения Am(III) на начальном участке зависимости несколько выше, чем Cm(III), однако при высокой концентрации HNO_3 наблюдается обратный порядок экстрагируемости. Для всех точек зависимостей были получены коэффициенты разделения пар

Таблица 1. Коэффициенты разделения (β) пар Eu(III)/Am(III) и Am(III)/Cm(III) при экстракции их 0.1 М TBDGA в PhMe и 0.01 М TBDGA в PhNO₂

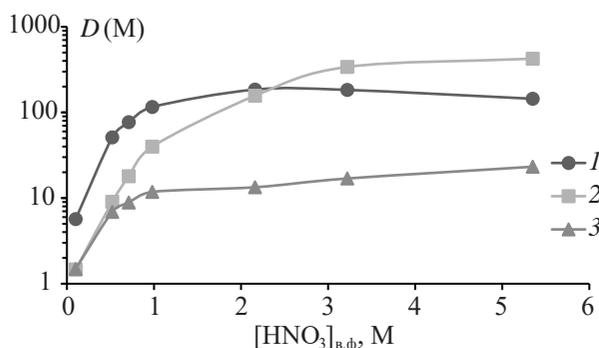
[HNO ₃] _{в.ф.} , М	0.1 М TBDGA – PhMe		0.01 М TBDGA – PhNO ₂	
	$\beta_{Eu/Am}$ ($\beta_{Am/Eu}$)	$\beta_{Am/Cm}$ ($\beta_{Cm/Am}$)	$\beta_{Eu/Am}$ ($\beta_{Am/Eu}$)	$\beta_{Am/Cm}$ ($\beta_{Cm/Am}$)
0.1	2.54	(3.33)	3.82	1.86
0.52	1.90	1.12	2.58	1.91
0.71	1.62	1.28	3.08	1.58
1.08	1.65	1.22	2.85	1.53
2.16	1.82	8.11	5.43	1.28
3.22	(1.92)	23.02	6.20	1.12
5.35	(1.39)	6.53	7.53	(1.37)

Eu(III)/Am(III) и Am(III)/Cm(III) (табл. 1). При концентрации азотной кислоты в равновесной водной фазе, равной 5 М, возможно организовать процесс разделения Eu(III) и Am(III). Близкие D Am(III) и Cm(III) делают невозможным их разделение в данных условиях.

Далее были изучены экстракционные системы с хлорсодержащими разбавителями. На рис. 3 представлены зависимости D Eu(III), Am(III) и Cm(III) от концентрации HNO₃ в равновесной водной фазе при экстракции их TBDGA в 1,2-дихлорэтане (DCE). Для исследуемых металлов наблюдалась высокая экстрагируемость уже на начальных участках зависимостей (при [HNO₃]_{в.ф.} = 0.5 М коэффициенты распределения Eu(III), Am(III) и Cm(III) были равны 51.2, 9.0 и 6.9 соответственно). В случае Eu(III) в области высоких концентраций кислоты график зависимости вышел на плато. Похожий эффект наблюдается при экстракции европия из перхлоратных сред, однако в этом случае в области

высоких концентраций HClO₄ происходит падение D [18]. На начальном участке наблюдалась схожая экстрагируемость Am(III) и Cm(III), однако затем коэффициенты распределения Am(III) увеличивались в большей степени, чем Cm(III). Вследствие этого при высокой концентрации HNO₃ в равновесной водной фазе наблюдался следующий порядок экстрагируемости: Am(III) > Eu(III) > Cm(III). Интересно отметить, что для аналогичных систем с TODGA вид зависимостей несколько отличается [16]: при высоких концентрациях кислоты в равновесной водной фазе не наблюдается выхода графиков зависимостей на плато. Экстракционная способность в системах с TBDGA при этом выше, чем для систем с TODGA, что в целом характерно для дигликольамидов [19]. В области низких концентраций HNO₃ в равновесной водной фазе (от 0.1 до 1 М) наблюдались достаточно большие значения β пары Eu(III)/Am(III), а в области высоких (от 2 до 5 М) – пары Am(III)/Cm(III) (табл. 2). К сожалению, в данном случае коэффициент разделения является чисто математической величиной – организовать процесс разделения невозможно вследствие высокой экстракционной способности TBDGA в 1,2-дихлорэтане по отношению ко всем трем металлам.

1,2-Дихлорэтан обладает высокой летучестью, вследствие чего использование его как разбавителя в промышленном масштабе маловероятно. 1,1,2,2-Тетрахлорэтан (ТСЕ) менее летуч, поэтому было интересно исследовать экстракционные системы на его основе. На рис. 4 представлены зависимости коэффициентов распределения Eu(III), Am(III) и Cm(III) от концентрации азотной кислоты в равновесной водной фазе при экстракции их TBDGA в данном разбавителе. Для указанных металлов наблюдалось

**Рис. 3.** Зависимости коэффициентов распределения индикаторных количеств Eu(III) (1), Am(III) (2) и Cm(III) (3) от концентрации HNO₃ в равновесной водной фазе при экстракции их 0.1 М TBDGA в 1,2-дихлорэтане.

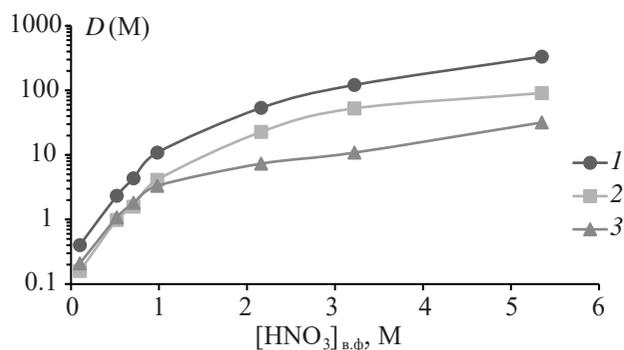


Рис. 4. Зависимости коэффициентов распределения индикаторных количеств Eu(III) (1), Am(III) (2) и Cm(III) (3) от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе при экстракции их 0.1 М TBDGA в 1,1,2,2-тетрахлорэтаноле.

увеличение D с ростом концентрации HNO_3 во всем исследованном интервале. Порядок экстрагируемости типичен для TBDGA: $\text{Eu(III)} > \text{Am(III)} > \text{Cm(III)}$. Для америция и европия при переходе от DCE к TCE значения коэффициентов распределения несколько снижаются, а для кюрия остаются приблизительно теми же. Во всем исследованном интервале концентраций HNO_3 в равновесной водной фазе значения $\beta_{\text{Eu(III)/Am(III)}}$ были больше 2 (табл. 2). В области высоких концентраций кислоты наблюдались значительные величины коэффициентов разделения пары Am(III)/Cm(III), но, к сожалению, в связи с высокими степенями извлечения металлов в экстракт процесс их разделения организовать нельзя.

Для экстракционных систем с хлороформом наблюдались наиболее низкие коэффициенты распределения исследуемых металлов. Значительная ($D > 2$) экстракция европия, америция и кюрия началась только при концентрации HNO_3 свыше 2 М. Этот факт не явился для нас неожиданностью, так как для TODGA также наблюдается значительное снижение экстракционной способности при использовании в качестве разбавителя CHCl_3 [20]. Графики зависимостей D Eu(III), Am(III) и Cm(III) от концентрации азотной кислоты в равновесной водной фазе при экстракции их TBDGA в хлороформе в области низких и средних концентраций HNO_3 ($[\text{HNO}_3]_{\text{в.ф.}}$ меньше либо равно 3 М) идут практически параллельно (рис. 5). Для высоких концентраций кислоты наблюдается несколько меньший рост коэффициента распределения кюрия по сравнению с европием и америцием. Как и в случае систем с TCE, графики зависимостей на плато не выходят. Для экстракционных процессов разделения близких

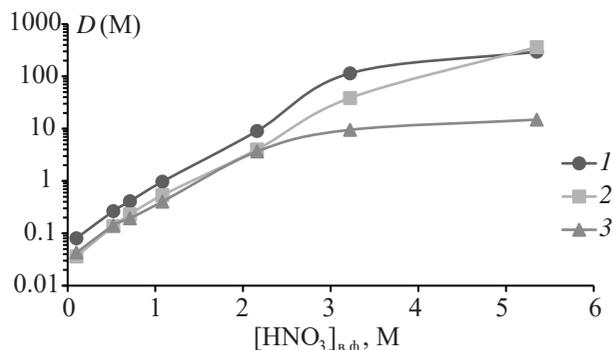


Рис. 5. Зависимости коэффициентов распределения индикаторных количеств Eu(III) (1), Am(III) (2) и Cm(III) (3) от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе при экстракции их 0.1 М TBDGA в хлороформе.

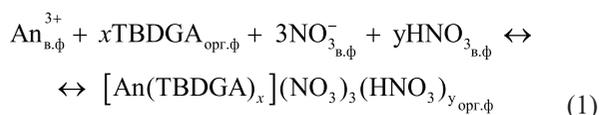
по свойствам элементов характерна общая закономерность: понижение экстрагируемости компонентов приводит к возрастанию селективности. Вследствие этого можно было бы ожидать значительные коэффициенты разделения пар Eu(III)/Am(III) или Am(III)/Cm(III) в системах с хлороформом. Однако расчет β (табл. 2) показал, что в области низких и средних концентраций HNO_3 селективность отсутствует. Только в области высоких концентраций кислоты наблюдаются высокие коэффициенты разделения пары Am(III)/Cm(III). К сожалению, как и в других аналогичных случаях, организовать процесс разделения америция и кюрия в указанных условиях не представляется возможным ввиду их высокой экстрагируемости.

В настоящей и опубликованной нами ранее [14] работах наблюдается интересная закономерность: в большинстве экстракционных систем (TBDGA в бензоле, толуоле, четыреххлористом углеводе, хлороформе, 1,2-дихлорэтаноле, 1,1,2,2-тетрахлорэтаноле, смеси *n*-додекана с деканолом-1) в области высоких концентраций HNO_3 в равновесной водной фазе для кюрия характерна значительно меньшая экстрагируемость, чем для америция, результатом чего являются высокие значения коэффициентов разделения пары Am(III)/Cm(III). К сожалению, разделение указанных металлов в данных условиях организовать невозможно, поэтому с технологической точки зрения этот факт не вызывает интереса. С другой стороны, хорошая воспроизводимость результатов для разных разбавителей может свидетельствовать о едином для всех случаев механизме указанного явления. В работе [16] было отмечено, что увеличение концентрации азотной кислоты в равновесной

Таблица 2. Коэффициенты разделения (β) пар Eu(III)/Am(III) и Am(III)/Cm(III) при экстракции их 0.1 М TBDGA в DCE, TCE и CHCl₃

[HNO ₃] _{в.ф.} , М	0.1 М TBDGA–DCE		0.1 М TBDGA–TCE		0.1 М TBDGA–CHCl ₃	
	$\beta_{Eu/Am}$ ($\beta_{Am/Eu}$)	$\beta_{Am/Cm}$ ($\beta_{Cm/Am}$)	$\beta_{Eu/Am}$ ($\beta_{Am/Eu}$)	$\beta_{Am/Cm}$ ($\beta_{Cm/Am}$)	$\beta_{Eu/Am}$ ($\beta_{Am/Eu}$)	$\beta_{Am/Cm}$ ($\beta_{Cm/Am}$)
0.1	3.88	(1.02)	2.52	(1.32)	2.23	(1.19)
0.52	5.66	1.31	2.36	(1.10)	1.94	(1.03)
0.71	4.28	2.03	2.74	(1.14)	1.79	1.19
1.08	2.90	3.37	2.64	1.24	1.82	1.33
2.16	1.18	11.7	2.36	3.11	2.26	1.09
3.22	(1.85)	20.1	2.31	4.84	2.96	4.07
5.35	(2.94)	18.3	3.66	2.85	(1.22)	24.4

водной фазе приводит к возрастанию коэффициентов разделения пары Eu(III)/Am(III) при экстракции их TODGA в хлороформе и толуоле. В качестве причины данного явления указывалось различие в константах комплексообразования соединений, в которых на один атом металла приходилось по одной и две молекулы HNO₃. Ранее нами было отмечено [14], что начало экстракции азотной кислоты TBDGA совпадает с резким увеличением перехода америция и кюрия в экстракт. Это может указывать на то, что HNO₃ участвует в образовании экстрагируемых соединений. С учетом вышесказанного, равновесия, устанавливающиеся в экстракционных системах, могут быть описаны следующим уравнением:



Значение y увеличивается от 0 для систем с малой концентрацией кислоты до 2 для систем с высокой [16]. Различие в экстракции Am(III) и Cm(III) при высокой концентрации HNO₃ в равновесной водной фазе может быть, таким образом, объяснено различием в устойчивости экстрагируемых соединений, в которых присутствуют 0–2 молекулы кислоты, для двух этих металлов. На это также указывает меньшая устойчивость нитратных комплексов кюрия по сравнению с америцием [21]. Аналогичный эффект используется в технологии для разделения редкоземельных элементов при экстракции их ТВР из высококонцентрированных азотнокислых растворов [22].

Для рассмотренных нами экстракционных систем, характеризующихся наименьшим переходом азотной кислоты в экстракт (TBDGA в PhH, PhMe и CHCl₃), графики зависимостей коэффициентов распределения Eu(III), Am(III) и Cm(III) от концентрации HNO₃ в равновесной водной фазе линеаризовались в координатах $\lg(D_M) - \lg([\text{NO}_3^-]_{\text{в.ф.}})$. В случае всех трех разбавителей для Eu(III) и Am(III) значения тангенсов углов наклона полученных прямых близки к 4, а для Cm(III) – к 3 (табл. 3). Это свидетельствует о том, что в состав экстрагируемого соединения для Eu(III) и Am(III) входит молекула HNO₃, чего не наблюдается для Cm(III). Таким образом, различие в составе экстрагируемых соединений Am(III) и Cm(III) подтверждает высказанное выше предположение о причине возрастания коэффициентов разделения этих элементов в области высоких концентраций азотной кислоты.

Далее, для установления влияния природы разбавителя на коэффициенты распределения Eu(III), Am(III) и Cm(III) при экстракции их TBDGA из азотнокислых растворов было проведено сравнение значений D для всех трех металлов при концентрации HNO₃ в равновесной водной фазе, равной 1 М, и концентрации экстрагента в равновесной органической фазе, равной 0.01 М. Был рассмотрен следующий ряд разбавителей: PhH, PhMe, PhNO₂, F-3, CHCl₃, DCE, TCE, CCl₄, DD + Dec-1.

Перед обсуждением полученных результатов следует обозначить общие тенденции таких зависимостей для дигликолямидов. В работе [15] отмечено, что с повышением полярности разбавителя должно происходить уменьшение экстрагируемости металлов вследствие усиления сольватации ак-

тивных групп экстрагента. При экстракции Eu(III) TODGA из азотнокислых растворов D уменьшается в следующем ряду разбавителей [23]: *n*-гексан ~ нитробензол ~ октанол-1 ~ этилацетат > диэтиловый эфир > *n*-додекан > 1,2-дихлорэтан > бензол > толуол > четыреххлористый углерод > хлороформ. Таким образом, отсутствует корреляция между полярностью разбавителя и экстракционной способностью систем на его основе. Для сходного по строению с TBDGA N,N,N',N'-тетрабутилмалонамида получено уменьшение экстрагируемости Sm(III) из азотнокислых растворов в следующем ряду [24]: *n*-октан > *n*-гексан > циклогексан > толуол > бензол ~ ксилол > CCl₄ > CHCl₃. Наблюдается следующая закономерность: наибольшая экстрагируемость Ln(III) характерна для систем с предельными углеводородами и нитробензолом, наименьшая – для систем с четыреххлористым углеродом, хлороформом и ароматическими углеводородами, содержащими алкильные заместители.

В качестве характеристики, определяющей полярность разбавителя, нами была выбрана его диэлектрическая проницаемость. Этот параметр уменьшается в следующем ряду [25]: PhNO₂ > F-3 > DCE > TCE > CHCl₃ > DD + Dec-1 ~ CCl₄ ~ PhH ~ PhMe.

При экстракции исследуемых металлов TBDGA из азотнокислых растворов наблюдалось уменьшение коэффициентов распределения (соответствующие значения приведены в скобках) в следующих рядах:

Eu(III): PhNO₂ (16.26) > F-3 (6.67) > DD+Dec-1 (3.22) > CCl₄ (0.45) > DCE (0.32) > PhH (0.17) > TCE (0.03) > PhMe (0.008) > CHCl₃ (0.002);

Am(III): PhNO₂ (4.26) > F-3 (2.35) > CCl₄ (0.40) > DCE (0.36) > DD + Dec-1 (0.31) > TCE (0.05) > PhH (0.03) > PhMe (0.002) > CHCl₃ (<0.001);

Cm(III): PhNO₂ (3.42) > F-3 (2.35) > CCl₄ (0.23) ~ DCE (0.23) > DD + Dec-1 (0.16) > TCE (0.04) > PhH (<0.001) ~ PhMe (<0.001) ~ CHCl₃ (<0.001).

Таким образом, для Am(III) и Cm(III) наблюдаются одинаковые зависимости D от природы разбавителя. В случае Eu(III) подобная зависимость несколько отличается от таковой для Am(III). Однако для всех трех металлов самая высокая экстрагируемость наблюдается для систем с ароматическими углеводородами, содержащими нитрогруппы.

Таблица 3. Значения тангенсов углов наклона и достоверности линейной аппроксимации зависимостей $\lg(D_M) - \lg([\text{NO}_3^-]_{\text{в.ф.}})$ при экстракции Eu(III), Am(III) и Cm(III) из растворов азотной кислоты 0.1 М TBDGA в PhH, PhMe и CHCl₃, а также соотношение M : NO₃⁻ в экстрагируемых соединениях

Разбавитель	M	tgα	R ²	M : NO ₃ ⁻
PhMe	Eu	4.1	0.9563	1 : 4
	Am	4.1	0.9659	1 : 4
	Cm	2.7	0.9986	1 : 3
PhH	Eu	4.3	0.9561	1 : 4
	Am	3.9	0.9471	1 : 4
	Cm	2.8	0.9930	1 : 3
CHCl ₃	Eu	3.8	0.9665	1 : 4
	Am	4.1	0.9814	1 : 4
	Cm	2.7	0.9907	1 : 3

Причиной этого явления может быть дополнительная сольватация катиона металла молекулами разбавителя. Атомы кислорода нитрогрупп несут на себе частичный отрицательный заряд. При этом угол O–N–O хорошо подходит для хелатирования катиона металла. Подтверждением высказанного предположения может служить тот факт, что в системах с нитробензолом при экстракции Eu(III) [26] и Am(III) [27] TODGA из азотной кислоты соотношения металл : лиганд в экстрагируемых соединениях равны 1:2. При этом для указанных систем характерна наибольшая экстракционная способность. Еще одним доказательством может служить моно- и бидентатная координация сходного по строению с нитрогруппой нитрат-аниона в соединениях, образующихся при экстракции Eu(III) и Am(III) N,N'-диметил-N,N'-диоктилгексилэтоксималонамидом из нитратных растворов [28]. Некоторое уменьшение D металлов при переходе от PhNO₂ к F-3 может быть связано с уменьшением электронной плотности на атомах кислорода нитрогрупп за счет электроноакцепторного действия трифторметильного заместителя. Для четыреххлористого углерода, 1,2-дихлорэтана и смеси *n*-додекана с деканолом-1 (объемное отношение 90 : 10) сольватация катиона металла нехарактерна. Наличие такого эффекта можно предположить только для систем с DCE, на что указывает соотношение TODGA : Am(III) в экстрагируемом соединении, равное 2 : 1 [20]. Одна-

ко этот эффект должен быть выражен значительно слабее, чем для атомов кислорода нитрогрупп. Наименьшая экстракционная способность, характерная для систем с ароматическими углеводородами, не содержащими заместителей или содержащими алкильные заместители, а также с хлороформом, связана с сольватацией молекулами этих разбавителей активных групп экстрагента. В случае PhH и PhMe происходит донирование электронной плотности карбонильных атомов кислорода на сопряженную π -систему ароматического кольца, а хлороформ выступает донором водородной связи. При этом взаимодействие первого типа значительно слабее, чем второго, что объясняет понижение экстракционной способности TBDGA при переходе от систем с ароматическими углеводородами к системам с CHCl_3 . Таким образом, вероятнее всего на значения коэффициентов распределения металлов влияет не полярность разбавителя, а его способность сольватировать катион металла или активные группировки экстрагента. В первом случае будет наблюдаться увеличение экстракционной способности TBDGA, а во втором – ее уменьшение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована зависимость коэффициентов распределения Eu(III), Am(III) и Cm(III) от концентрации азотной кислоты в равновесной водной фазе при экстракции их TBDGA в 5 различных разбавителях. Найдены условия разделения пар Eu(III)/Am(III) и Am(III)/Cm(III). Предложено объяснение наблюдаемому повышению коэффициентов разделения пары Am(III)/Cm(III) с увеличением концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе. Выявлены закономерности во влиянии природы разбавителя на экстракционную способность TBDGA по отношению к Eu(III), Am(III) и Cm(III).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичном финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Госзадания ИФХЭ РАН на 2023 год с использованием оборудования ЦКП ИФХЭ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0033831123050039 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Taylor R.* Reprocessing and Recycling of Spent Nuclear Fuel. Elsevier, 2015.
2. *Herbst R.S., Baron P., Nilsson M.* // Advanced Separation Techniques for Nuclear Fuel Reprocessing and Radioactive Waste Treatment. Elsevier, 2011. P. 141–175.
3. *Birkholzer J., Houseworth J., Tsang C.-F.* // Annu. Rev. Environ. Res. 2012. Vol. 37. P. 79–106.
4. *Cohen B.L.* // CRC Handbook of Environmental Radiation. CRC, 2019. P. 269–304.
5. *Liu B., Han J., Liu F., Sheng J., Li Z.* // Prog. Nucl. Energy. 2020. Vol. 119. Article 103148.
6. *Baron P., Cornet S.M., Collins E.D., DeAngelis G., Del Cul G., Fedorov Y., Glatz J.P., Ignatiev V., Inoue T., Khaperskaya A.* // Prog. Nucl. Energy. 2019. Vol. 117. Article 103091.
7. *Leoncini A., Huskens J., Verboom W.* // Chem. Soc. Rev. 2017. Vol. 46, N 23. P. 7229–7273.
8. *Evsyunina M.V., Matveev P.I., Kalmykov S.N., Petrov V.G.* // Moscow Univ. Chem. Bull. 2021. Vol. 76, N 5. P. 287–315.
9. *Ansari S.A., Pathak P., Mohapatra P.K., Manchanda V.K.* // Sep. Purif. Rev. 2011. Vol. 40, N 1. P. 43–76.
10. *Magnusson D., Christiansen B., Glatz J., Malmbeck R., Modolo G., Serrano-Purroy D., Sorel C.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2009. Vol. 27, N 1. P. 26–35.
11. *Modolo G., Asp H., Schreinemachers C., Vijgen H.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2007. Vol. 25, N 6. P. 703–721.
12. *Chapron S., Marie C., Arrachart G., Miguiditchian M., Pellet-Rostaing S.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2015. Vol. 33, N 3. P. 236–248.
13. *Gujar R.B., Ansari S.A., Mohapatra P.K., Leoncini A., Verboom W.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2016. Vol. 309, N 2. P. 819–825.
14. *Шаров В.Э., Костикова Г.В.* // Радиохимия. 2023. Т. 65, № 1. С. 47–53.
15. *Mowafy E.A., Aly H.F.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2006. Vol. 24, N 5. P. 677–692.

16. Sasaki Y., Rapold P., Arisaka M., Hirata M., Kimura T., Hill C., Cote G. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2007. Vol. 25, N 2. P. 187–204.
17. Елисеев И.И. Диамиды дикарбоновых кислот-экстрагенты и ионофоры для извлечения и определения радионуклидов: Автореф. дис. ... к.х.н. СПб.: Радиохимический ин-т им. В.Г. Хлопина, 2011. С. 8–10.
18. Turanov A.N., Karandashev V.K., Kharlamov A.V., Bondarenko N.A., Khvostikov V.A. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2019. Vol. 37, N 1. P. 65–80.
19. Chen Z., Yang X., Song L., Wang X., Xiao Q., Xu H., Feng Q., Ding S. // *Inorg. Chim. Acta.* 2020. Vol. 513. Article 119928.
20. Panja S., Mohapatra P.K., Tripathi S.C., Gandhi P.M., Janardan P. // *J. Membr. Sci.* 2012. Vols. 403–404. P. 71–77.
21. Лебедев И.А., Пирожков С.В., Яковлев Г.Н. // *Радиохимия.* 1960. Т. 2, № 5. С. 549–558.
22. Николаев А.В., Рябинин А.И., Афанасьев Ю.А. // *Радиохимия.* 1970. Т. 12, № 2. С. 326–335.
23. Sasaki Y., Sugo Y., Tachimori S. // *Int. Conf. «Scientific Research on the Back-End of the Fuel Cycle for the 21 Century» (Atalante 2000).* P. 6.
24. Sun G.-X., Cui Y., Zhang Z.-W., Xu R.-Q., Jiang R.-T., Sun S.-X. // *J. Serb. Chem. Soc.* 2004. Vol. 69, N 8–9. P. 675–681.
25. Wohlfahrt C. *Pure Liquids: Data: Part 2 of Static Dielectric Constants of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures.* Springer, 1991. P. 5–228.
26. Ansari S.A., Pathak P.N., Manchanda V.K., Husain M., Prasad A.K., Parmar V.S. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2005. Vol. 23, N 4. P. 463–479.
27. Sasaki Y., Sugo Y., Morita K., Nash K.L. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2015. Vol. 33, N 7. P. 625–641.
28. Gannaz B., Antonio M.R., Chiarizia R., Hill C., Cote G. // *Dalton Trans.* 2006. N 38. P. 4553.

Influence of the Nature of the Diluent on the Extraction Capacity of N,N,N',N'-Tetrabutyl diglycolamide to Eu(III), Am(III) and Cm(III)

V. E. Sharov* and G. V. Kostikova

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119991 Russia*

*e-mail: sharov.vladislav.4444@gmail.com

Received March 31, 2023; revised July 12, 2023; accepted July 19, 2023

The influence of HNO₃ concentration on the extraction of Eu(III), Am(III) and Cm(III) by N,N,N',N'-tetrabutyl diglycolamide in 5 diluents (nitrobenzene, toluene, 1,2-dichloroethane, 1,1,2,2-tetrachloroethane and chloroform) was studied. The dependence of the distribution ratios of the listed metals on the nature of the diluent was examined. The extraction of Eu(III), Am(III) and Cm(III) decreases in the following order: nitrobenzene > *m*-trifluoromethylnitrobenzene > mixture of *n*-dodecane and decanol-1 (90 : 10 vol/vol) > tetrachloromethane > 1,2-dichloroethane > benzene > 1,1,2,2-tetrachloromethane > toluene > chloroform. The conditions for the separation of Eu(III)/Am(III) and Am(III)/Cm(III) pairs were determined. The explanation of the observed increase of the Am(III)/Cm(III) separation factors with the increase of the nitric acid concentration in the equilibrium aqueous phase was suggested.

Keywords: extraction, diluents, N,N,N',N'-tetrabutyl diglycolamide, europium, americium, curium

СРАВНЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАОКТИЛДИГЛИКОЛЬАМИДА ПО ОТНОШЕНИЮ К ЛЮТЕЦИЮ И ИТТЕРБИЮ

© 2023 г. Н. А. Семенова*, Л. В. Красников,
А. А. Лумпов, Н. В. Сапожникова, О. Л. Жукова

Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мушинский пр., д. 28
*e-mail: nsemenova@khlopin.ru

Поступила в редакцию 10.04.2023, после доработки 04.07.2023, принята к публикации 11.07.2023

Сопоставлены сорбционные характеристики твердых экстрагентов на основе N,N,N',N'-тетраоктилдигликольамида DGA Resin (Triskem, Франция) и AXIONIT MND 40T (Россия) в статических и динамических условиях по отношению к Lu и Yb. Показано, что для AXIONIT MND 40T (ТВЭКС-ТОДГА) в отличие от DGA Resin (ТВЭКС-ДГА) сорбционное равновесие достигается значительно медленнее и существенно зависит от температуры и размера гранул. Исследована десорбция иттербия и лютеция различными реагентами. Показано, что наиболее эффективными десорбентами являются растворы ДТПА и цитрата аммония. Найдены и апробированы на реальных растворах оптимальные условия концентрирования растворов, содержащих иттербий и лютеций.

Ключевые слова: твердые экстрагенты, сорбция, десорбция, N,N,N',N'-тетраоктилдигликольамид, иттербий, лютеций.

DOI: 10.31857/S0033831123050040, **EDN:** ХТАQRF

ВВЕДЕНИЕ

^{177}Lu является одним из перспективных радиоизотопов, применяемых в лечении и диагностике онкологических заболеваний. Медицинский препарат безносительный (пса) ^{177}Lu получают в результате радиохимической переработки изотопа ^{176}Yb , облученного в ядерном реакторе. Вследствие короткого периода полураспада ^{177}Lu ($T_{1/2}$ 6.73 сут) основными критериями приемлемости технологий, используемых для выделения ^{177}Lu из облученных иттербиевых мишеней, являются эффективность очистки лютеция от иттербия (более 10^5), время, затрачиваемое на эту очистку, и выход лютеция. Близость химических свойств Yb(III) и Lu(III) приводит к необходимости использования многостадийных методов, особенно для мишеней массой более 100 мг. Одним из перспективных направлений в разработке технологии выделения пса ^{177}Lu яв-

ляется экстракционная хроматография. Некоторые из существующих и разрабатываемых технологий выделения ^{177}Lu из массивных облученных иттербиевых мишеней используют твердофазный экстрагент (ТВЭКС) на основе N,N,N',N'-тетраоктилдигликольамида (ТОДГА). Например, в работах [1, 2] такой ТВЭКС используется для концентрирования и коррекции кислотности элюатов между стадиями хроматографического выделения лютеция из иттербиевой мишени. В этой связи представляется актуальным:

– сравнить сорбционные свойства ТВЭКСов с ТОДГА различных производителей, а именно: ТВЭКС-ТОДГА на основе сополимера стирола с дивинилбензолом (AXIONIT MND 40T производства ЗАО «АксионРДМ», Пермь) и ТВЭКС-ДГА (DGA Resin, Triskem) на основе полиакрильной матрицы;

Таблица 1. Характеристики ТВЭКСов

Название	AXIONIT MND 40T	DGA-Normal Resin
Матрица	стирол-дивинилбензольная	акрилатная
Удельный объем, см ³ /г	1.96	2.6
Емкость, мг-экв/г	0.5–0.7	0.6
Размер гранул, мм	0.315–0.50	0.05–0.1
Насыпная плотность, г/см ³	0.50–0.52	0.38
Содержание ТОДГА, мас%	40	40

– найти оптимальные условия концентрирования растворов, содержащих иттербий и лютеций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ТВЭКСы с представленными в табл. 1 характеристиками.

Для проведения сорбционных экспериментов в статических условиях навеску ТВЭКСа перемешивали при требуемой температуре с раствором металлов заданное время, затем образец центрифугировали и раствор анализировали.

Сорбционные эксперименты в динамических условиях осуществляли с помощью стеклянных хроматографических колонок (Omnifit). Колонки заполняли водной суспензией сорбента, которую предварительно дегазировали, затем насыщали азотной кислотой. Анализируемый раствор пропускали через колонку с заданной скоростью и собирали фракционно.

Концентрацию металлов в растворах определяли на спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС) Varian 725 OES.

Статическую обменную емкость (СОЕ) рассчитывали по формуле (1):

$$\text{СОЕ} = (C_0 - C)V/m \text{ (мг/г)}, \quad (1)$$

где C_0 – исходная концентрация металла, мг/см³; V – объем раствора, см³; C – концентрация в растворе после сорбции, мг/см³; m – масса сорбента, г.

Степень извлечения ионов металлов из раствора рассчитывали по формуле (2):

$$\alpha_s = (C_0 - C)/C_0 (\%), \quad (2),$$

Степень извлечения ионов металлов из ТВЭКСа (десорбции) рассчитывали по формуле (3):

$$\alpha_d = 1 - (m_0 - m_i)/m_0 (\%), \quad (3),$$

где m_0 – исходная масса элемента на ТВЭКСе, мг; m_i – масса элемента в объеме десорбата, мг.

По объему до «проскока» и объему насыщения рассчитывали рабочую (ДОЕ) и полную (ПДОЕ) динамические обменные емкости сорбента:

$$\text{ДОЕ} = C_0 V_{s1}/m, \quad (4)$$

$$\text{ПДОЕ} = (V_{s2} C_0 - \Sigma V_{sol} C)/m, \quad (5)$$

где V_{s1} – объем раствора, пропущенный через сорбент до появления металлов в фильтрате, см³; m – масса воздушно-сухого сорбента, г; V_{s2} – объем раствора, пропущенный через сорбент до уравнивания концентраций ионов в фильтрате и исходном растворе, см³; ΣV_{sol} – суммарный объем порций фильтрата после появления ионов («проскока»), см³.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Параметры хроматографического процесса с использованием ТВЭКСов определяются их сорбционными свойствами. В работах [3–5] рассмотрены сорбционные свойства ТВЭКС-ТОДГА отечественного производства по отношению к некоторым лантанидам и актинидам. Однако ни лютеций, ни иттербий не вошли в их число. Поэтому с точки зрения перспектив использования отечественного ТВЭКС-ТОДГА для получения лютеция-177 медицинского назначения необходимо рассмотреть его сорбционные свойства как в статическом, так и в динамическом режиме и сравнить их со свойствами зарубежного аналога.

Статическая сорбция

Извлечение лютеция и иттербия из азотнокислых растворов происходит с практически одинаковой эффективностью. В то же время степень извле-

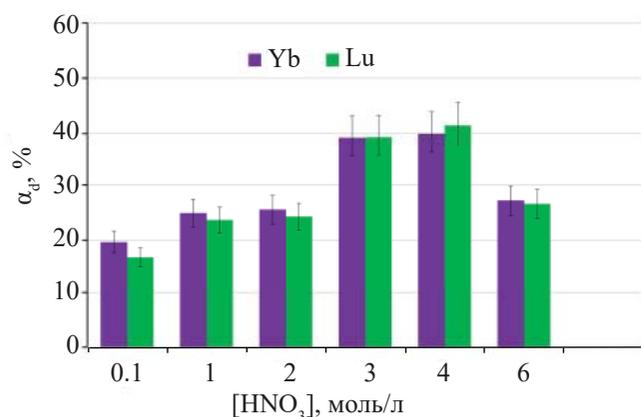


Рис. 1. Зависимость степени извлечения Yb и Lu на ТВЭКС-ТОДГА от концентрации азотной кислоты. Время контакта 2 ч, T : Ж = 8 г/л; исходный раствор: Yb 0.8, Lu 0.06 г/л.

чения существенно зависит от концентрации азотной кислоты, достигая максимальных значений в 3–4 моль/л HNO₃ (рис. 1).

Сорбционная обменная емкость как для иттербия, так и для лютеция на ТВЭКС-ТОДГА одинакова и напрямую зависит от времени контакта фаз и размера гранул (табл. 2). Полученные данные по статической обменной емкости объясняют такой большой разброс значений паспортной емкости – от 0.5 до 0.7 мг-экв/г. Максимальное значение (0.7 мг-экв/г) достигается для фракции с диаметром гранул от 0.25 до 0.5 мм за 3 ч, а минимальное (0.5 мг-экв/г) – за это же время для более крупной фракции ($d \geq 0.5$ мм). При этом, если за первые полчаса на ТВЭКСе с меньшим размером частиц сорбируется до 85% металла, то на более крупной фракции – только 50%.

Таблица 2. Зависимость времени установления сорбционного равновесия от размера частиц для ТВЭКС-ТОДГА. T : Ж = 8 г/л, исходный раствор: Yb 0.8, Lu 0.06 г/л.

Диаметр гранул d , мм	Степень извлечения α , %						СОЕ			
	Lu			Yb			Yb, мг/г		Yb, % от max*	
	время контакта, ч									
	0.5	1	3	0.5	1	3	0.5	3	0.5	3
$0.25 \leq d < 0.5$	31	31	39	33	32	39	34	38	85	95
$d \geq 0.5$	21	25	36	22	26	36	20	31	50	78

* Паспортные данные по емкости ТВЭКС-ТОДГА 0.5–0.7 мг-экв/г, что для Yb составляет 29–40 мг/г.

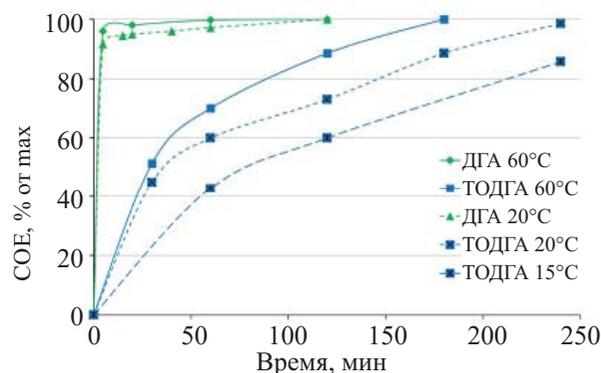


Рис. 2. Зависимость времени установления сорбционного равновесия от температуры. Сорбция из 3 моль/л HNO₃

Последующие эксперименты, учитывая такую зависимость свойств от размера частиц, проводили на мелкой фракции ТВЭКСа.

Для ТВЭКС-ДГА сорбционное равновесие устанавливается быстро (в течение нескольких минут) уже при комнатной температуре, а для ТВЭКС-ТОДГА для достижения максимального значения СОЕ (табл. 3) даже при 60°C требуется более 3 ч (рис. 2).

Таким образом, хотя численные характеристики статической сорбции для обоих ТВЭКСов практически одинаковы, для ТВЭКС-ТОДГА их достижение требует существенно большего времени и повышенной температуры.

Статическая десорбция

Для десорбции иттербия и лютеция с ТВЭКСов на основе ТОДГА могут применяться разбавленные

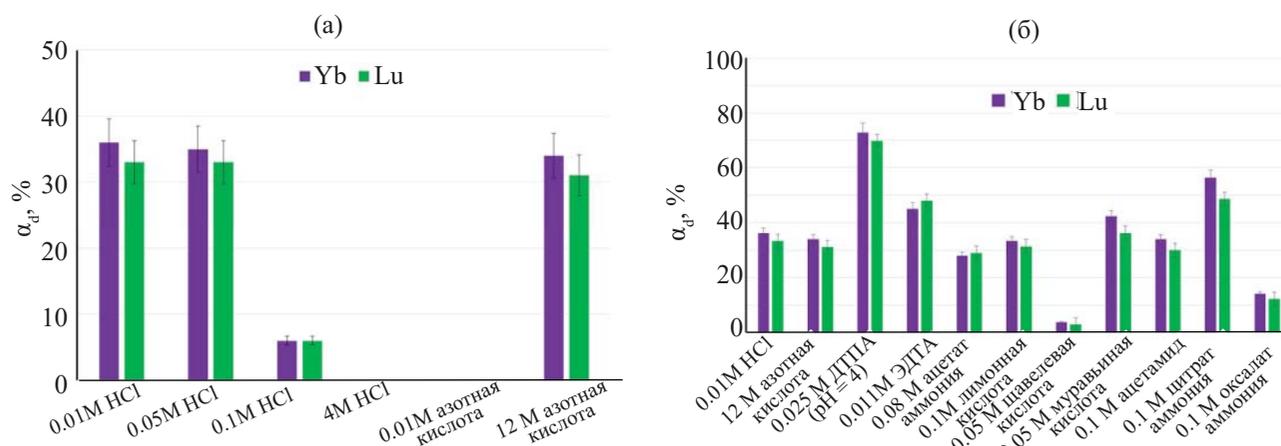


Рис. 3. Десорбция Yb и Lu с ТВЭКС-ТОДГА: (а) минеральными кислотами, (б) комплексообразователями. Масса сорбента 0.1 г; содержание Yb 3.5, Lu 0.3 мг; объем раствора 10 мл, время контакта 1 ч.

растворы минеральных кислот, концентрированная азотная кислота и растворы различных комплексообразователей [1–6]. Сравнение различных десорбентов показало, что такие комплексообразователи, как диэтилентриаминпентауксусная кислота

Таблица 3. Значения COE по Yb при сорбции из 3 моль/л HNO_3

Параметр	ТОДГА*	ДГА
COE, мг/г	35	35
COE, мг/см ³	18	14

* Достигается при более длительном (>3 ч) контакте фаз

Таблица 4. Десорбция Yb с ТВЭКС-ТОДГА растворами ДТПА (объем раствора 10 см³, масса ТВЭКСа 0,1 г, содержание Yb 3,5 мг, Lu 0,3 мг, время контакта 1 ч)

Параметр	0.0125 M ДТПА			0.025 M ДТПА		
	pH					
	2	4	6.6	2	4	6
α_d Yb, %	<1	~60	~60	<1	~70	~65
α_d Lu, %	<1	~60	~60	<1	~70	~60

Таблица 5. Зависимость α_d Yb и Lu с ТВЭКСов от концентрации раствора цитрата аммония (объем раствора 10 см³, масса ТВЭКСа 0.1 г, содержание Yb 3.5, Lu 0.3 мг, время контакта 1 ч)

Цитрат аммония, M	α_d , %			
	Lu		Yb	
	ДГА	ТОДГА	ДГА	ТОДГА
0.1	55	48	58	56
0.05	55	48	60	56
0.01	47	41	51	43

(ДТПА) и цитрат аммония, значительно лучше извлекают иттербий и лютеций с ТВЭКС-ТОДГА, чем растворы минеральных кислот (рис. 3).

ДТПА и цитрат аммония наиболее эффективно извлекают иттербий из слабокислых растворов (pH 4–6). В случае ДТПА для полной десорбции концентрация должна быть более 0.01, а для цитрата аммония – не менее 0.05 моль/л (табл. 4 и 5).

Анализ результатов экспериментов в статических условиях позволяет утверждать, что в основном различия отечественного и импортного ТВЭКСов обусловлены размером гранул и характером пор сорбентов. Максимальное значение COE у обоих ТВЭКСов из 3 моль/л HNO_3 ~35 мг/г, но время достижения этого значения разное. При фракционировании по размеру частиц и использовании наиболее мелкой фракции сорбционные характеристики ТВЭКС-ТОДГА по отношению к лютецию и иттербию становятся значительно ближе к зарубежному аналогу.

Сорбция в динамических условиях

Для осуществления концентрирования и коррекции кислотности элюатов между стадиями хроматографического выделения лютеция из иттербиевой мишени необходимо определить параметры сорбции и десорбции в динамических условиях. Сравнение полученных значений ПДОЕ выявило существенную разницу между отечественной и импортной смолами (рис. 4, табл. 6) как по величине, так

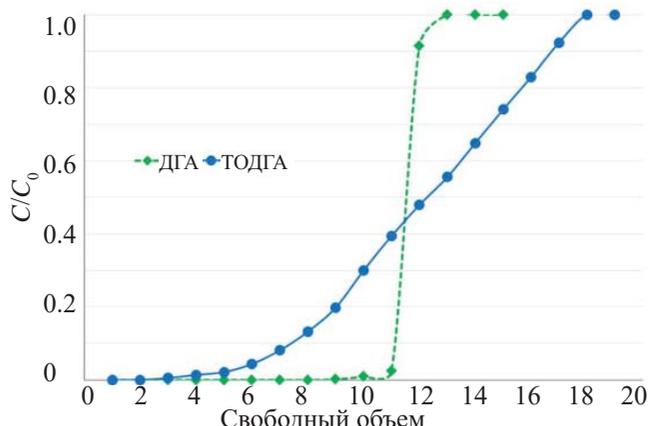


Рис. 4. Фронтальные кривые насыщения ТВЭКсов по Yb (3 моль/л HNO₃, скорость 0.51 см³/(мин·см²), температура 20°C).

и по объему до «проскока». В отличие от статической сорбции в динамическом режиме существенно сказывается влияние концентрации азотной кислоты на извлечение металлов обоими ТВЭКсами. Значение ПДОЕ при сорбции из 4 моль/л HNO₃ выше, чем при извлечении из 3 моль/л HNO₃: для ТВЭКс-ТОДГА на ~30% и для ТВЭКс-ДГА на 50%.

Отличие скорости достижения равновесной концентрации при определении ПДОЕ согласуется с данными по статической сорбции и обусловлено теми же причинами. Очевидно, что для ТВЭКс-ТОДГА для получения фронтальной выходной кривой потребуется существенно снизить скорость подачи раствора, что может оказаться неприемлемым для технологического применения.

Таблица 6. Значения ПДОЕ по Yb (скорость 0.51 см³/(мин·см²))

Параметр	ТОДГА	ДГА	ТОДГА	ДГА
	3 М HNO ₃		4 М HNO ₃	
ПДОЕ, мг/г	15	24	20	36
ПДОЕ, мг/см ³	7.6	10.3	10.1	15.4

Таблица 7. Зависимость значения ПДОЕ от скорости подачи раствора (4 моль/л HNO₃)

Скорость, см ³ /(мин·см ²)	ПДОЕ, мг/г	
	ТОДГА	ДГА
0.25	24.1	–
0.51	20	36
0.76	15.6	37

Действительно, при снижении скорости значения ПДОЕ для ТВЭКс-ТОДГА увеличиваются, а для ТВЭКс-ДГА не меняется (табл. 7).

В динамических условиях, так же как и в статических, наиболее эффективна десорбция растворами ДТПА и цитрата аммония (рис. 5, а). Однако при элюировании цитратом аммония более 95% иттербия и лютеция концентрируется в одном свободном объеме, а при элюировании ДТПА – в двух (рис. 5, б).

В найденных оптимальных для каждого сорбента условиях (исходный раствор и промывка – 4 моль/л HNO₃, десорбент – 0.1 моль/л цитрат аммония) было проведено хроматографическое концентрирование раствора лютеция и иттербия. На

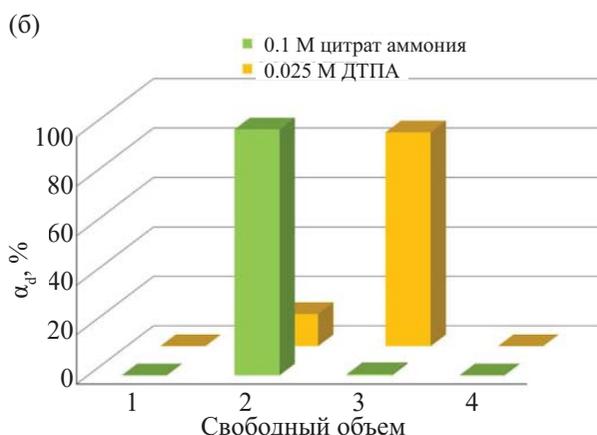
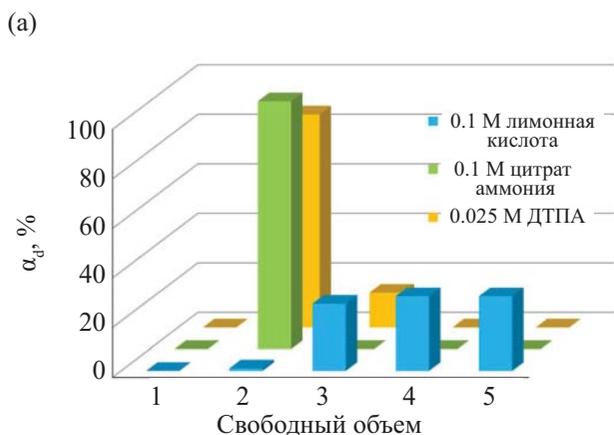


Рис. 5. Десорбция Yb различными элюентами в динамическом режиме: (а) с ТВЭКс-ДГА (скорость подачи растворов 0.76 см³/(см²·мин)), (б) с ТВЭКс-ТОДГА (скорость подачи растворов 0.5 см³/(см²·мин)).

Таблица 8. Состав модельного раствора.

Металл	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	P	Zn	Lu	Yb
Концентрация, мг/л	65	40	25	570	15	40	10	5	40	545

ТВЭКС-ТОДГА удается сконцентрировать 100 см³ раствора (25 мг Yb) в 11 раз (9 см³, 3 свободных объема) менее чем за 5 ч (рис. S1). В то же время на ТВЭКС-ДГА за счет большего ПДОЕ за 4 ч удалось сконцентрировать 400 см³ раствора (100 мг Yb) в ~30 раз (12 см³, 2 свободных объема) (рис. S2).

В рамках разрабатываемой технологической схемы выделения лютеция из массивной иттербиевой мишени [2] на стадию концентрации и коррекции исходного для хроматографического разделения раствора направляется продукт после экстракционного и выпарного передела. Соответственно, такой продукт содержит значимые количества примесей различных металлов, наличие которых может по-

влиять и на процесс концентрирования, и на качество конечного продукта. В экспериментах на модельном растворе (табл. 8) было показано, что в выбранных условиях удается не только сконцентрировать раствор лютеция и иттербия, но и практически полностью очистить его от посторонних металлов (рис. 6 и 7) как на ТВЭКС-ДГА, так и на ТВЭКС-ТОДГА.

В значительных количествах в концентрированный элюат попадает только кальций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных экспериментальных данных позволил констатировать принципиальное сходство отечественного и импортного ТВЭКСов по отношению к лютецию и иттербию и выявить существенные различия по таким параметрам, как скорость достижения сорбционного равновесия и предельная динамическая емкость. Такие отличия в сорбционных свойствах обусловлены структурой пор и размерами гранул сорбентов. Для обоих сорбентов найдены и апробированы [2] на реальных растворах оптимальные условия концентрирования растворов, содержащих иттербий и лютеций.

По нашему мнению, отечественный ТВЭКС при достижении сравнимых характеристик гранул будет иметь существенные экономические преимущества над импортной продукцией фирмы Triskem.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0033831123050040 для авторизованных пользователей.

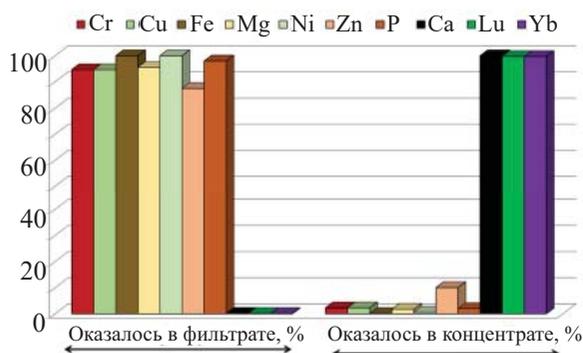


Рис. 6. Распределение элементов при концентрировании модельного раствора на ТВЭКС-ДГА (40% загрузка колонки по сумме Yb и Lu).

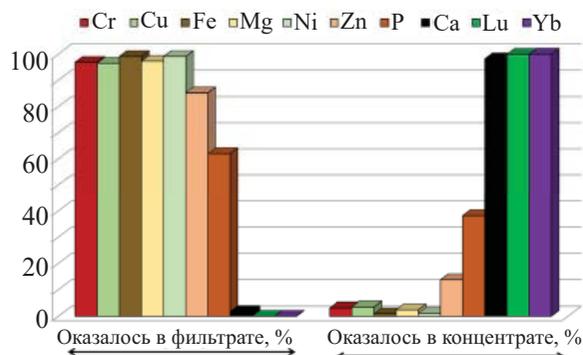


Рис. 7. Распределение элементов при концентрировании модельного раствора на ТВЭКС-ТОДГА (40% загрузка колонки по сумме Yb и Lu).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Horwitz E.P., McAlister D.R., Bond A.H., Barrans R.E., Williamson J.M. // *Appl. Radiat. Isot.* 2005. Vol. 63. P. 23–36.
2. Наумов А.А., Голецкий Н.Д., Пузиков Е.А., Амбул Е.В., Дедов Н.А., Сатишур Н.В., Семенова Н.А., Родионов С.А. // X Рос. конф. с междунар. участием «Радиохимия-2022»: Сб. тезисов. СПб., 2022. С. 120
3. Некрасова Н.А., Милютин В.В., Каптаков В.О. // *Тр. Кольского науч. центра РАН.* 2019. Т. 10, № 1–3. С. 220–225.
4. Некрасова Н.А., Милютин В.В., Зеленин П.Г. // *Тр. Кольского науч. центра РАН.* 2019. Т. 10, № 1–3. С. 226–229.
5. Баулин В.Е., Баулин Д.В., Усолкин А.Н., Ивенская Н.М., Власова Н.В., Козлов П.В., Ремизов М.Б., Чухланцева Е. В., Цивадзе А.Ю. // *Сорбц. и хроматограф. процессы.* 2018. Т. 18, № 5. С. 717–725.
6. Husain M.B., Ansari S.A., Mohapatra P.K., Gupta R.K., Parmar V.S., Manchanda V.K. // *Desalination.* 2008. Vol. 229. P. 294–301.

Comparison of Sorption Characteristics of Solid Extractants Based on Tetraoctyldiglycolamide with Respect to Lutetium and Ytterbium

N. A. Semenova*, L. V. Krasnikov, A. A. Lumpov, N. V. Sapozhnikova, O. L. Zhukova

Khlopin Radium Institute, St. Petersburg, 194021 Russia

**e-mail: nsemenova@khlopin.ru*

Received April 10, 2023; revised July 4, 2023; accepted July 11, 2023

The paper compares the sorption characteristics of solid extractants (extraction chromatographic resin (EXC)) based on tetraoctyldiglycolamide, DGA Resin (Triskem, France) and AXIONIT MND 40T (Russia), under static and dynamic conditions with respect to Lu and Yb. It was found that for AXIONIT MND 40T (EXC-TODGA), in contrast to DGA Resin (EXC-DGA), sorption equilibrium is attained much more slowly and significantly depends on the temperature and size of the extractant granules. The desorption of ytterbium and lutetium using various reagents was studied, and the solutions of DTPA and ammonium citrate were found to be the most effective. The optimal conditions for concentration ytterbium and lutetium with the given solid extractants were determined and tested using real radioactive solutions.

Keywords: ytterbium, lutetium, sorption, solid extractants, extraction chromatographic resin, DGA

НАНОФИЛЬТРАЦИОННАЯ ОЧИСТКА ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

© 2023 г. В. О. Каптаков*, В. В. Милютин

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

Поступила в редакцию 25.02.2023, после доработки 16.04.2023, принята к публикации 22.04.2023

Приведены результаты испытаний очистки от радионуклидов реальных жидких радиоактивных отходов – кубовых остатков Кольской и Белоярской АЭС, а также низкоактивных сточных вод радиохимического корпуса Института физической химии и электрохимии РАН (ИФХЭ РАН) методом наночистки (НФ) с использованием полимерной мембраны производства российской компании «РМ Нанотех». Показано, что при одноступенчатой НФ очистке кубового остатка Кольской АЭС коэффициент очистки ($K_{оч}$) от ^{60}Co составляет 2,8, при этом очистки от ^{137}Cs практически не происходит. При очистке кубовых остатков Белоярской АЭС от ^{60}Co за счет использования пятиступенчатой схемы получен $K_{оч}$ от ^{60}Co , равный 388. Сочетание наночистки и селективной сорбции цезия на ферроцианидном сорбенте Темоксид-35 позволяет получить сухой солевой остаток, не относящийся к радиоактивным отходам. При использовании метода наночистки для очистки низкоактивных сточных вод ИФХЭ РАН степень очистки составила, %: $^{137}\text{Cs} \sim 75$, $^{90}\text{Sr} \sim 91$, $^{241}\text{Am} \sim 99,5$, $^{152}\text{Eu} \sim 91$, $^{239}\text{Pu} \sim 99,5$.

Ключевые слова: наночистка, полимерная мембрана, жидкие радиоактивные отходы, кубовые остатки АЭС, очистка, цезий, кобальт.

DOI: 10.31857/S0033831123050052, **EDN:** ХТВСТН

ВВЕДЕНИЕ

В процессе производственной и иной другой деятельности, связанной с получением и использованием радиоактивных веществ, происходит образование радиоактивно-загрязненных материалов, не подлежащих дальнейшему использованию – радиоактивных отходов (РАО) различного агрегатного состояния и уровня активности. Среди образующихся радиоактивных отходов наибольшую опасность представляют жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) ввиду их большого объема, высокой суммарной активности, а также, в случае аварийных ситуаций, возможности быстрого распространения в окружающей среде.

Среди способов переработки ЖРО заметное место занимают мембранные методы, основанные на процессах обратного осмоса, микро-, ультра- и наночистки. Указанные методы относительно других способов очистки обладают рядом преимуществ: мембранные методы не требуют больших

расходов реагентов, т.е. являются малоотходными; при их использовании достигаются высокие степени очистки, а имеющиеся мембранные аппараты достаточно компактны и удобны в эксплуатации ввиду возможности полной автоматизации процесса очистки [1].

Метод наночистки (НФ) в отличие от других баромембранных процессов включает в себя помимо диффузионного и конвективного механизма разделения также и электростатический, обусловленный наличием на поверхности НФ мембраны активных заряженных функциональных групп, диссоциирующих при контакте с разделяемым раствором [2, 3]. В связи с данным явлением при применении процесса наночистки появляется возможность более эффективного задержания многозарядных ионов по сравнению с однозарядными [4–6]. Данную особенность наночистки использовали для очистки природных и шахтных вод [7], а также питьевой воды [8] от урана. В процессе очистки НФ мембрана избирательно удаляет

90–98% урана, при этом другие микроэлементы практически не задерживаются мембраной.

В наших предыдущих работах [9–12] в экспериментах на модельных растворах было показано, что метод НФ весьма эффективен для задержания многозарядных ионов переходных металлов, урана, тория, радионуклидов стронция, кобальта, европия, плутония, органических комплексообразующих и поверхностно-активных веществ. Основной особенностью НФ мембраны является ее низкая задерживающая способность по однозарядным ионам щелочных металлов, что позволяет отделять основную неактивную солевую составляющую ЖРО низкого и среднего уровня активности – нитрат натрия – от многозарядных активных и неактивных компонентов [9, 10]. Результаты, полученные на модельных растворах, показали высокую перспективность метода НФ для переработки реальных низко- и среднеактивных ЖРО.

К такого рода ЖРО относятся, в частности, кубовые остатки выпарных аппаратов АЭС, представляющие собой высокосолевые растворы и пульпы с общим солесодержанием до 500 г/дм³. Основной солевой составляющей кубовых остатков АЭС являются нитраты натрия и калия, а также различные органические соединения [13]. Основной вклад в общую активность кубовых остатков вносят радионуклиды ¹³⁷Cs (90–95%) и ⁶⁰Co (5–10%). Основную сложность при переработке кубовых остатков составляет удаление радионуклидов кобальта, которые связаны в данных растворах в прочные органические комплексы. Для очистки кубовых остатков от ⁶⁰Co используют метод окислительной деструкции органических комплексов кобальта озоном с последующим отделением образовавшихся осадков, содержащих радиоактивный кобальт, на керамических ультрафильтрационных мембранах [14, 15]. Указанный метод отличается низкой производительностью, сложностью аппаратного оформления, а также необходимостью использования высококислотного озона.

В настоящей работе приведены результаты опытов по очистке методом нанофильтрации нескольких типов реальных ЖРО: кубовых остатков Кольской и Белоярской АЭС, а также низкоактивных сточных вод радиохимического корпуса Института физической химии и электрохимии РАН (ИФХЭ РАН).

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали нанофильтрационную полимерную НФ мембрану марки «NanoNF-1812» производства компании «РМ Нанотех», г. Владимир, с полезной площадью фильтрации 0.3 м². Характеристики мембраны и описание лабораторной установки приведены в статьях [9–12].

Эксперименты проводили по следующей методике: очищаемый раствор помещали в исходную емкость и при помощи насоса пропускали его через НФ модуль в режиме циркуляции при давлении на мембране 6.5–7.0 атм.

Периодически отбирали пробы фильтрата и циркулирующего раствора, в которых проводили измерение активности. По полученным результатам рассчитывали значение задерживающей способности (R) и коэффициент очистки ($K_{оч}$) НФ мембраны по соответствующему радионуклиду по формулам:

$$R = (1 - A_{\phi}/A_0) \times 100\%, \\ K_{оч} = A_0/A_{\phi},$$

где A_{ϕ} , A_0 – активность радионуклида в фильтрате после мембраны и в циркулирующем растворе соответственно.

Измерения pH растворов проводили с использованием иономера марки «Экотест 2000». Солесодержание определяли путём измерения электропроводности с использованием солемера марки Dist-4 (Hanna, Германия). Для приготовления модельных растворов применяли дистиллированную воду и реагенты квалификации ч.д.а. или х.ч.

Удельную активность измеряли прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М («Грин стар технолоджиз», Россия). Время измерений подбирали с целью достижения погрешности не более 15%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Очистка кубовых остатков Кольской АЭС

В качестве исходного раствора использовали реальный кубовый остаток Кольской АЭС, предварительно очищенный от ¹³⁷Cs на ферроцианидном сорбенте Термоксид-35. Солесодержание кубового

Таблица 1. Результаты очистки кубового остатка Кольской АЭС от ^{60}Co и ^{137}Cs методом нанофильтрации

Раствор	Объем раствора, см ³	Солесодержание, г/дм ³	Удельная активность, Бк/дм ³	
			^{60}Co	^{137}Cs
Исходный	568	180	12200	490
Фильтрат	165	160	4290	480
Концентрат	407	190	13100	608

остатка 180 г/дм³, рН 12. Солевой состав представлен в основном нитратами и боратами натрия и калия. Удельная активность ^{60}Co и ^{137}Cs в исходном растворе 12200 и 490 Бк/дм³ соответственно. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Результаты, приведенные в табл. 1, показывают, что при использовании НФ происходит очистка от ^{60}Co на 65% ($K_{\text{оч}} = 2.8$), при этом очистки от ^{137}Cs не происходит, что соответствует ранее полученным данным [9]. Солесодержание фильтрата уменьшилось не более чем на 12%, что соответствует данным по низкой задерживающей способности НФ по солям щелочных металлов.

Для увеличения степени очистки от ^{60}Co может быть использован метод многоступенчатой очистки, когда фильтрат после НФ направляют на повторную очистку. Ввиду ограниченности объема реального кубового остатка Кольской АЭС данный прием был продемонстрирован на примере очистки кубового остатка Белоярской АЭС.

Очистка кубового остатка Белоярской АЭС

Для очистки использовали реальный кубовый остаток Белоярской АЭС. Состав кубового остатка: солесодержание 102 г/дм³, ХПК 3.0 г O₂/дм³, рН 11.4, ^{137}Cs 6200 Бк/дм³, ^{60}Co 4770 Бк/дм³.

Методика испытаний состояла в следующем. Исходный раствор помещали в емкость объемом 5 л и при помощи насоса пропускали его через НФ модуль, фильтрат собирали в отдельную емкость, а

концентрат возвращали в исходную емкость. По исчерпанию необходимого для процесса НФ объема исходного раствора его остатки (концентрат) сливали в отдельную емкость, а полученный фильтрат снова пропускали через мембрану. Таким образом было проведено 5 последовательных циклов очистки. По полученным результатам рассчитывали значения коэффициента очистки ($K_{\text{оч}}$) от ^{60}Co . Полученные результаты приведены в табл. 2.

Полученные результаты показывают, что при проведении пятиступенчатой НФ очистки были получены коэффициент очистки от ^{60}Co более 380. Наблюдаемое резкое увеличение задерживающей способности на 4-й и 5-й ступенях, по-видимому, связано с тем, что на предыдущих стадиях происходит удаление органических компонентов раствора, которые негативно влияют на извлечение ^{60}Co . Возможность эффективного задерживания органических комплексообразующих и поверхностно-активных веществ при нанофильтрации нами было показано в работе [11]. ^{137}Cs , который находится в составе кубовых остатков в виде однозарядных ионов Cs⁺, НФ мембраной практически не задерживается.

Ограниченный объем реальных кубовых остатков АЭС не позволил нам полностью смоделировать реальный технологический процесс очистки. На практике мембранные процессы проводят, как правило, в режиме противотока, при котором фильтрат после очистки на первой ступени поступает на следующую ступень очистки, а концентрат возвращается на предыдущую ступень. При таком режиме достигается высокая степень очистки при мини-

Таблица 2. Результаты очистки кубового остатка от ^{60}Co методом нанофильтрации в многоступенчатом режиме

№ ступени	Объем раствора, см ³			Удельная активность ^{60}Co , Бк/дм ³		$K_{\text{оч}}$	
	исходный	фильтрат	концентрат	исходный	фильтрат	на ступени	общий
1	2400	1965	435	4770	2270	2.10	2.10
2	1965	1530	435	2270	960	2.36	4.97
3	1530	1145	385	960	540	1.78	8.83
4	1145	765	380	540	57	9.47	83.7
5	765	370	395	57	12.3	4.63	387.8

Таблица 3. Радиохимический анализ сухого остатка кубового остатка после сорбционной и нанофильтрационной очистки

Радионуклид	A_i , Бк/кг	МЗУА,* Бк/кг	$A_i/МЗУА_i$
^{137}Cs	400	1.0×10^4	0.04
^{60}Co	2300	1.0×10^4	0.23
^{40}K	3570	1.0×10^5	0.04
^{22}Na	5540	1.0×10^4	0.55
Всего	11810	–	0.86

* МЗУА – минимально значимая удельная активность (НРБ-99/2009. Нормы радиационной безопасности).

мальном количестве концентрата (не более 10–15% от объема исходного раствора). Это прием является стандартным и широко используется в технологиях водоподготовки и очистки сточных вод [1].

Фильтрат после пятиступенчатой очистки пропустили через сорбент Термоксид-35 для очистки от ^{137}Cs , выпарили досуха и высушили при температуре 105°C в течение 16 ч. Полученный сухой остаток проанализировали на содержание радионуклидов. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Согласно НРБ-99/2009 материал, для которого $\Sigma A_i/МЗУА_i < 1$, не относится к радиоактивным отходам. Таким образом, сочетание сорбционной очистки кубового остатка от ^{137}Cs и НФ очистки от ^{60}Co позволяет перерабатывать кубовые остатки АЭС с получением солевого остатка, не относящегося к категории радиоактивных отходов.

Очистка низкоактивных сточных вод радиохимического корпуса ИФХЭ РАН

Низкоактивные ЖРО, образующиеся при работах с радиоактивными веществами в радиохимическом корпусе ИФХЭ РАН, представляют собой слабощелочные растворы с общим содержанием в диапазоне $0.25\text{--}0.5 \text{ г/дм}^3$. Кроме неорганических солей в сточных водах присутствуют примеси органических веществ (оксалаты, комплексоны, ПАВ, масла и др.). Показатель ХПК, характеризующий общее содержание окисляемых органических веществ, обычно варьируется в диапазоне $50\text{--}150 \text{ мг О}_2/\text{дм}^3$. Суммарная альфа- и бета-активность ЖРО определяется в основном радионуклидами ^{241}Am , ^{239}Pu , ^{137}Cs , ^{90}Sr + ^{90}Y и, как правило, находится в диапазоне $10\text{--}30$ и $25\text{--}150 \text{ Бк/дм}^3$ соответственно.

Для проверки возможности использования метода НФ для очистки низкоактивных ЖРО радиохимического

корпуса ИФХЭ РАН из технологической емкости была отобрана усредненная проба сточной воды. Химический состав пробы: общее содержание 0.25 г/дм^3 , общая жесткость 2.5 мг-экв/дм^3 , ХПК $50 \text{ мг О}_2/\text{дм}^3$, pH 8.3; суммарная альфа- и бета-активность 10 ± 1 и $25 \pm 3 \text{ Бк/дм}^3$ соответственно.

В связи с низкой удельной активностью воды при проведении испытаний в нее вносили индикаторные количества радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{241}Am , ^{152}Eu , ^{239}Pu в количестве $10^3\text{--}10^4 \text{ Бк/дм}^3$. После внесения меток пробу перемешивали и выдерживали в течение 5 сут для установления равновесия в системе.

В ходе испытаний через НФ мембрану пропустили 1 л исходной воды, содержащую извлекаемый радионуклид. После получения 500 мл фильтрата очистку прекращали и определяли удельную активность радионуклида в фильтрате.

С целью сравнения эффективности применения НФ мембраны сточную воду, содержащую извлекаемые радионуклиды, фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента» с размером пор около 5 мкм и через керамическую микрофильтрационную мембрану с размером пор 0.2 мкм. Полученные результаты представлены в табл. 4.

Из приведенных результатов видно, что метод НФ позволяет эффективно очищать низкоактивные сточные воды ИФХЭ РАН от всех присутствующих радионуклидов. Наибольшая степень очистки (более 99%) наблюдается для радионуклидов ^{241}Am и ^{239}Pu , которые в данных условиях находятся в воде в виде коллоидных и псевдоколлоидных частиц, эффективно задерживаемых НФ мембраной. Обращает на себя внимание значительное расхождение между показателями задержания ^{152}Eu и ^{241}Am бумажным фильтром. Это, по-видимому, связано с различным исходным химическим состоянием

Таблица 4. Значения задерживающей способности (R) при очистке низкоактивных сточных вод ИФХЭ РАН

Тип фильтрующего материала	R , %				
	^{137}Cs	^{90}Sr	^{241}Am	^{152}Eu	^{239}Pu
НФ	75 ± 7	90.8 ± 1.8	99.4 ± 0.1	91.2 ± 1.7	99.6 ± 0.5
МФ	69 ± 6	12.7 ± 1.8	91.1 ± 1.8	89.5 ± 1.8	48.7 ± 1.0
Бумажный фильтр	7.4 ± 2.0	1.8 ± 0.5	13.4 ± 17	88.1 ± 2.4	1.2 ± 0.6

радионуклидов до их попадания в сточные воды. В связи с тем, что эти и другие радионуклиды попадают в сточные воды из различных лабораторий в различном химическом и фазово-дисперсном состоянии, их состояние в реальных сточных водах очень сложное и непостоянное. Как видно из представленных в табл. 4 результатов, метод нанофильтрации является эффективным для удаления различных радионуклидов, особенно находящихся в коллоидной форме и в виде многозарядных ионов.

Относительно высокое значение степени извлечения ^{137}Cs (около 75%) обусловлено присутствием в составе воды грубо- и мелкодисперсных частиц нерастворимых веществ – алюмосиликатов (глин), кремнекислоты, гидроксидов металлов и других примесей неорганической и органической природы, на поверхности которых происходит эффективная сорбция цезия с образованием псевдоколлоидов, которые эффективно задерживаются НФ мембраной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена возможность использования метода нанофильтрации для очистки от радионуклидов нескольких типов реальных ЖРО: кубовых остатков Кольской и Белоярской АЭС, а также низкоактивных сточных вод радиохимического корпуса Института физической химии и электрохимии РАН (ИФХЭ РАН).

При очистке кубовых остатков АЭС была показана возможность эффективного извлечения радионуклида ^{60}Co без использования дорогостоящей и сложной в технологическом плане операции озонирования. Сочетание нанофильтрационной очистки и селективной сорбции цезия на ферроцианидном сорбенте Темоксид-35 позволило получить очищенный продукт – солевой остаток, не относящийся к радиоактивным отходам.

Также была продемонстрирована возможность использования нанофильтрации для глубокой очистки ЖРО исследовательских радиохимических центров для примере низкоактивных сточных вод радиохимического корпуса ИФХЭ РАН. Показано, что метод нанофильтрации позволяет осуществить глубокую очистку данного вида ЖРО от радионуклидов стронция, кобальта, РЗЭ и ТПЭ до показателей, удовлетворяющих нормам сброса в открытую гидросеть.

Таким образом, полученные результаты показали, что метод нанофильтрации является эффективным для удаления радионуклидов, находящихся в коллоидной форме и в виде многозарядных ионов, что свидетельствует о перспективности использования данного метода для переработки жидких радиоактивных отходов сложного химического и радионуклидного состава.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рябчиков Б.Е.* Современная водоподготовка. М.: ДеЛи плюс, 2013. 680 с.
2. *Свитцов А.А.* Введение в мембранную технологию. М.: ДеЛи принт, 2007. 207 с.
3. *Головонев Н.В.* Особенности механизма и влияние основных технологических параметров на характеристики нанофильтрационных мембран: Дис. ... к.х.н. М., 2015. 156 с.
4. *Брык М.Т., Нигматулин Р.Р.* // Химия и технология воды. 1995. Т. 17, № 4. С. 375–396.
5. *Al-Rashdi B.A.M., Johnson D.J., Hilal N.* // Desalination. 2013. Vol. 315. P. 2–17.

6. Pérez-González A., Ibáñez R., Gómez P., Urtiaga A.M., Ortiz I., Irabien J.A. // *J. Membr. Sci.* 2015. Vol. 473. P. 16–27.
7. Shen J., Schaefer A. // *Chemosphere.* 2014. Vol. 117. P. 679–691.
8. Favre-Reguillon A., Lebuizit G., Murat D., Foos J., Mansour C., Draye M. // *Water Res.* 2008. Vol. 42. P. 1160–1166.
9. Milyutin V.V., Kaptakov V.O., Nekrasova N.A. // *Radiochemistry.* 2016. Vol. 58, N 6. P. 645–648.
10. Kaptakov V.O., Milyutin V.V., Nekrasova N.A. // *Radiochemistry.* 2019. Vol. 61, N 2. P. 203–206.
11. Kaptakov V.O., Milyutin V.V., Nekrasova N.A., Zelinin P.G., Zakharova Yu.O., Seliverstov A.F. // *Radiochemistry.* 2020. Vol. 62, N 2. P. 251–254.
12. Kaptakov V.O., Milyutin V.V., Nekrasova N.A., Zelinin P.G., Kozlitin E.A. // *Radiochemistry.* 2021. Vol. 63, N 2. P. 169–172.
13. Лебедев В.А., Пискунов В.М. // *Записки Горного института.* 2013. Т. 203. С. 55–58
14. Омельчук В.В., Стахов М.Р., Савкин А.Е., Федоров Д.А., Корнев В.И. // *Безопасность окружающей среды.* 2007. № 3. С. 34–37.
15. Авезниязов С.Р., Стахов М.Р. // *Радиоактивные отходы.* 2018. № 4 (5). С. 49–54.

Nanofiltration Purification of Liquid Radioactive Waste

V. O. Kaptakov*, V. V. Milyutin

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119071 Russia
e-mail: V.Kapt@yandex.ru

Received February 25, 2023; revised April 16, 2023; accepted April 22, 2023

The paper presents the results of testing the purification of real liquid radioactive waste from radionuclides - bottom residues of the Kola and Beloyarsk nuclear power plants (NPP), as well as low-level wastewater from the radiochemical building of the Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences (IPChE RAS) by the method of nanofiltration (NF) using a polymer membrane manufactured by the Russian company «RM Nanotech». It has been shown that in the case of single-stage NF purification bottoms of the Kola (NPP), the coefficient of purification from ^{60}Co is 2.8, while purification from ^{137}Cs practically does not occur. When cleaning the bottom residues of the Beloyarsk NPP from ^{60}Co using a five-stage scheme, a coefficient of purification from ^{60}Co equal to 388 was obtained. The combination of nanofiltration purification and selective sorption of cesium on the ferrocyanide sorbent Temoksid-35 makes it possible to obtain a dry salt residue that is not related to radioactive waste.

When using the method of nanofiltration for the treatment of low-level wastewater of the Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, the degree of purification was, %: $^{137}\text{Cs} \sim 75$; $^{90}\text{Sr} \sim 91$; $^{241}\text{Am} \sim 99.5$; $^{152}\text{Eu} \sim 91$; $^{239}\text{Pu} \sim 99.5$.

Keywords: nanofiltration, polymer membrane, liquid radioactive waste, bottoms of NPP, purification, cesium, cobalt

АНАЛИЗ РЕЖИМОВ РАБОТЫ ПРОТИВОТОЧНОЙ КОЛОННЫ ХИМИЧЕСКОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ВОДОРОДА С ВОДОЙ С НЕЗАВИСИМЫМИ ПОТОКАМИ ВОДЫ И ВОДОРОДА

© 2023 г. М. Б. Розенкевич

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл., д. 9
e-mail: rozenkevich.m.b@muctr.ru

Поступила в редакцию 02.05.2023, после доработки 20.07.2023, принята к публикации 27.07.2023

В результате теоретического анализа работы противоточной колонны химического изотопного обмена (ХИО) водорода с водой в режиме с независимыми потоками водорода и воды показано, что существуют зависящие от температуры максимальные значения мольного отношения потоков водорода и воды, при которых значительно уменьшается разделительная способность колонны по отношению к изотопным смесям протий–третий и протий–дейтерий. Экспериментально исследованы варианты работы колонны ХИО при условии возврата в колонну конденсата паров воды из выходящего парогазового потока или без него. Результаты экспериментов согласуются с проведенным теоретически анализом.

Ключевые слова: химический изотопный обмен, вода, водород, многоступенчатая колонна, режимы работы, анализ.

DOI: 10.31857/S0033831123050064, **EDN:** ХТНСПV

ВВЕДЕНИЕ

Химический изотопный обмен (ХИО) водорода с водой начиная с конца 1970-х гг. стал все более широко применяться для разделения различных изотопных смесей водорода в связи с появлением катализаторов активации молекулярного водорода, обладающих свойством гидрофобности поверхности. Впервые такой катализатор был создан в Канаде [1], а затем в еще в целом ряде стран (Бельгии, Румынии, Южной Корее, Японии, России; с обзором типов и свойств этих катализаторов можно познакомиться в монографии [2]). Гидрофобные свойства таких катализаторов позволили осуществлять процесс ХИО в многоступенчатых колоннах с противоточным движением жидкой воды и водорода. В англоязычной литературе такой процесс сокращенно обозначают как LPCE (Liquid Phase Chemical Exchange). Схематично процесс LPCE представлен на рис. 1.

Использованные на рисунке обозначения: L, G, Z – потоки жидкой воды, водорода и паров воды,

насыщающих водород; x_i , y_i , z_i – концентрация целевого изотопа в соответствующих потоках; α – коэффициент разделения (запись в варианте малой концентрации тяжелого изотопа).

Следует отметить, что при работе колонны в изотермическом режиме (при $T = \text{const}$) и 100%-ном насыщении водорода парами воды величина потока Z_T (моль/ч) связана с потоком водорода (моль/ч) следующим уравнением:

$$Z_T = G \cdot \frac{P_{\text{H}_2\text{O},T}^*}{P_\Sigma - P_{\text{H}_2\text{O},T}^*}, \quad (1)$$

в котором P_Σ и $P_{\text{H}_2\text{O},T}^*$ – давление в колонне изотопного обмена и парциальное давление паров воды при температуре T соответственно. На рисунке дано также обозначение высоты теоретической ступени разделения (ВЭТС, h_s) как элемента высоты колонны, на котором устанавливается изотопное равновесие между концентрациями целевого изотопа в покидающих его потоках воды L и водорода G.

Таким образом, в колонне в противоточном режиме контактируют три потока: жидкая вода и на-

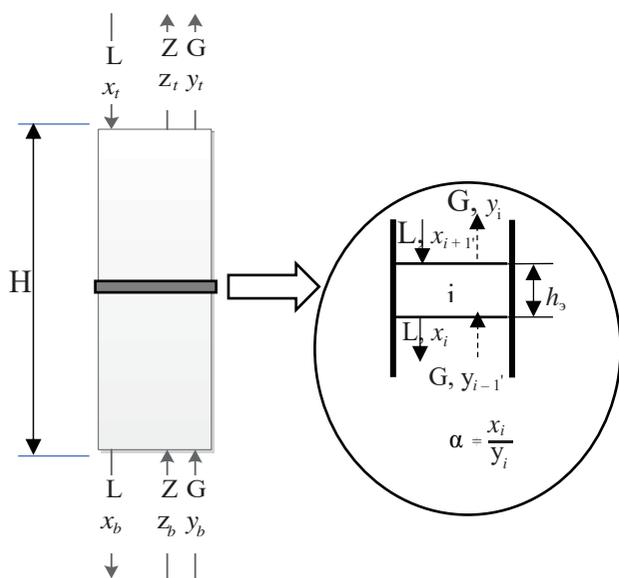
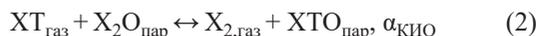


Рис. 1. Схема LPCE колонны с независимыми потоками и иллюстрация понятия высоты, эквивалентной теоретической ступени разделения процесса ХИО (ВЭТС, h_3).

встречу ей потоки водорода и паров воды в нем. Изотопный обмен водорода применительно к разделению тритийсодержащих изотопных смесей (содержание трития на уровне микроконцентраций) проходит в две стадии:



в которых X – атомы протия или дейтерия, $\alpha_{КИО}$, $\alpha_{ФИО}$ – коэффициента разделения в реакции каталитического изотопного обмена (2) (КИО) и фазового изотопного обмена (3) (ФИО). Величины этих коэффициентов разделения известны и могут быть определены с использованием работ [3] (КИО) и [4] (ФИО). Учитывая, однако, что конечным результатом процессов обмена в колонне является распределение изотопов водорода между жидкой водой и газообразным водородом, то величина коэффициента разделения в реакции



равна

$$\alpha_{ХИО} = \alpha_{КИО} \alpha_{ФИО}. \quad (5)$$

Температурная зависимость коэффициентов разделения $\alpha_{ХИО}$ может быть рассчитана по эмпирическим уравнениям: для изотопной смеси протий–третий [5]

$$\alpha_{ХИО,HT} = -2.426 + \frac{718.2}{T} + \frac{24989}{T^2} + 0.292 \cdot \ln T, \quad (6)$$

а для изотопной смеси дейтерий–третий – с использованием данных в работах [6, 7]) ([1], с. 61)

$$\alpha_{ХИО,DT} = -0.1974 + \frac{211.1}{T}. \quad (7)$$

В противоточной колонне однократный эффект разделения, характеризуемый величиной α_i , повторяется многократно в соответствии с числом теоретических ступеней разделения в колонне (ЧТСР = H/h_3). Разница в концентрации трития в потоках на входе и выходе колонны при этом зависит от многих факторов, в том числе и отношения потоков воды, водорода и паров воды в нем. Целью настоящей работы является анализ влияния этих величин на эффективность очистки от трития поступающего в колонну газового потока.

Теоретический анализ влияния отношения потоков на эффективность разделительного процесса в колонне с независимыми потоками

Примем, что в колонне с независимыми потоками проходит процесс удаления трития из поступающего в колонну потока водорода с природной концентрацией дейтерия. При этом поток водорода насыщен парами воды до равновесного давления, а концентрации трития в парах воды z_b и водороде y_b находятся в равновесии, т.е. $z_b = \alpha_{КИО} y_b$. Колонна орошается водой природного изотопного состава ($x_t = 0$), и ее высота позволяет считать, что значения y_t и z_t близки к 0.

Введем для отношения потоков L, G и Z следующие обозначения:

$$\lambda_G = \frac{G}{L}; \lambda_z = \frac{Z}{L}; \lambda' = \frac{\lambda_z}{\lambda_G} = \frac{Z}{G}. \quad (8)$$

Из материального баланса колонны при условии, что y_t и z_t равны 0, следует

$$x_b = \frac{z_b Z + y_b G}{L} = z_b \lambda_z + \frac{z_b}{\alpha_{cat}} \lambda_G = z_b \left(\lambda_z + \frac{\lambda_G}{\alpha} \right). \quad (9)$$

Умножив и разделив правую часть уравнения на величину λ_G , после простых преобразований с учетом соотношений (8) получим следующее уравнение:

$$\frac{x_b}{z_b} = \lambda_G \left(\lambda' + \frac{1}{\alpha_{\text{КИО}}} \right). \quad (10)$$

На рис. 2 представлена диаграмма Мак Кабе–Тиле для описания равновесного процесса фазового изотопного обмена воды, которая иллюстрирует различное расположение точек с координатами x_b и z_b , соответствующих концентрациям в потоках воды и пара в нижнем сечении колонны.

На рисунке представлены три линии: равновесная $x = \alpha_{\text{ФИО}}z$ и две рабочие 1 и 2, отличающиеся при постоянном значении x_b положением точки с координатой z_b . При заданной концентрации трития в потоке паров воды на выходе колонны z_t и, следовательно, связанной с ней концентрацией y_t (уравнение (2)) угол наклона рабочих линий определяется величиной λ_G . Как видно из рисунка, при положении точки с координатами x_b, z_b слева от равновесной линии для достижения точки с координатами $(x_t = 0, z_t)$ рабочая линия 2 должна пересечь равновесную, что невозможно. При этом гипотетически (при бесконечно большой высоте колонны) минимальная концентрация трития, которая может быть достигнута в паре воды, равна $z_{t, \text{min}}$. Таким образом, при таком положении рабочей линии колонна изотопного обмена не может достигнуть любой заданной степени детритизации (СД) газового потока. Отсюда следует, что величина отношения x_b/z_b должна быть меньше $\alpha_{\text{ФИО}}$, т.е.:

$$\frac{x_b}{z_b} = \lambda_G \left(\lambda' + \frac{1}{\alpha_{\text{КИО}}} \right) < \alpha_{\text{ФИО}}. \quad (11)$$

В табл. 1 приведены значения максимально допустимых отношений мольных потоков водорода и питающей воды в LPCE колонне, работающей в режиме независимых потоков, а на рис. 3 приведены расчетные данные по изменению концентрации

Таблица 1. Максимальные значения λ_G в колонне детритизации водорода по технологии LPCE в система вода–водород. $P_{\Sigma} = 100$ кПа, $[D] = 0$

Температура, К	323	333	343	353
$P_{\text{H}_2\text{O}}^T$, кПа	12.3	19.9	31.2	47.4
λ'	0.138	0.244	0.440	0.860
$\alpha_{\text{КИО}}$	5.23	4.91	4.62	4.37
$\alpha_{\text{ФИО}}$	1.065	1.056	1.048	1.041
$\lambda_{G, \text{max}}$	3.23	2.36	1.60	0.96

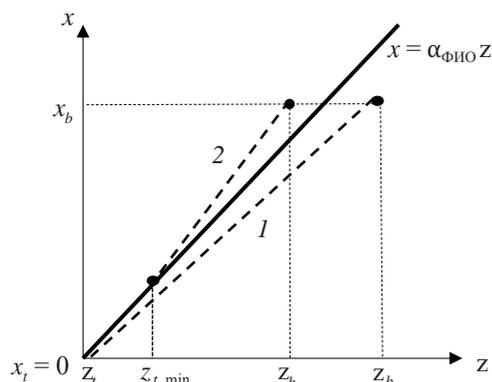


Рис. 2. Диаграмма Мак Кабе–Тиле для описания процесса фазового изотопного обмена воды (пояснения в тексте).

третия в водороде, воде и паре в колонне LPCE, работающей по схеме с независимыми потоками, при разных величинах λ_G .

Расчет проведен для колонны высотой 14 м, работающей при температуре 343 К при отношении потоков водорода и воды, равном 2.0 и 1.5. Для проведения расчета использовали программу IsExDOI, разработанную А.В. Овчаровым [8]. Из рис. 3, а видно, что при значении λ_G больше предельной величины для этой температуры ($\lambda_{G, \text{max}} = 1.6$, табл. 1) большая часть высоты колонны изотопного обмена не работает: потоки воды, пара и водорода находятся в равновесии и переноса изотопа из парогазовой фазы в жидкую не происходит. Только на небольшой высоте верхней части колонны при контакте с природной водой происходит уменьшение концентрации трития в водороде, и степень его детритизации ($\text{СД} = y_b/y_t$) составляет всего лишь 2.5. Напротив, при значении $\lambda_G = 1.5$ по всей высоте колонны происходит изменение концентрации трития в контактирующих фазах, а степень детритизации водорода составляет 2.6×10^{-6} .

Проведенный анализ в равной степени относится и к разделению изотопной смеси протий–дейтерий с использованием такого же режима работы колонны. Предельные значения λ_G для этой изотопной смеси приведены в табл. 2.

Приведенные в таблице величины $\lambda_{G, \text{max}}$ относятся к удалению дейтерия из потока водорода при его начальной концентрации, не превышающей 10 ат%, при которой можно в пределах погрешности не более 3–5 отн% пренебречь зависимостью

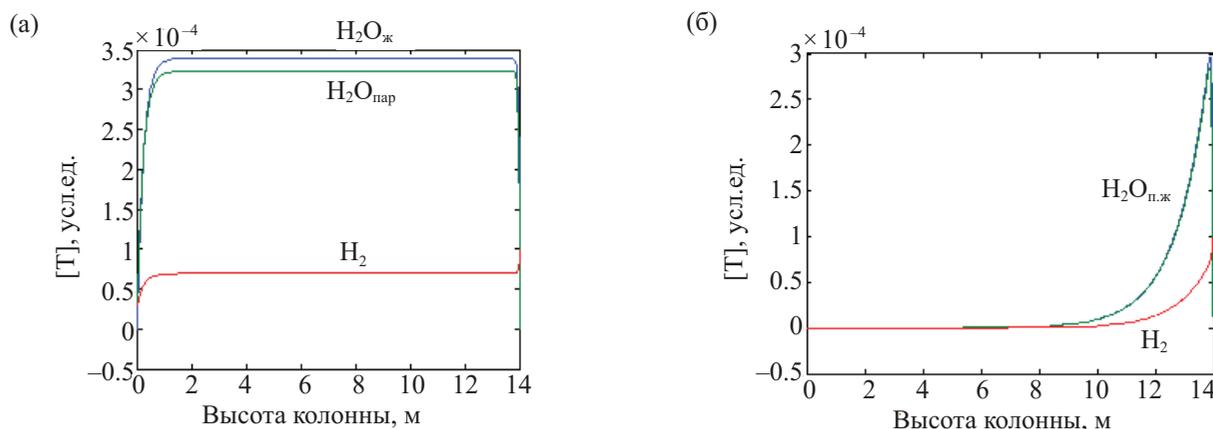


Рис. 3. Расчетное изменение концентрации трития в водороде, воде и паре в колонне с независимыми потоками при разных отношениях потоков водорода и орошающей колонну воды (а – $\lambda_G = 2$, б – $\lambda_G = 1.5$) и температуре 343 К.

коэффициента разделения в этой системе от концентрации дейтерия.

Представляет интерес рассмотреть еще один режим работы колонны LPCE с независимыми потоками, в котором паро-водородный поток на выходе колонны направляется в конденсатор, и образовавшийся поток конденсата воды объединяется с потоком питающей воды и направляется на орошение колонны.

Экспериментальные результаты исследования режимов работы колонны без возврата и с возвратом конденсата в колонну

Описание экспериментальной установки и методики эксперимента

Основными элементами установки являются две колонны LPCE и электролизер для получения потока водорода при разложении воды природного изо-

топного состава. Разделительные слои в колоннах изотопного обмена послойно заполнены катализатором РХТУ-СМ, представляющего собой платину, нанесенную на сополимер стирола с дивинилбензолом [9], и стальной спирально-призматической насадкой (СПН) с размером элемента $2 \times 2 \times 0.2$ мм в объемном отношении 1 : 4. Вся установка снабжена необходимыми контрольно-измерительными и регулировочными устройствами.

Водород из электролизера поступает в первую колонну, предназначенную для получения водорода с известной концентрацией трития. Для этого колонна орошается водой с известной концентрацией трития. Выходящий из колонны тритированный водород, насыщенный парами воды, осушается в силикагелевой ловушке, после чего основная его часть подается во вторую колонну изотопного обмена, а небольшая часть сжигается в пламенной горелке с использованием сухого кислорода. Образовавшаяся при этом вода используется для определения концентрации трития в водороде.

Вторая колонна имеет диаметр 2.1 см и высоту 100 см. Нижний слой на высоту 30 см заполнен СПН и служит для насыщения входящего в колонну сухого водорода парами воды при контакте со стекающей по колонне жидкой водой. Следующий слой высотой 65 см является разделительным и заполнен слоями насадки и катализатора. Наконец, верхний слой высотой 2 см предназначен для предотвращения брызгоуноса из колонны. Орошается колонна водой природного изотопного состава (L_{H_2O}). Выходящая из нее парогазовая смесь поступает в хо-

Таблица 2. Максимальные значения λ_G в колонне удаления дейтерия из водорода по технологии LPCE в система вода–водород. $P_{\Sigma} = 100$ кПа, $[D]_0 < 10$ ат%

Температура, К	323	333	343	353
$P_{H_2O}^T$, кПа	12.3	19.9	31.2	47.4
λ'	0.138	0.244	0.440	0.860
$\alpha_{КИО}$	3.14	3.01	2.89	2.78
$\alpha_{ФИО}$	1.053	1.046	1.040	1.034
$\lambda_{G,max}$	2.31	1.83	1.33	0.85

Таблица 3. Результаты массообменных экспериментов в колонне ХИО водорода с водой с независимыми потоками. $T_{\text{кол}} = 343 \text{ К}$, $\alpha_{\text{ХИО}} = 4.84$, $G_{\text{H}_2} = 150 \text{ нл/ч}$, $y_0 = 1.23 \text{ мКи/кг}$, $x_0 = 0$

Номер опыта	$L_{\text{H}_2\text{O}}$, г/ч	$Z_{\text{конд}}$, г/ч	$\lambda_{\text{G, пот}}$	$\lambda_{\text{G, конц}}$	$x_{\text{к}}$, мКи/кг	$y_{\text{к}}$, мКи/кг	$z_{\text{к}}$, мКи/кг	ВЭТС, см	ВЕП, см	СД
Эксперименты с возвратом конденсата в колонну										
1	80	50	1.5	1.5	1.68	0.126	0.127	38	23	9.8
2	31	49	3.9	3.3	3.00	0.320	0.860	38	32	3.8
Эксперимент без возврата конденсата в колонну										
3	80	51	1.5	3.4	3.38	0.237	0.677	28	24	5.2
3'			1.5					140	200	

лодильник, где при температуре на уровне от -3 до -7°C происходит конденсация паров воды ($Z_{\text{конд}}$). В зависимости от целей эксперимента конденсат либо собирается в емкости, либо возвращается на орошение колонны. Поток водорода из колонны после дополнительной осушки направляется в пламенную горелку.

Анализ проб воды на содержание трития проводили методом жидкостной сцинтилляции на приборе TriCarb 2810 TR. В результате анализа получали концентрацию трития (Ки/кг) в следующих пробах воды, отбираемых в разных точках второй колонны: x_0 , $x_{\text{к}}$ – концентрация трития в воде, подающейся на орошение колонны и выходящей из нее соответственно; x_0^* – концентрация трития в воде на входе в колонну при осуществлении возврата конденсата; y_0 , $y_{\text{к}}$ – концентрация трития в водороде на входе в колонну и выходе из нее, приведенные в расчете на концентрацию трития в окисленном до воды водороде, соответственно; z_0 , $z_{\text{к}}$ – концентрация трития в парах воды на входе в колонну и выходе из нее, соответственно.

По результатам анализа рассчитывали ЧТСР, ВЭТС, число единиц переноса (ЧЕП) и высоту единицы переноса (ВЕП) в колонне по следующим уравнениям:

$$\text{ЧТСР} = \frac{\ln \left(\frac{y_0 - \frac{x_{\text{к}}}{\alpha_{\text{ХИО}}}}{y_{\text{к}} - \frac{x_0}{\alpha_{\text{ХИО}}}} \right)}{\ln \frac{\alpha_{\text{ХИО}}}{\lambda_{\text{G, конц}}}} \text{ и ВЭТС} = \frac{H_{\text{кол}}}{\text{ЧТСР}}, \quad (12)$$

$$\text{ВЕП} = \text{ВЭТС} \cdot \frac{\alpha_{\text{ХИО}} - \lambda_{\text{G, конц}}}{\alpha_{\text{ХИО}} \cdot \ln \frac{\alpha_{\text{ХИО}}}{\lambda_{\text{G, конц}}}} \text{ и ЧЕП} = \frac{H_{\text{кол}}}{\text{ВЕП}}, \quad (13)$$

В этих уравнениях отношение потоков водорода и жидкой воды λ_{G} рассчитывали по изменению концентрации трития в них:

– в экспериментах без возврата конденсата в воды в колонну

$$\lambda_{\text{G, конц}} = (x_{\text{к}} - x_0) / (y_0 - y_{\text{к}}) \quad (14)$$

– в экспериментах с возвратом конденсата в колонну

$$\lambda_{\text{G, конц}} = (x_{\text{к}} - x_0^*) / (y_0 - y_{\text{к}}),$$

в котором

$$x_0^* = \frac{L_{\text{H}_2\text{O}} \cdot x_0 + Z_{\text{конд}} \cdot z_{\text{к}}}{L_{\text{H}_2\text{O}} + Z_{\text{конд}}}. \quad (15)$$

Результаты экспериментов

В табл. 3 приведены обобщенные результаты трех экспериментов, два из которых проведены в режиме работы колонны с возвратом конденсата воды, полученного из парогазового потока на выходе колонны, а один – без возврата конденсата.

При анализе данных, приведенных в таблице, следует прежде всего обратить внимание на разницу в величинах $\lambda_{\text{G, пот}}$ и $\lambda_{\text{G, конц}}$, рассчитанных по отношению подаваемых в колонну мольных потоков водорода и питающей воды ($\lambda_{\text{G, пот}}$) или по уравнениям (14), (15). В экспериментах с возвратом конденсата эти величины в пределах погрешности эксперимента совпадают, а при отсутствии возврата конденсата отличаются более чем в 2 раза. Это связано с тем, что в первом случае пары воды, насы-

щающие водород, представляют собой внутренний замкнутый поток: количество воды, расходуемое на насыщение поступающего в колонну сухого водорода, равно количеству конденсата, возвращаемого в колонну, и таким образом все количество трития в парах воды циркулирует в колонне. Во втором случае пары воды, покидающие колонну, выносят около четверти поступающего в нее трития. В этой связи расчет величин ВЭС и ВЕП по уравнениям (12) и (3) при использовании $\lambda_{G, \text{пот}}$ или $\lambda_{G, \text{конц}}$ для экспериментов 1 и 2 в пределах погрешности дают одни и те же величины, а использование для расчета значения $\lambda_{G, \text{пот}}$ для режима без возврата конденсата невозможно, так как это приводит к нереально большому величин ВЭС и ВЕП (строка 3' таблицы) из-за нарушения баланса между количествами трития, поступающего в колонну и выходящего из нее с внешними потоками водорода и воды.

Эксперимент 2 проведен в условиях, когда величина отношения потоков водорода и воды значительно превышают предельное для данной температуры значение $\lambda_{G, \text{max}}$, приведенное в табл. 1. Как следует из полученных результатов, высота единицы переноса, рассчитанная с использованием концентраций трития в водороде и воде, увеличивается до 32 см, а степень детритизации водорода уменьшается по сравнению с опытом 1 в 2.6 раза. Это означает, что только в верхнем разделительном слое колонны, в котором тритийсодержащий водород контактирует с водой природного изотопного состава, происходит перенос трития из водорода в воду, а остальная часть разделительного слоя в этих условиях, как это предсказывается теоретическим рассмотрением, в процессе переноса трития не участвует.

Проведенный анализ имеет практическое значение во всех случаях, когда предполагается использование процесса LPCE в системе вода–водород. Наиболее известным случаем является задача детритизации замедлителя тяжелых водных исследовательских или энергетических реакторов, описанная, например, в работе [10]. На финальной стадии этого процесса используется низкотемпературная ректификация водорода, позволяющая разделить изотопную смесь с получением продуктового трития и потока дейтерия. Образующийся газообразный дейтерий направляется в каскад орошаемых тяжелой водой колонн LPCE, которые предназначены

для передачи трития из воды в поток дейтерия, который затем поступает в установку ректификации. При выборе режима работы колонн LPCE изложенный выше анализ может быть полезным.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность аспирантам и затем в течение длительного времени сотрудникам кафедры технологии изотопов и водородной энергетики РХТУ им. Д.И. Менделеева А.В. Овчарову, разработавшему расчетную программу IsExDOI, адекватно описывающую процесс химического изотопного обмена в системе вода–водород в различных вариантах его реализации, и В.А. Ткаченко, проводившему экспериментальную проверку режимов работы колонны ХИО с возвратом конденсата и без него.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева «Приоритет-2030».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stevens W.H.* Canadian Patent 907292. August 15, 1972
2. *Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А.* Гетерогенные реакции изотопного обмена трития. М.: Эдиториал УРСС, 1999. 208 с.
3. *Bron J., Chen Fee Chang, Wolfsberg M.* // *Z. Naturforsch.* 1973. Vol. 28a. P. 129.
4. *Van Hook W.A.* // *J. Phys. Chem.* 1968. Vol. 72. P. 1234.
5. *Jansco G., Van Hook W.A.* // *Chem. Rev.* 1974. Vol. 74. P. 689.
6. *Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Уборский В.В., Уколов А.А.* // *ЖФХ.* 1977. Т. 51. С. 1833.
7. *Зельвенский Я.Д., Коваленко А.Е., Тимашев А.П., Егурнов В.Я.* // *Атом. энергия.* 1974. Т. 36. С. 396.
8. *Ovcharov A.V., Rozenkevich M.B., Perevezentsev A.N.* // *Fusion Sci. Technol.* 2009. Vol. 56. P. 1462.

9. *Балановский Н.В., Букин А.Н., Марунич С.А., Мосеева В.С., Пак Ю.С., Розенкевич М.Б.* Патент RU 2767697 от 18.03.2022.
10. *Zamfrache M., Bornea A., Balteanu O., Bucur C., Sofilca N., Stefanescu I.* // *Fusion Eng. Des.* 2018. Vol. 136. P. 1038.

Analysis of Operation Modes of a Counterflow Column of Chemical Isotope Exchange of Hydrogen with Water with Independent Flows of Water and Hydrogen

M. B. Rozenkevich

*Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia
e-mail: rozenkevich.m.b@muctr.ru*

Received May 2, 2023; revised July 20, 2023; accepted July 27, 2023

As a result of a theoretical analysis of the operation of a countercurrent column of chemical isotope exchange (CIE) of hydrogen with water in the mode with independent flows of hydrogen and water, it has been shown that there are temperature-dependent maximum values of the molar ratio of hydrogen and water flows at which the separating power of the column with respect to isotope mixtures protium–tritium and protium–deuterium are significantly reduced. Variants of the operation of the CIE column were experimentally studied under the condition that the condensate of water vapor is returned to the column from the outgoing steam–gas stream or without it. The results of the experiments agree with the theoretical analysis carried out.

Keywords: chemical isotope exchange, water, hydrogen, multistage column, operating modes, analysis

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ СТРОНЦИЯ И КАЛЬЦИЯ НА ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ МЕДИЦИНСКОГО ГЕНЕРАТОРА $^{82}\text{Sr}/^{82}\text{Rb}$

© 2023 г. В. М. Чудаков^{а, *}, С. В. Шатик^б, Б. Л. Жуйков^а

^а Институт ядерных исследований РАН,
117312, Москва, пр. 60-летия Октября, д. 7а

^б Российский научный центр радиологии и хирургических технологий Федерального агентства
по высокотехнологической медицинской помощи,

197758, Санкт-Петербург, п. Песочный, ул. Ленинградская, д. 70

*e-mail: tchoudakov@mail.ru

Поступила в редакцию 22.02.2023, после доработки 22.06.2023, принята к публикации 26.06.2023

Генератор $^{82}\text{Sr}/^{82}\text{Rb}$ используется для получения радиофармацевтического лекарственного препарата – раствора хлорида рубидия-82 при ПЭТ-диагностике. В работе исследовано влияние количества стабильных стронция и кальция, поступивших на сорбент на основе гидратированного диоксида олова из исходного раствора стронция-82 или из элюента (0.9% NaCl) при использовании генератора, на максимальный объем кондиционного раствора, который можно получить из генератора. Показано, что этот объем определяется величиной $C_{\text{Sr}} + 0.11C_{\text{Ca}}$, где C_{Ca} и C_{Sr} – мольное содержание кальция и стронция в 1 г сорбента. Полученные результаты позволяют значительно увеличить производительность, а также надежность используемых генераторов.

Ключевые слова: радионуклидный генератор, стронций-82, рубидий-82, элюент, элюирование, радиоактивные примеси, неактивные примеси.

DOI: 10.31857/S0033831123050076, **EDN:** XTIVZW

Генератор $^{82}\text{Sr}/^{82}\text{Rb}$ предназначен для многократного получения стерильного и апиrogenного раствора – радиофармацевтического лечебного препарата (РФЛП) с радионуклидом ^{82}Rb («Рубидия хлорид, ^{82}Rb из генератора»). Генератор включает в себя колонку с сорбентом, как правило, на основе гидратированного оксида олова(IV) в α -форме с сорбированным на нем радионуклидом ^{82}Sr ($T_{1/2} = 25.55$ сут) активностью от 1800 до 5920 МБк [1], распадающемся в короткоживущий ^{82}Rb ($T_{1/2} = 76$ с), который в процессе эксплуатации генератора вымывают с сорбента и вводят в организм пациента в виде $^{82}\text{RbCl}$ в физиологическом растворе (0.9% NaCl).

В США широко используется американский генератор CARDIOGEN[®] [2], также известен канадский генератор RUBI-FILL[®] [3].

В России в Институте ядерных исследований РАН (ИЯИ РАН) разработаны генераторы ГР-01 и

ГР-02 [1, 4], которые были зарегистрированы и применялись в Российском научном центре радиологии и хирургических технологий им. акад. А.М. Гранова (РНЦРХТ) [5–7]. На основе лицензии от ИЯИ РАН французская фирма NAOGEN PHARMA начинает производство генераторов RUBIGEN[®] [8].

Получаемый из генератора РФЛП с ^{82}Rb используют при проведении диагностических процедур методом позитронной эмиссионной томографии (ПЭТ), для изучения перфузии миокарда и других процессов в кардиологии [9]. ПЭТ с применением генератора является одним из самых эффективных методов кардиологической диагностики. Генератор используют также для определения целостности гематоэнцефалического барьера и визуализации новообразований в головном мозге в нейроонкологии [7, 10], он перспективен для диагностики рака простаты [11] и ряда других заболеваний [5].

Активность ^{82}Rb в РФЛП, получаемого из генератора за один цикл элюирования и вводимого в пациента, составляет обычно от 700 до 2500 МБк [1]. Соотношение активностей радиоактивных изотопов стронция и рубидия в каждой порции РФЛП является определяющей характеристикой получаемого раствора. Попадание радиоизотопов стронция в значительных количествах в организм пациента недопустимо, потому что стронций (как аналог кальция) аккумулируется в костной ткани, и в результате облучается костный мозг. По существующим требованиям [2], РФЛП с ^{82}Rb может содержать примесь ^{82}Sr не более 0.01 кБк на 1 МБк ^{82}Rb , а также примесь сопутствующего радиоактивного ^{85}Sr ($T_{1/2} = 64.9$ сут) не более 0.1 кБк на 1 МБк ^{82}Rb в порции элюата, вводимой в организм пациента (определяется как «предел эксплуатации» – Expiration limit). Элюат, полученный из генератора рубидия-82 до достижения предела эксплуатации, считается кондиционным. Максимальный объем кондиционного раствора, который можно получить из генератора (определяется здесь как его производительность), влияет на количество пациентов, которых можно обследовать с помощью одного генератора, хотя это количество, конечно, зависит еще от многих других факторов (режима эксплуатации генератора, способности детектирующей аппаратуры, диагноза, методики, массы тела и др). Максимальный объем кондиционного элюата составляет в генераторах разных производителей от 17 [2] до 30 л [3, 6]. С целью снижения вероятности попадания в пациента чрезмерного количества радиоизотопов стронция для генератора CARDIOGEN® установлены дополнительные ограничения: даже если не достигнут предел эксплуатации генератора, его клиническое применение прекращается по достижении объемом полученного элюата 17 л, или если с даты изготовления генератора прошло 42 сут. Кроме того, предусматривается более частый контроль за содержанием радиоизотопов стронция в элюате из генераторов: для CARDIOGEN® – либо когда достигается объем элюата 14 л, либо в получаемом растворе достигается еще допустимое, но уже достаточно высокое содержание радиоизотопов стронция – 0.002 кБк ^{82}Sr /1 МБк ^{82}Rb или 0.02 кБк ^{85}Sr /1 МБк ^{82}Rb («предел предупреждения» – Alert limit) [2]. В реальных образцах ^{82}Sr , используемых в последнее время для зарядки генераторов, исходное

соотношение активностей ^{82}Sr и ^{85}Sr – порядка 1, поэтому пределы предупреждения и эксплуатации для ^{82}Sr более существенны, чем для ^{85}Sr .

Максимальный объем кондиционного элюата зависит от многих факторов, один из которых – содержание стабильных стронция и кальция, поступивших на сорбент в процессе приготовления генератора или при его клиническом применении.

Источником присутствия стабильного стронция на колонке может являться используемый при зарядке генератора раствор $^{82}\text{SrCl}_2$, если удельная активность ^{82}Sr в нем недостаточно высокая. Существующее требование для удельной активности – не менее 925 МБк/мг представляется недостаточно обоснованным, хотя в реальности удельная активность часто во много раз выше и доходит до сотен ГБк/мг. При этом содержание кальция в этом растворе строго не регламентируется, и при большом содержании кальция предел эксплуатации генератора может достигаться даже при сравнительно высокой удельной активности ^{82}Sr .

Влияние примесей в элюенте на работу генератора также ранее подробно не исследовалось, хотя в описании [12] содержится рекомендация US Food and Drug Administration (FDA) – при эксплуатации генератора CARDIOGEN-82® применять физиологический раствор без добавок и консервантов, в состав которого входит только хлорид натрия определенного класса. Эта рекомендация появилась вскоре после того, как в организме трех пациентов, проходивших обследование с использованием генератора CARDIOGEN-82®, обнаружили избыточное количество ^{82}Sr и ^{85}Sr [13]. В работе [14] исследовался выход ^{82}Rb из генератора в течение всего установленного срока эксплуатации, однако влияние различных факторов на максимальный объем получаемого кондиционного элюата не рассматривалось.

Цель данной работы – изучить влияние примесей кальция и стронция, поступивших на сорбент из исходного раствора хлорида стронция-82 или из элюента, используемого при эксплуатации генератора, на максимальный объем кондиционного элюата и на основе этого определить ограничения содержания этих примесей для достижения максимальной производительности и надежности генераторов, используемых как за рубежом, так и в России [15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сорбент, используемый в генераторе, приготавливали на основе гидратированного оксида олова(IV) в α -форме, поставляемого компанией ITRI, Middlesex (Великобритания). Методика подготовки сорбента описана в [4].

Корпуса генераторных колонок изготавливали, как описано в [4], из стандартных деталей, поставляемых фирмой Swagelok® (материал – нержавеющая сталь SS 316). Использовали колонки четырех видов, характеристики которых приведены в табл. 1. Большинство экспериментов проводили со стандартной колонкой (объем сорбента 1.6 см³).

Стронций-82 получали на линейном ускорителе ИЯИ РАН [16], облучая мишени из металлического рубидия в оболочке из нержавеющей стали протонами в диапазоне энергий примерно 40–100 МэВ. ⁸²Sr выделяли из облученных мишеней в Лос-Аламосской национальной лаборатории (Нью-Мексико, США), в ГНЦ Физико-энергетический институт (Обнинск, Россия) или в ИЯИ РАН с помощью различных методов [17–20]. Конечный продукт представлял собой ⁸²SrCl₂ в растворе 0.01–0.1 М HCl с известным содержанием неактивных примесей. Содержание стронция в поставляемом растворе определяется удельной активностью ⁸²Sr, которая менялась в диапазоне от 22 до 270 ГБк/мг, а массовое содержание кальция менялось от минимального (0.1 от содержания стронция) до максимального (20 раз выше содержания стронция).

Активность выделенных из мишени ⁸²Sr и ⁸⁵Sr, их активность в генераторных колонках и в элюате определяли путем γ -спектрометрических измерений с полупроводниковым детектором из обособленного германия ORTEC GEM15P4-70. ⁸²Sr опре-

деляли по γ -линии 776.5 кэВ от дочернего ⁸²Rb, а ⁸⁵Sr – по линии 514.0 кэВ. Активность ⁸²Sr в экспериментах, как правило, составляла около 0.3 МБк, но в некоторых экспериментах (с генераторами, используемыми в клинической практике) – до 5.9 ГБк.

Для изучения влияния содержания кальция и стронция, поступивших на колонку, на максимальный объем получаемого кондиционного элюата с ⁸²Rb сначала через колонку пропускали со скоростью 0.5–1.5 мл/ч буферный раствор (TRIS-HCl, pH 7.2–7.4), содержащий стабильный и радиоактивный стронций (⁸²Sr и ⁸⁵Sr), а также кальций. При этом концентрация стронция в растворе менялась в диапазоне 12–60 мкг/мл, а кальция – 120–440 мкг/мл. При приготовлении растворов использовали реактивы класса чистоты х.ч.

При использовании генератора ⁸²Rb ГР-01, в соответствии с техническими условиями на его изготовление [21] и требованиями фармакопеи в РФ [22], элюентом служит раствор «хлорида натрия 0.9% для инфузии» (pH от 5.0 до 7.5) без дополнительных компонентов.

Содержание примесей в элюентах, использовавшихся в данной работе, а также, для сравнения (см. Результаты и обсуждение), некоторых других коммерческих образцов «натрия хлорид 0.9% раствор для инфузий» приведены в табл. 2. Анализ обессоленной воды и коммерческих образцов изотонических растворов проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICAP-61, Thermo Jarrell Ash, США) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (X-7 ICP-MS, Thermo Elemental, США). Относительное стандартное отклонение в обоих случаях не превышало 0.3. Теми же методами анализирова-

Таблица 1. Характеристики колонок генератора ⁸²Rb и начальное распределение ⁸²Sr в колонках разного размера при содержании в каждой колонке стабильного Sr – 1.14 мкмоль, Ca – 11.4 мкмоль

Номер колонки	Длина трубки колонки, см	Внутренний диаметр трубки колонки, см	Объем колонки, см ³	Масса сухого сорбента, г	Толщина слоя сорбента с ⁸² Sr при начальном распределении, мм	Часть колонки с начальным распределением ⁸² Sr, %
1	2.7	0.40	0.34	0.8	12.3	46
2*	2.7	0.86	1.6	3.8	2.7	10
3	5.4	0.84	3.0	7.1	2.9	5.4
4	4.8	1.15	5.0	11.8	1.5	3.1

* Стандартная колонка.

Таблица 2. Содержание щелочноземельных элементов в различных изотонических растворах (0.9% NaCl).

Марка, производитель	Содержание элемента, мкг/л			
	Mg	Ca	Sr	Ba
Раствор NaCl в обессоленной воде, данная работа	9	32	<0.3	<1.0
Sodium Chloride 0.9% w/v Intravenous Infusion BP (B. Brown Melsungen AG, Germany), данная работа	<3	8	<0.2	<0.3
Натрия хлорид буфус. «Растворитель для приготовления лекарственных форм для инъекций», RENEVAL, Новосибирск	–	<150	2.0	<0.9
«Растворитель для приготовления лекарственных форм», SOLOPHARM, СПб	–	<150	0.9	<0.9
«Для инъекций», SOLOPHARM, СПб	–	170	<4	<10
«Для инъекций», SOLOPHARM, г. Тверь	–	460	<4	<10
Раствор Рингера для инъекций	–	90000	–	–

ли растворы аммиака и хлорида натрия, применявшиеся при изготовлении генераторов ^{82}Rb .

Исследование вымывания стронция с сорбента проводили, пропуская через генераторную колонку раствор 0.9% NaCl со скоростью 10 мл/мин. При этом осуществлялся регулярный контроль содержания радиоактивного и стабильного стронция в элюате. Концентрация стронция в элюате в процессе вымывания сначала была очень низкой (вымывается только ^{82}Rb), потом концентрация стронция резко возрастала, а по окончании вымывания стронция – падала. Вымывание стронция считали завершенным, когда его концентрация в элюате становилась ниже 10 мкг/л.

Контроль за концентрацией катионов стабильного стронция в элюате из генераторных колонок проводили с помощью двухпроекционного плазменно-оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой (OPTIMA 7000 DV, Perkin Elmer) с диапазоном длин волн 160–900 нм, спектральное разрешение при 200 нм составляло 0.007 нм. Чувствительность определения стронция этим методом составляла 8 мкг/л. Содержание кальция в элюате не определяли.

Отношение активности ^{82}Sr к активности ^{82}Rb в элюате определяли измерением активности порции элюата (20 мл) сразу после пропускания каждого литра полученного раствора (это в основном ^{82}Rb) и измерением этой порции через час – после полного распада ^{82}Rb (таким образом, оставались только радиоизотопы стронция и ^{82}Rb , равновесный со ^{82}Sr).

При нанесении стронция и его вымывании из генераторной колонки использовали программиру-

емые шприцевые насосы для медицинского применения Terefusion TE-311 или Cole-Parmer-74900-25.

Нанесение разного количества стабильного стронция на колонку (для последующего изучения его вымывания изотоническим раствором 0.9% NaCl), проводили следующим образом: через стандартную генераторную колонку (объем сорбента 1.6 см³, масса сухого сорбента 3.8 г) предварительно пропускали раствор хлорида стронция (концентрация Sr 10 мг/мл) в буферной смеси с TRIS-HCl (pH 7.2–7.4) со скоростью 1.5 мл/ч. При этом содержание стронция на выходе из колонки контролировали в каждой порции элюата объемом 0.1 мл. Считали, что колонка насыщена стронцием, когда он появлялся в элюате в концентрации более 10 мкг/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе изготовления и применения генератора используют растворы, содержащие в качестве примесей двухзарядные катионы различных элементов, которые могут конкурировать с ионами $^{82}\text{Sr}^{2+}$, снижая эффективность их сорбции. В частности, в используемом нами солянокислом растворе ^{82}Sr , полученного от разных поставщиков, содержание кальция менялось от 36 до 220 мкг/мл; стронция – от 6 до 15 мкг/мл; бария – от 5 до 5.5 мкг/мл; магния – от 0.2 до 2.5 мкг/мл. Именно такие растворы мы использовали для зарядки 20 генераторов ГР-01 и ГР-02 при проведении лабораторных, доклинических и медицинских клинических исследований [1, 4, 7].

В исходных растворах для зарядки генераторов суммарное содержание Ca, Sr, Mg и Ba составля-

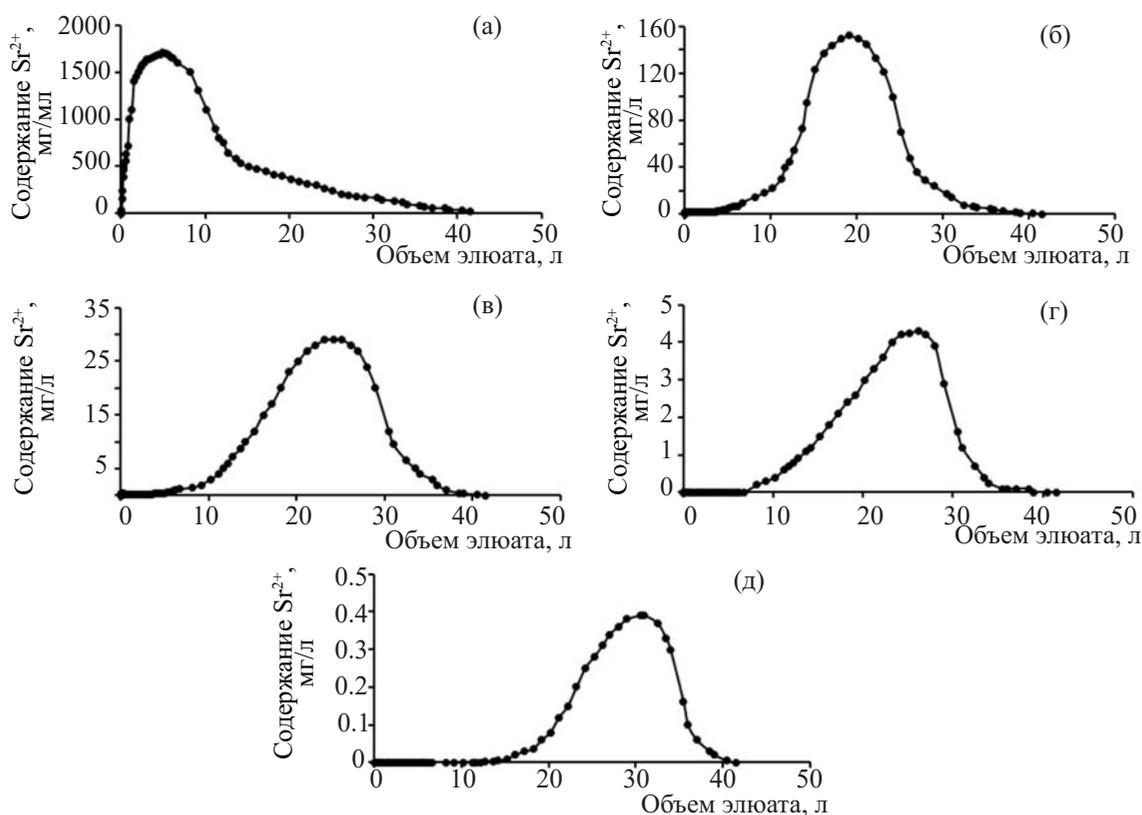


Рис. 1. Содержание стронция в элюате в зависимости от объема пропущенного раствора (0.9% NaCl) через стандартную колонку. Стронций предварительно нанесен на сорбент в количестве, мг: (а) 23, (б) 2.3, (в) 0.6, (г) 0.3, (д) 0.1.

ло не менее 85% от общего содержания элементов, образующих в растворе многозарядные ионы. При этом суммарная доля кальция и стронция составляла от 70% до 97% от общего содержания щелочноземельных металлов в растворе. Присутствие Mg и Ba также может влиять на работу сорбента. Однако содержание магния составляло лишь около 0.5% от общего содержания ионов щелочноземельных металлов, что во много раз меньше, чем содержание кальция (до 80%). Содержание бария – около 0.3% – намного меньше, чем содержание стронция (5–9%). Поэтому мы пока ограничились изучением влияния кальция и стронция.

Положение и ширина сорбционной зоны ^{82}Sr в колонке без добавления носителя наиболее подробно изучены в нашей работе [1]. В присутствии носителя продвижение стронция по колонке ускоряется. При этом ширина сорбционного пика стронция, как показал эксперимент, в присутствии 0.3 мг носителя примерно в 1.4 раза больше, чем при минимальном содержании носителя (менее 30 мкг).

Вымывание стронция из колонок с различным содержанием стронция. На рис. 1, (а)–(д) показана концентрация стронция в элюате в зависимости от пропущенного объема раствора при разном содержании стронция, предварительно нанесенного на колонку в процессе приготовления. Видно, что для полного вымывания стронция с сорбента в колонках с разным количеством стронция на сорбенте требуется примерно одинаковый объем элюента (около 42 л). То есть исходный фронт адсорбированного в начале колонки стронция полностью выходит из колонки при пропускании данного объема раствора.

Таким образом, 42 л – это предельно достижимый объем элюата при любом, даже минимальном содержании стронция, который можно получить из колонки объемом 1.6 см³ (в колонках с большим количеством сорбента объем раствора, необходимый для вымывания всего стронция, будет очевидно больше). Однако наличие жестких ограничений на содержание радиоизотопов стронция в РФЛП приводит к тому, что при клиническом применении

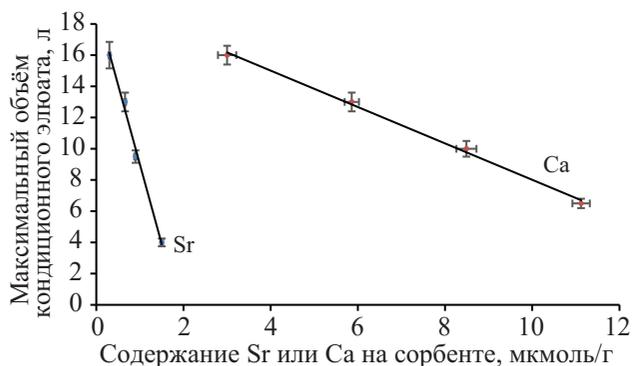


Рис. 2. Зависимость максимального объема кондиционного элюата из генератора ^{82}Rb от содержания на сорбенте стронция (при $C_{\text{Ca}} = 3.0$ мкмоль/г) и кальция (при $C_{\text{Sr}} = 0.3$ мкмоль/г) в стандартной колонке

генератора вымывание из него даже сравнительно небольшой части имеющегося ^{82}Sr должно быть исключено, так как его попадание в кровеносную систему пациента недопустимо. Поэтому максимальный объем кондиционного элюата, полученного из генератора, будет всегда меньше объема, необходимого для полного вымывания стронция (см. ниже).

Влияние содержания стабильного стронция и кальция в сорбенте на максимальный объем полученного из генератора кондиционного элюата. Стронций и кальций могут влиять с различной эффективностью на максимальный объем кондиционного элюата, полученного из генератора. На рис. 2 представлена зависимость максимального объема кондиционного элюата (V) из генератора со стандартной колонкой до достижения предела эксплуатации от содержания на сорбенте катионов стронция C_{Sr} (при неизменном содержании кальция 3.0 мкмоль/г) и кальция C_{Ca} (при неизменном содержании стронция 0.3 мкмоль/г).

В обоих случаях эта зависимость является линейной: $V = aC + b$ (где C – концентрация кальция или стронция на сорбенте). Обработка по методу наименьших квадратов дает следующие значения коэффициентов a и b : для кальция $a = -1.11$ л·г/мкмоль, $b = 19.3$ л ($r^2 = 0.9996$); для стронция $a = -10.14$ л·г/мкмоль, $b = 19.3$ л ($r^2 = 0.9984$). Экстраполяция этой линейной зависимости позволяет заключить, что при отсутствии кальция и при концентрации стронция на сорбенте $C_{\text{Sr}} = 0.3$ мкмоль/г предел эксплуатации генератора должен достигаться при пропуске 19.3 л раствора, и при полном отсутствии стабильного стронция при таком же объ-

еме пропущенного раствора 19.3 л предел эксплуатации будет достигаться при содержании кальция $C_{\text{Ca}} = 3.0$ мкмоль/г. Из соотношения коэффициентов a для стронция и кальция следует, что влияние концентрации кальция в мольных единицах на объем получаемого кондиционного элюата в среднем составляет 0.11 от влияния концентрации стронция. Слабое влияние кальция на сорбцию стронция на других сорбентах ранее отмечалось в литературе [23]. Это, по-видимому, объясняется различием ионных радиусов стронция и кальция. Те активные центры на сорбенте, которые наиболее подходят по ионному радиусу для сорбции катионов стронция, в меньшей степени блокируются ионами кальция.

Исходя из этого результата, показательна будет зависимость максимального объема кондиционного элюата от величины $C_{\text{Sr}} + 0.11C_{\text{Ca}}$ (мкмоль на 1 г сухого сорбента). На рис. 3 показана такая зависимость для стандартной генераторной колонки, полученная на основе данных разных экспериментов. Она позволяет оценить получаемый объем кондиционного элюата до достижения предела эксплуатации при различном количестве кальция и стронция, поступивших на сорбент. Как показано выше, объем кондиционного элюата, полученный из стандартной колонки, не может быть выше 42 л даже при минимальном содержании стронция и кальция на сорбенте.

Влияние объема колонки на максимальный объем получаемого кондиционного элюата (РФЛП). На рис. 4 приведены значения отноше-

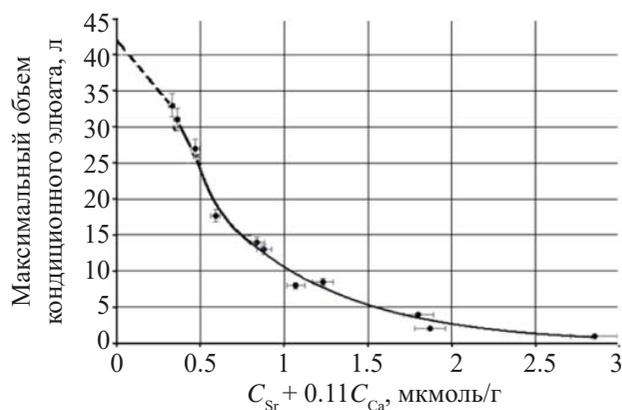


Рис. 3. Зависимость максимального объема кондиционного элюата из генератора от величины $C_{\text{Sr}} + 0.11C_{\text{Ca}}$, где C_{Sr} и C_{Ca} (мкмоль/г) – содержание стронция и кальция на сорбенте в стандартной генераторной колонке в расчете на 1 г сухого сорбента.

ния активностей ^{82}Sr и ^{82}Rb в элюате в зависимости от пропущенного объема раствора для четырех колонок с разным объемом и массой сорбента. В данных экспериментах для зарядки генератора использовали хлоридный раствор, который содержал 11 МБк ^{82}Sr и 1.14 мкмоль стабильного стронция для каждой колонки, и в этот раствор дополнительно вносили десятикратное количество кальция (11.4 мкмоль); при этом массовое отношение Ca/Sr составило 4.6 – достаточно типичное в реальных растворах, используемых для зарядки медицинских генераторов. Как видно из рис. 4, с момента начала элюирования до достижения отношения активностей ^{82}Sr и ^{82}Rb , соответствующего пределу предупреждения, происходит сначала постепенное, а потом резкое увеличение содержания ^{82}Sr в элюате. После достижения предела предупреждения предел эксплуатации во всех колонках достигался при пропускании дополнительно не более 2–3 л раствора. Поэтому после достижения предела предупреждения целесообразно более частое тестирование элюата на содержание радиостронция – при последующем пропускании каждые 0.5 л раствора, чтобы избежать попадания недопустимого количества ^{82}Sr и ^{85}Sr в организм пациента.

Как видно из рис. 4, производительность генератора ^{82}Rb зависит от объема колонки и массы сорбента. На рис. 5 показана зависимость максимального объема кондиционного элюата, который можно получить из генератора, от объема генераторной колонки для четырех разных колонок (характеристики колонок указаны в табл. 1). Как видно, эта зависимость носит линейный характер. Можно предположить, что точка пересечения экстраполированной линии с осью абсцисс соответствует объему того слоя сорбента, в котором ^{82}Sr распределяется сразу после зарядки генератора. Тогда этот слой составляет около 0.16 см³ (0.6 г).

Начальное распределение ^{82}Sr в разных колонках, рассчитанное из этих данных, показано в табл. 1. Как видно, ^{82}Sr изначально занимает почти половину колонки с малым объемом сорбента (0.34 см³), предел эксплуатации генератора по стронцию возможен вскоре после начала эксплуатации, поэтому ее использование ненадежно даже с небольшой активностью и небольшим периодом эксплуатации. Оптимальный объем сорбента – 1.6 см³. При длительном использовании при прокачке большого

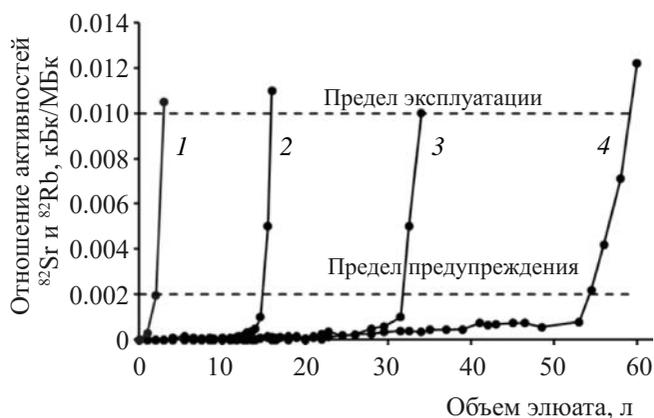


Рис. 4. Отношение активностей ^{82}Sr и ^{82}Rb в элюате в зависимости от пропущенного объема раствора (0.9% NaCl) для колонок с разным объемом и массой сорбента. 1 – 0.34 см³ (0.8 г); 2 – 1.6 см³ (3.8 г); 3 – 3.0 см³ (7.1 г); 4 – 5.0 см³ (11.8 г). Количество Sr в каждой колонке 1.14 мкмоль; количество Ca – 11.4 мкмоль.

объема элюата и наличия большого числа подготовленных пациентов целесообразно использовать генератор с большей активностью и объемом сорбента до 5 см³.

Зависимость максимального объема кондиционного элюата от удельной активности ^{82}Sr . Как показано выше, количество неактивного стронция влияет на максимальный объем кондиционного элюата в большей степени, чем количество кальция. Содержание неактивного стронция в основном определяется удельной активностью используемого ^{82}Sr в поставляемом хлоридном растворе, которая может быть разной в зависимости от метода и условий получения радионуклида.

По существующим в настоящее время требованиям, приведенным в спецификациях производителей, эта удельная активность должна быть не менее 925 МБк/мг [24, 25]. Однако, если раствор с такой низкой удельной активностью будет реально использоваться при изготовлении генератора ^{82}Rb со стандартной начальной активностью ^{82}Sr 3700 МБк и стандартной генераторной колонкой, то на сорбент поступит 4 мг стабильного стронция (12 мкмоль/г). Тогда достижение предела эксплуатации будет происходить в самом начале процесса элюирования (рис. 3), и с помощью такого генератора можно получить менее 1 л кондиционного элюата даже при минимальном содержании кальция. А при удельной активности около 10 ГБк/мг, т.е. в 10 раз больше, чем установлено действующими

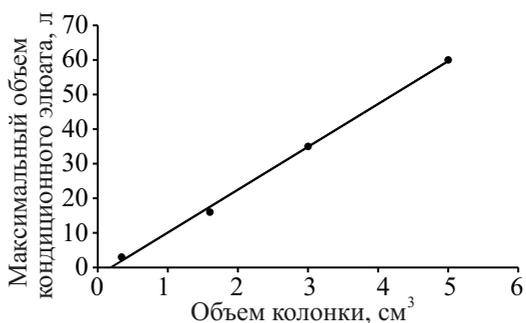


Рис. 5. Максимальный объем кондиционного элюата из генераторов с колонками различного объема. Количество Sr в каждой колонке 1.14 мкмоль; Ca – 11.4 мкмоль. Параметры колонок см. табл. 1.

требованиями, можно будет получить всего лишь несколько литров кондиционного элюата, что является недостаточным для эффективной эксплуатации генератора.

На рис. 6 приведен рассчитанный на основании зависимости, приведенной на рис. 3, максимальный объем кондиционного элюата в зависимости от удельной активности ^{82}Sr (стандартная колонка с начальной активностью ^{82}Sr 3.7 ГБк) при различном соотношении содержания стронция и кальция в исходном растворе. Видно, что получить 17 л кондиционного элюата (предел для американского генератора CARDIOGEN®) при минимальном содержании кальция (массовое отношение кальция и стронция 0.1) возможно, если удельная активность ^{82}Sr в растворе $^{82}\text{SrCl}_2$ не менее 30 ГБк/мг, а при максимальном содержании кальция (отношение кальция и стронция 20) – не менее 90 ГБк/мг. Чтобы обеспечить получение 30 л кондиционного элюата (как установлено для генераторов ГР-01 и ГР-02) при минимальном содержании кальция, удельная активность ^{82}Sr должна быть не менее 65 ГБк/мг, а при максимальном содержании кальция – не менее 180 ГБк/мг.

В табл. 3 приведено несколько примеров – расчетный максимальный объем кондиционного элюата, который может быть получен из генераторов при разных значениях содержания стронция (определяемых удельной активностью ^{82}Sr) в генераторных колонках разного объема и с разной типичной начальной активностью. Причем соотношение массового содержания кальция и стронция здесь приведены как достаточно типичное (4.6), так и максимальное (18), реально встречающееся в растворах, поставляемых для зарядки медицинских генераторов.

Влияние содержания кальция и стронция в элюенте, используемом при эксплуатации генератора, на максимальный объем получаемого РФЛП. Катионы кальция и стронция всегда присутствуют также в элюенте – изотоническом растворе (0.9% NaCl), применяемом при вымывании ^{82}Rb в процессе клинического применения генератора. Основным источником этих примесей – твердый хлорид натрия, используемый при приготовлении этого раствора элюента (вода высокой чистоты обычно доступна, так же маловероятно поступление примесей из материала используемых сосудов).

В табл. 2 приведено определенное нами содержание щелочноземельных элементов в разных растворах элюентов, использованных в данной работе, а также некоторых других медицинских растворах для инъекций (0.9% NaCl), реализуемых в России. Как видно, определяющим является содержание в этих растворах кальция, так как содержание стронция в этих растворах более чем на два порядка меньше. Содержание магния и бария также не столь существенно.

На рис. 7 показана зависимость максимального объема кондиционного элюата от содержания кальция в используемом элюенте при разном содержании стронция, которое определяется удельной активностью исходного раствора $^{82}\text{SrCl}_2$ и активностью генератора (вычислено из усредненных экспериментальных данных рис. 3). При высокой удельной активности ^{82}Sr увеличение ее значения

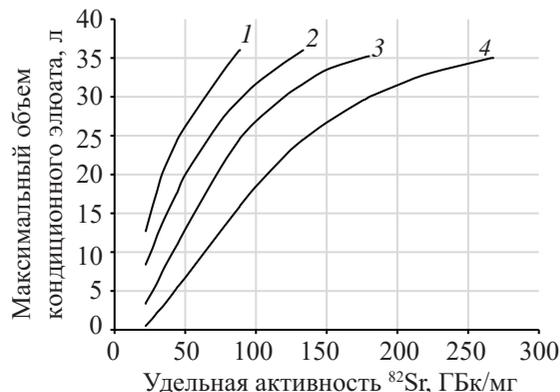


Рис. 6. Максимальный объем кондиционного элюата из генератора (стандартный объем колонки, активность ^{82}Sr в генераторе 3.7 ГБк) в зависимости от удельной активности ^{82}Sr при разном массовом отношении Ca/Sr в исходном растворе хлорида стронция-82. Ca/Sr: 1 – 0.1, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 20.

Таблица 3. Предельные значения удельной активности ^{82}Sr в исходном хлоридном растворе, необходимые для получения определенного объема кондиционного элюата из генераторов с разной активностью ^{82}Sr и объемом колонки при различном соотношении кальция и стронция

Объем колонки, см ³	Активность ^{82}Sr , ГБк	Массовое отношение Ca/Sr	Удельная активность ^{82}Sr , ГБк/мг	Максимальный объем кондиционного элюата, л
1.6	1.1	18	27	17
1.6	1.1	18	45	30
1.6	3.7	18	90	17
1.6	3.7	18	180	30
1.6	3.7	4.6	37	18
3.0	3.7	4.6	37	33
5.0	3.7	4.6	37	60

сравнительно мало влияет на значение максимального объема кондиционного раствора (рис. 6 и 7).

Из табл. 2 и рис. 7 следует, что далеко не каждый коммерческий изотонический раствор приемлем для использования с генератором ^{82}Rb . Если для приготовления изотонического раствора (0.9% NaCl) использовать, например, фармацевтический хлорид натрия, производимый фирмой PanReac AppliChem ITW Reagents (Италия) [26], содержащий щелочноземельные элементы (очевидно, в основном кальций) в количестве до 0.005%, то тогда содержание кальция в полученном изотоническом растворе будет 460 мкг/л, и, как видно из рис. 7, при удельной активности ^{82}Sr 90 ГБк/мг получить из генератора более чем 17 л кондиционного раствора будет невозможно, а при более высокой удельной активности можно будет получить не более 24 л кондиционного элюата. Если же применять раствор для инъекций с большим содержанием кальция, достижение предела эксплуатации может происходить в самом начале эксплуатации генератора. Например, при использовании в качестве элюента растворов Рингера, в каждом литре которого содержится несколько десятков миллиграммов Ca [27], невозможно получить даже 1 л кондиционного элюата, поскольку предел эксплуатации будет достигнут сразу после нескольких первых инъекций (всего 50–100 мл).

Зависимость максимального объема кондиционного элюата от содержания кальция в элюенте, приведенная на рис. 7, определена в предположении, что весь кальций из этого раствора будет поглощаться сорбентом. В то же время нельзя исключить, что в режиме элюирования при высокой скорости подачи раствора 0.9% NaCl (от 10 до 100 мл/мин)

кальций не так эффективно дезактивирует центры адсорбции, как в условиях зарядки генератора (раствор другого состава и подается с гораздо меньшей скоростью не более 1.5 мл/ч). В растворе 0.9% NaCl содержание катионов натрия гораздо выше содержания катионов кальция, и дезактивированные центры адсорбции могут регенерироваться путем катионного обмена кальция на натрий. Поэтому возможно, что в результате будет приемлемо несколько большее содержание кальция в элюенте. Этот вопрос требует дополнительного исследования.

Но в любом случае для достижения стабильных результатов при работе с генератором можно рекомендовать использовать для элюирования изотонический раствор одного производителя с минимальным содержанием кальция. Использование изотонических растворов с большим содержанием кальция может привести к попаданию радиоактивного стронция в организм пациента.

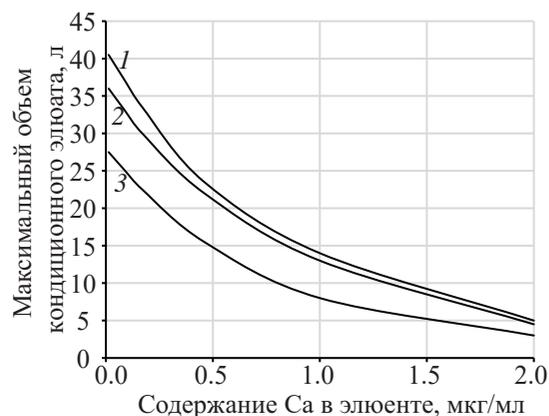


Рис. 7. Расчетные значения максимального объема кондиционного элюата из генератора (стандартная колонка) при различном содержании Ca в элюенте (0.9% NaCl). Активность ^{82}Sr в генераторе 3.7 ГБк (100 мКи). Удельная активность ^{82}Sr , ГБк/мг: 1 – 270, 2 – 180, 3 – 90.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены пределы содержания кальция и стронция (определяемый удельной активностью ^{82}Sr) в растворах, используемых при изготовлении и использовании генератора $^{82}\text{Sr}/^{82}\text{Rb}$. Максимальный объем кондиционного раствора, получаемого из генераторов с разным объемом сорбента, определяется величиной мольной концентрации $C_{\text{Sr}} + 0.11C_{\text{Ca}}$. В частности, для получения 30 л раствора РФЛП из стандартного генератора 1.6 см³ с активностью 3.7 ГБк эта величина не должна превышать 0.33 мкмоль в расчете на 1 г сухого сорбента. Установлены ограничения для удельной активности ^{82}Sr , используемого при изготовлении генератора, а также ограничения для содержания кальция в элюенте, используемом при эксплуатации генератора (изотонический раствор – 0.9% NaCl). Данные ограничения будут внесены в документацию на производство генераторов ГР-01(02) (Россия) и RUBIGEN® компании NAOGEN PHARMA (Франция).

Полученные данные позволяют значительно повысить производительность и надежность генераторов, уже используемых за рубежом и в России, а также разработать генераторы с более высокой производительностью с объемом получаемого кондиционного элюата до 60 л.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность С.В. Ермолаеву и другим сотрудникам Лаборатории радиоизотопного комплекса ИЯИ РАН за ценные замечания и помощь в проведении экспериментов, В.К. Карандашеву (АСИЦ ИПТМ РАН) за проведение анализа исходных растворов.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИЯИ РАН (соглашение с Минобрнауки № 14.621.21.0014, уникальный идентификатор работ RFMEF162117X0014).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чудаков В.М., Жуйков Б.Л., Ермолаев С.В., Коханюк В.М., Мостова М.И., Зайцев В.В., Шатик С.В., Костеников Н.А., Рыжкова Д.В., Тютин Л.А. // *Радиохимия*. 2014. Т. 56. С. 455. Chudakov V.M., Zhuikov B.L., Ermolaev S.V., Kokhanyuk V.M., Mostova M.I., Zaitsev V.V., Shatik S.V., Kostenikov N.A., Ryzhkova D.V., Tyutin L.A. // *Radiochemistry*. 2014. Vol. 56, N 5. P. 535.
2. CARDIOGEN-82® Rubidium Rb 82. 43-8200H. Revised October 2020. <https://www.bracco.com/us-en-2020-11-24-spc-cardiogen-82>
3. RUBY-FILL® (Rubidium Rb-82 Generators) and Elution System. [https://www.draximage.com/products/USA/ruby-fill-\(rubidium-rb-82-generator\)-and-elution-system](https://www.draximage.com/products/USA/ruby-fill-(rubidium-rb-82-generator)-and-elution-system)
4. Жуйков Б.Л., Чудаков В.М., Коханюк В.М. Патент РФ № 2546731. 2013.
5. Гранов А.М., Тютин Л.А., Глостанова М.С. Рыжкова Д.В., Костеников Н.А., Ходжибекова М.М., Станжевский А.А., Пищик В.Г., Аветисян А.О., Штуковский О.А., Мостова М.И., Зайцев В.В., Шатик С.В., Жуйков Б.Л. // *Медицинская визуализация*. 2013. N 2. С. 75.
6. Костеников Н.А., Жуйков Б.Л., Чудаков В.М., Илющенко Ю.Р., Шатик С.В., Зайцев В.В., Сысоев Д.С., Панфиленко А.Ф., Станжевский А.А. // *Лучевая диагностика и терапия*. 2017. № 3 (8). С. 5. <https://doi.org/10.22328/2079-5343-2017-3-5-13>
7. Kostenikov N.A.; Zhuikov B.L., Chudakov V.M., Ilyushenko Yu.R., Shatik S.V., Zaitsev V.V., Sisoev D.S., Stanzhevskiy A.A. // *Brain Behav*. 2019. Vol. 9. P. 316. <https://doi.org/10.1002/brb3.1212>
8. NAOGEN PHARMA. RUBIGEN®. <https://www.naogen-pharma.com/en/our-products/>
9. Chatal J-F, Rouzet F, Haddad F, Bourdeau C, Mathieu C, Le Guludec D. // *Front. Med*. 2015. Vol. 2. P. 65. <https://doi.org/10.3389/fmed.2015.00065>
10. Brooks D.J., Beaney R.P, Lammertsma A.A., Leenders K.L., Horlock P.L., Kensett M.J., Marshall J., Thomas D.G., Jones T. // *J. Cereb. Blood Flow Metab*. 1984. N 4. P. 535. <https://doi.org/10.1038/jcbfm.1984.78>
11. Jochumsen M.R., Tolbod L.P., Pedersen B.G., Nielsen M.M., Hoyer S., Flokaer J., Borre M., Bouchelouche K., Sorensen J. // *J. Nucl. Med*. 2019. Vol. 60. P. 1059. <https://doi.org/10.2967/jnumed.118.219188>
12. CardioGen-82® (Rubidium Rb82 Generator). Bracco Imaging. <https://cardiogen.com/cardiac-pet/>

13. *Suleiman O.H.* // FDA Update: The Strontium/Rubidium Generator. U.S. Food and Drug Administration. Nuclear Regulatory Commission's Advisory Committee on Medical Use of Isotopes. April 16–17, 2012. <https://www.nrc.gov/docs/ML1210/ML12101A274.pdf>
14. *Ahmadi A, Klein R, Lewin H.C., Beanlands R.S.B., deKemp R.S.B.* // J. Nucl. Cardiol. 2020. Vol. 27, N 5. P. 1728–1738. <https://doi.org/10.1007/s12350-020-02200-6>
15. *Чудаков В.М., Шатик С.В., Жуйков Б.Л.* Пат. RU 2765983 С1. 30.03.2021.
16. *Zhuikov B.L., Kokhanyuk V.M., Konyakhin N.A., Vincent J.* // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. 1999. Vol. 438. P. 173.
17. *Жуйков Б.Л., Коханюк В.М., Глущенко В.Н., Пилипенко С.И., Кавхута Г.А., Винсент Д., Кэкетт М.* // Радиохимия. 1994. Т. 36, № 6. С. 494. *Zhuikov B. L., Kokhanyuk V. M., Gluschenko V.N., Pilipenko S.I., Kavkhuta G.A., Vincent J., Cackette M.* // Radiochemistry. 1994. Vol. 36, N 6. 548.
18. *Phillips D.R., Peterson E.J., Taylor W.A., Jamriska D.J., Hamilton V.T., Kitten J.J., Valdez F.O., Salazar L.L., Pitt L.R., Heaton R.C., Kolsky K.L., Mausneret L.F.* // Radiochim. Acta. 2000. Vol. 88. P. 149. <https://doi.org/10.1524/ract.2000.88.3-4.149>
19. *Жуйков Б.Л., Коханюк В.М., Винсент Д.С.* // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 2. С. 162.
20. *Жуйков Б.Л., Ермолаев С.В., Коханюк В.М.* Пат. RU 2356113. 2008.
21. Регистрационное удостоверение на медицинское изделие № РЗН 2014/1669 от 01.07.2014 г. Генератор рубидия-82 ГР-01 (ГР-02) по ТУ 9452-025-05627150-2012.
22. Государственная фармакопея Российской Федерации XIV издания. Фармсустанции минерального происхождения. ФС.2.2.0014. Натрия хлорид.
23. *Суетина А.К., Белоконова Н.В., Воронина А.В.* Разработка и апробация высокочувствительного метода определения Sr-90 в природных водах // Актуальные проблемы развития технических наук: сборник статей участников XXIV Областного конкурса научно-исследовательских работ «Научный Олимп» по направлению «Технические науки». – Екатеринбург: Уральский федеральный университет, 2021. С. 137–142. <http://hdl.handle.net/10995/106026>
24. Strontium-82 Radiochemical Strontium Chloride Solution. Sr-82 Fact Sheet. MDS Nordion. Canada. NM01 10. Can. Rev. 05|04. www.nordion.com
25. Strontium-82. Product Catalog. National Isotope Development Center, Oak Ridge National Laboratory, 1996–2013.
26. Sodium Chloride (USP, BP, Ph, Eur.). PanReac AppliChem ITW Reagents. CODE 141659. CAS 7647-14-5. <https://itwreagents.com/italy/en/product/sodium-chloride-usp-bp-ph-eur-jp-pure-pharma-grade/141659>
27. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства 15-е изд. М.: Новая волна, 2005. С. 681.

Effect of Strontium and Calcium Admixtures on Productivity of $^{82}\text{Sr}/^{82}\text{Rb}$ Medical Generator

V. M. Chudakov^{a, *}, S. V. Shatik^b, B. L. Zhuikov^a

^a Institute for Nuclear Research of Russian Academy of Sciences, Moscow, 117312 Russia

^b Russian Scientific Center for Radiology and Surgical Technology, St. Petersburg, 197758 Russia

*e-mail: tchoudakov@mail.ru

Received on February 22, 2023; revised on June 22, 2023; accepted on June 26, 2023

The $^{82}\text{Sr}/^{82}\text{Rb}$ generator is used to produce a medical radiopharmaceutical rubidium-82 chloride in saline solution for PET investigation. In this work, we studied the effect of the amount of stable strontium and calcium delivered to the sorbent (hydrated tin dioxide), on the maximum volume of radiopharmaceutical solution that can be obtained from the generator. Sr and Ca may be delivered to the sorbent from the initial solution of strontium-82 or from the eluent (0.9% NaCl) during medical application of the generator. It is shown that this volume depends on the value $C_{\text{Sr}} + 0.11C_{\text{Ca}}$, where C_{Sr} and C_{Ca} – molar concentrations of the elements in 1 g of the sorbent. The obtained results make it possible to increase significantly the productivity and reliability of the used generators.

Keywords: radionuclide generator, strontium-82, rubidium-82, eluent, elution, radioactive impurities, non-radioactive impurities

ОПТИМИЗАЦИЯ СИНТЕЗА И ОЧИСТКИ 6-^[18F]ФТОРПИПЕРОНАЛЯ – СИНТОНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЭТ РАДИОТРЕЙСЕРОВ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

© 2023 г. Д. Д. Ваулина, В. В. Орловская, О. С. Федорова,
О. Ф. Кузнецова, Р. Н. Красикова*

*Институт мозга человека им. Н.П. Бехтеревой РАН,
197376, Санкт-Петербург, ул. Академика Павлова, д. 12а
e-mail: raisa@ihb.spb.ru

Поступила в редакцию 31.03.2023, после доработки 06.07.2023, принята к публикации 12.07.2023

Предложен оптимизированный метод синтеза 6-^[18F]фторпипероналя (6-^[18F]FP) реакцией нуклеофильного замещения нитрогруппы в молекуле предшественника (нитропипероналя – 6-NP) на ^[18F]фторид в присутствии тозилата тетрабутиламмония. Благодаря применению этого слабощелочного межфазного катализатора количество исходного 6-NP в реакции было снижено с 4.0 до 0.2 мг, а в результате последующей реакции с сильным основанием (метилатом калия) уменьшено до пренебрежимо малых количеств. В свою очередь, это позволило провести разделение близких по физико-химическим свойствам 6-^[18F]FP и 6-NP простым и эффективным методом твердофазной экстракции на одноразовых картриджах. 6-^[18F]FP был получен с радиохимической чистотой 99% и радиохимическим выходом 10%. Содержание непрореагировавшего 6-NP не превышало 1 мкг/мл, что сравнимо с результатами трудоемкой очистки методом полупрепаративной ВЭЖХ.

Ключевые слова: позитронная эмиссионная томография, фтор-18, радиотрейсеры, 6-^[18F]фторпиперональ, твердофазная экстракция.

DOI: 10.31857/S0033831123050088, **EDN:** ХТІКТХ

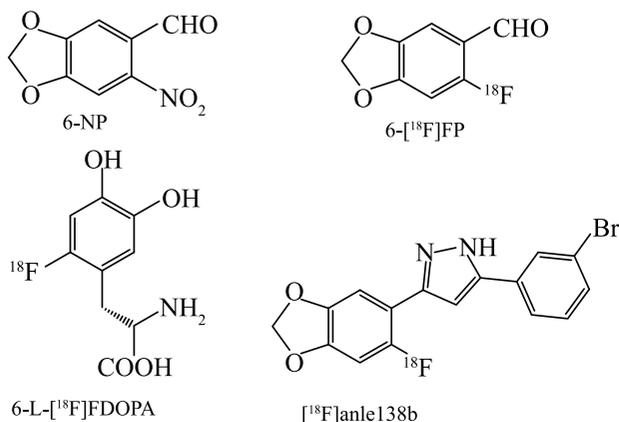
ВВЕДЕНИЕ

Позитронная эмиссионная томография (ПЭТ) – быстро развивающийся метод ядерной медицины, занимающий прочное место в современной диагностике. Среди короткоживущих циклотронных ПЭТ радионуклидов наиболее востребованным является фтор-18 ($T_{1/2} = 109.7$ мин). Это обусловлено как его «идеальными» ядерно-физическими характеристиками (97% β^+ , $E_{\beta^+} 0.635$ МэВ, пробег позитронов в ткани 2.4 мм), так и простым и высокопроизводительным методом получения радионуклида в водной мишени циклотрона в форме ^[18F]фторида, используемого для введения метки в молекулы методом нуклеофильного радиофторирования [1]. Ввиду малого периода полураспада фтора-18 для синтеза радиофармацевтических лекарственных препаратов (РФЛП) используют экспресс-методы

синтеза и очистки и автоматизированные технологии. Наиболее предпочтительными являются так называемые «прямые» методы, используемые при получении большинства клинически значимых РФЛП, где фтор-18 вводят непосредственно в молекулу предшественника близкой структуры [1, 2]. Однако условия реакций прямого радиофторирования (щелочная среда, высокие температуры, органические растворители) зачастую непригодны для введения метки в сложные биологически активные молекулы или аналоги лекарственных средств, составляющие большую группу РФЛП. В этом случае используют так называемые «непрямые» методы синтеза, где фтор-18 вводят в простые реакционноспособные соединения с различными функциональными группами (синтоны, простетические группы), участвующие в последующем построении необходимой молекулы (build-up synthesis) [3]. Од-

ной из проблем использования синтонов является необходимость их очистки трудоемким и длительным методом полупрепаративной радиоВЭЖХ, что приводит к потере радиоактивности целевого продукта, увеличению времени синтеза и сложностям в автоматизации.

Важным синтоном является 3,4-метилендиокси-6-¹⁸F]фторбензальдегид (6-¹⁸F]фторпиперональ, 6-¹⁸F]FP), используемый при получении 6-L-¹⁸F]FDOPA – меченного фтором-18 аналога L-2,4-дигидроксифенилаланина (DOPA), являющегося широко известным ПЭТ радиотрейсером для оценки плотности дофаминергических терминалов при болезни Паркинсона [4]. Синтез 6-¹⁸F]FP основан на реакции ароматического нуклеофильного замещения нитрогруппы в молекуле предшественника, 3,4-метилендиокси-6-нитробензальдегида (6-нитропипероналя, 6-NP) на фтор-18 [5, 6]. 6-¹⁸F]FP также служит синтоном в процессе получения меченного фтором-18 производного anle138b (¹⁸F]anle138b), перспективного радиотрейсера для визуализации агрегатов альфа-синуклеина (α -syn) [7, 8]. Anle138b (3-(1,3-бензодиоксол-5-ил)-5-(3-бромфенил)-1H-пиразол) [9] – недавно разработанный олигомерный модулятор на основе дифенилпиразола, селективно связывающийся с α -syn и ингибирующий процессы его агрегирования при болезни Паркинсона.



Описанный в работе [8] трехстадийный метод синтеза ¹⁸F]anle138b включает получение 6-¹⁸F]FP реакцией радиофторирования 6-NP и последующую очистку методом полупрепаративной радиоВЭЖХ, сопровождающуюся потерями радиоактивного синтона и низким радиохимическим выходом целевого продукта (1% с поправкой на радиоактивный

распад). Стадия очистки является обязательной, так как в ее отсутствие выход второй стадии синтеза (конденсация 6-¹⁸F]FP с тозилгидразидом [8]) становится пренебрежимо малым, что, по мнению авторов, обусловлено присутствием в реакционной смеси исходного 6-NP. В недавней работе по синтезу ¹⁸F]anle138b [10] нами предложены альтернативные методы получения 6-¹⁸F]FP, наиболее эффективным из которых является радиофторирование иодониевой соли – бромид (6-формилбензо-1,3-диоксол-5-ил)(фенил)иодония. Недостатком в использовании иодониевых солей в качестве предшественников в синтезе РФЛП является сложность получения и недоступность из коммерческих источников. Поэтому в настоящей работе поставлена задача синтеза 6-¹⁸F]FP из коммерчески доступного 6-NP с заменой предложенного ранее метода трудоемкой полупрепаративной ВЭЖХ очистки [8] на более простой и пригодный для автоматизации метод твердофазной экстракции (ТФЭ) на одноразовых картриджах, широко распространенный в автоматизированном синтезе РФЛП [11]. Проблема разделения нитро- и фторпроизводных имеет и общенаучное значение для радиохимии фтора-18, так как нитрогруппа является одной из наиболее распространенных уходящих групп в реакциях ароматического радиофторирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и реактивы. Все перечисленные ниже коммерчески доступные растворители и реагенты – N,N-диметилформамид (DMF) (содержание H₂O менее 0.005%, Sigma–Aldrich), диметилсульфоксид (DMCO) (\geq 99.9%, безводный, Sigma–Aldrich), ацетонитрил (MeCN) (содержание H₂O менее 0.03%, ООО «Криохим»), этанол (HPLC grade, Merck), этилацетат (99.8%, PanReac AppliChem), метанол (х.ч., ЗАО «Вектон»), трифторуксусная кислота (ТФУ) (peptide grade, Iris Biotech GmbH), 4,7,13,16,21,24-гексаокса-1,10-диазабицикло[8.8.8]гексакозан (криптофикс 2.2.2) (\geq 98%, Sigma–Aldrich), *n*-толуолсульфонат тетрабутиламмония (Bu₄NOTs) (\geq 98%, Sigma–Aldrich), безводный карбонат калия (99%, Sigma–Aldrich), метоксид калия (95%, Merck), 6-нитропиперональ (97%, Sigma–Aldrich) – использовали без дополнительной очистки. Для получения фтора-18 использовали воду

[^{18}O] H_2O , обогащенную кислородом-18 ($\geq 97\%$, ЗАО «Глобальные научные технологии», Сосновый Бор, Россия); одноразовые анионообменные картриджи SepPak QMA light, 130 мг (Waters) активировали последовательной промывкой 10 мл 0.5 М K_2CO_3 и 15 мл H_2O ; картриджи для твердофазной экстракции HLB 3cc (Waters) с обращенно-фазным сорбентом активировали промывкой 4 мл EtOH и 10 мл H_2O .

Получение радионуклида фтор-18. Фтор-18 получали по ядерной реакции $^{18}\text{O}(p,n)^{18}\text{F}$ при облучении [^{18}O] H_2O протонами энергией 16.4 МэВ в водной мишени циклотрона PETtrace 4 (GE Healthcare, Швеция). Облученную [^{18}O] H_2O , содержащую 1.5 – 3.0 ГБк [^{18}F]фторида, доставляли током гелия на вход модуля синтеза. Радиохимический синтез 6- ^{18}F]FP осуществляли на сконструированном в ИМЧ РАН полуавтоматическом модуле с дистанционным управлением; фторирование проводили в реакционном сосуде объемом 5 мл (Wheaton vial).

Синтез 6- ^{18}F]FP. [^{18}F]фторид выделяли из облученной [^{18}O] H_2O on-line сорбцией на анионообменном картридже SepPak QMA light с последующим элюированием растворами, содержащими межфазный катализатор, и удалением растворителей в токе азота. Состав элюента (метод А): 9.0 ± 0.1 мг (25 мкмоль) криптофикса 2.2.2 и 2.0 ± 0.1 мг (12 мкмоль) K_2CO_3 в 2 мл MeCN/ H_2O (96/4 по объему), удаление растворителей – 120°C, 10 мин. Состав элюента (метод Б): 1 мг Bu_4NOTs (2.4 мкмоль) в 1 мл MeOH, удаление растворителей – 90°C, 5 мин. К сухому остатку, содержащему активированный комплекс – $[\text{K}/\text{K}2.2.2]^+[\text{F}]^-$ (метод А)

или [^{18}F] Bu_4NF (метод Б) – добавляли раствор 6-NP (0.2–4 мг, 1–20 мкмоль) в 0.6 мл ДМСО или ДМФА, реакционную смесь нагревали при 120–140°C в течение 10 мин.

Разложение предшественника и выделение 6- ^{18}F]FP. После охлаждения до 70°C к реакционной смеси добавляли 20 мкл раствора КОМе в метаноле (10 мг/мл) в 200 мкл растворителя (ДМСО/ДМФА). По истечении 1 мин в смесь добавляли 3 мл воды и полученный раствор пропускали через активированный картридж HLB 3cc; картридж последовательно промывали 1 мл 50%-ного этанола и 1 мл 60%-ного этанола, после чего 6- ^{18}F]FP элюировали 1 мл 97%-ного этанола.

Условия анализа методами радиоВЭЖХ и радиоТСХ. Для оценки эффективности радиофторирования (radiochemical conversion – RCC, табл. 1) и идентификации 6- ^{18}F]FP использовали методы радиоТСХ и радиоВЭЖХ. Тонкослойную хроматографию (ТСХ) проводили на пластинах силикагеля типа «Сорбфил» с УФ-индикатором (ЛЕНХРОМ, Санкт-Петербург); в качестве подвижной фазы использовали этилацетат. Распределение радиоактивности по пластине детектировали с помощью радиоТСХ сканера MiniGITA (Raytest, Германия); R_f [^{18}F]фторида и 6- ^{18}F]FP составил 0.13 и 0.56, соответственно. Для радиоВЭЖХ анализа использовали хроматограф Dionex ISC-5000 (Dionex, Sunnyvale, CA, USA), снабженный краном-дозатором Rheodyne 7125, УФ-детектором (254 нм) и последовательно соединенным с ним детектором по радиоактивности Carrol and Ramsey Associates, CA, USA, model 105-S, с разницей во времени регистрации пиков детекторами в 0.1 мин. Условия хромато-

Таблица 1. Результаты синтеза 6- ^{18}F]FP реакцией радиофторирования 6-NP с использованием различных МФК.

Номер системы	МФК/основание	6-NP, мг/мкмоль	Растворитель	T, °C/t, мин	RCC, % (по радиоТСХ)
1	K2.2.2 (25 мкмоль), K_2CO_3 (12 мкмоль), MeCN/ H_2O 96/4	4/20	ДМСО	120/10	69 ± 10 ($n = 6$)
2	K2.2.2 (25 мкмоль), K_2CO_3 (12 мкмоль), MeCN/ H_2O 96/4	1/5	ДМСО	120/10	3 ($n = 1$)
3	Bu_4NOTs 2.4 мкмоль/1 мл MeOH	0.2/1	ДМСО	120/10	28 ± 3 ($n = 3$)
4	Bu_4NOTs 2.4 мкмоль/1 мл MeOH	1/5	ДМСО	120/10	38 ± 6 ($n = 3$)
5	Bu_4NOTs 2.4 мкмоль/1 мл MeOH	0.2/1	ДМФА	140/10	55 ± 4 ($n = 3$)



Схема 1. Синтез 6-¹⁸F]FP реакцией нуклеофильного радиофторирования 6-NP.

графирования: колонка X-Bridge C18 (150 × 4.6 мм), элюент: смесь 0.1% трифторуксусной кислоты и ацетонитрила в градиентном режиме: 0 мин – 5% ацетонитрила, 0–8 мин – 5–95% ацетонитрила, линейный градиент, скорость потока 2.0 мл/мин. Времена удерживания R_t 6-¹⁸F]FP и 6-NP составляли 4.9 ± 0.1 и 4.8 ± 0.1 мин соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для участия в реакциях нуклеофильного фторирования [¹⁸F]фторид, образующийся в водной мишени циклотрона в сильно сольватированной форме, переводят в форму активированного комплекса в присутствии межфазных катализаторов (МФК) [1]. В качестве МФК используют краун-эфир или криптанды в комбинации с различными основаниями, чаще всего аминополиэфир криптофикс 2.2.2 (4,7,13,16,20,24-гексаокса-1,10-диазабицикло[8.8.8]гексакозан, K2.2.2) и карбонат калия (K2.2.2/K₂CO₃), а также соли тетраалкиламмония. Выбор МФК играет определяющую роль в эффективности радиофторирования [1, 12]. Стандартная методика выделения фтора-18, используемая и в данной работе, включает сорбцию радионуклида на анионнообменной смоле, упакованной в коммерчески доступные одноразовые картриджи (Sep-Pak Plus QMA Light, 130 мг) с последующим элюированием фтора-18 раствором МФК и удалением растворителя и следов воды азеотропной осушкой. Ранее в синтезе 6-¹⁸F]FP [5, 6] в присутствии криптофикса 2.2.2 (25 мкмоль) мы применяли щелочной элюент, содержащий 12 мкмоль K₂CO₃ в смеси MeCN/H₂O (4% H₂O). При использовании 7–8 мг 6-NP RCC составляла $53 \pm 6\%$ (DMCO, 180°C, 5 мин) [5]; полученный 6-¹⁸F]FP использовали в синтезе 6-L-¹⁸F]FDOPA без промежуточной очистки. Как уже отмечалось [8], применение 6-¹⁸F]FP в синтезе [¹⁸F]anle138b требует удаления непрореагировавшего предшественника, что в случае близких по физико-химическим свойствам веществ (6-¹⁸F]

FP и 6-NP) достаточно сложно даже методом полупрепаративной ВЭЖХ [13], а также сопровождается большими потерями радиоактивности целевого продукта [8]. Для разделения методом ТФЭ с учетом невысокой сорбционной емкости одноразовых ТФЭ картриджей необходимо снижение количества исходного 6-NP при сохранении эффективности радиофторирования. Как видно из данных табл. 1 (система 1), при использовании 4 мг (20 мкмоль) предшественника и варьировании условий реакции сохранялась высокая эффективность радиофторирования 6-NP (RCC $69 \pm 10\%$). Однако при уменьшении навески 6-NP до 1 мг (5 мкмоль) эта величина падала до 3% (система 2, Табл.1), а при фторировании 0.2 мг образования продукта не наблюдалось.

В качестве альтернативы K2.2.2/K₂CO₃ в последние годы часто применяют соли тетраалкиламмония, такие как гидрокарбонат тетраэтиламмония (Et₄NHCO₃) [9, 11], обеспечивающие менее щелочные условия радиофторирования и меньшее образование химических и радиохимических примесей, обусловленное разложением предшественника под влиянием оснований. В серии работ нашей лаборатории была продемонстрирована эффективность использования слабощелочного МФК этой группы – *n*-толуолсульфоната тетрабутиламмония (Bu₄NOTs) – в реакциях алифатического радиофторирования [14–16]. Применение спиртового растворителя Bu₄NOTs на стадии элюирования [¹⁸F]фторида позволяет исключить традиционную [1] длительную стадию азеотропной осушки, а главное – уменьшить количество предшественника в 5–10 раз [16]. Результаты применения этого подхода для синтеза 6-¹⁸F]FP приведены в табл. 1. Для элюирования [¹⁸F]фторида, сорбированного на анионнообменной смоле QMA, использовали раствор Bu₄NOTs в метаноле; эффективность элюирования превышала 90%. После удаления метанола в токе азота к полученному активированному комплексу [¹⁸F]Bu₄NF добавляли раствор предшественника и проводили радиофторирование при 120–140°C (схема 1).

Как видно из данных табл. 1, в присутствии Bu₄NOTs высокие значения RCC достигались при использовании 1 мкмоль предшественника (система 5, табл. 1), однако и в этом случае разделение 6-NP и 6-¹⁸F]FP на одноразовом картридже для ТФЭ осуществить очень сложно, поскольку даже в условиях градиентной ВЭЖХ (рис. 1, а, б) времена удержива-

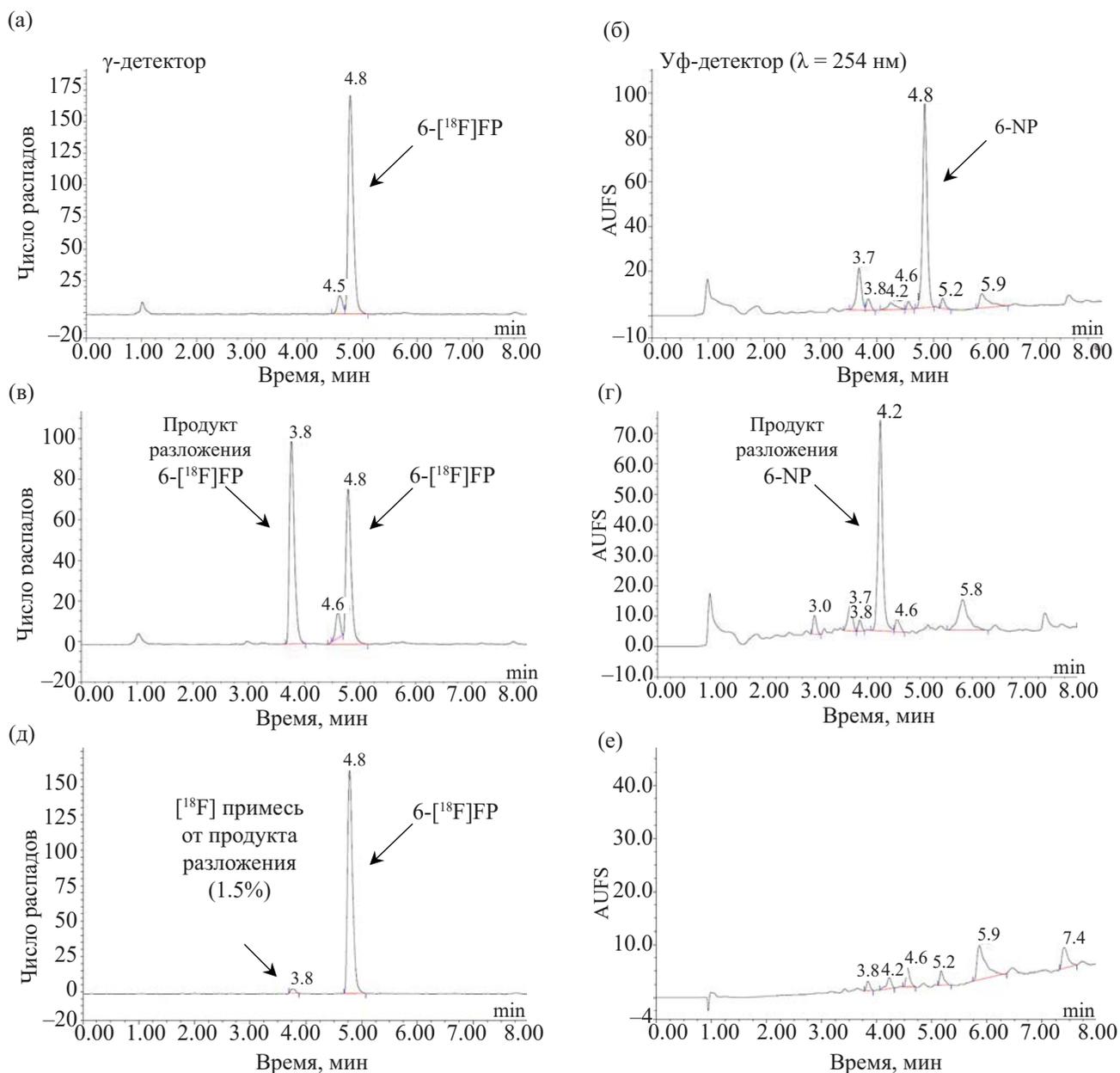


Рис. 1. Данные ВЭЖХ анализа: (а, б) реакционная смесь после радиофторирования; (в, г) реакционная смесь после реакции с метоксидом калия; (д, е) 6-[^{18}F]FP после ТФЭ очистки. (а, в, д) γ -детектор; (б, г, е) УФ, 254 нм.

ния этих соединений практически не различаются. В работе [8] по синтезу [^{18}F]anle138b для их разделения методом ТФЭ было предложено перевести 6-нитропиперональ в 6-аминопиперональ реакцией с порошкообразным железом в растворе концентрированной HCl в этаноле (100°C , 10 мин). Однако после очистки на обращенно-фазном картридже радиохимический выход 6-[^{18}F]FP оказался пренебрежимо малым, а сам предложенный метод практически невозможно автоматизировать. Другим подходом к

этой проблеме является использование метоксидов щелочных металлов, селективно реагирующих с предшественником, образуя продукты значительно более полярные, чем фторсодержащий аналог, что позволяет проводить разделение этих соединений. Этот подход был применен в автоматизированном синтезе [^{18}F]флютаметамола [17] – радиотрейсера для визуализации амилоидных агрегатов у пациентов с болезнью Альцгеймера [18]. После радиофторирования нитропредшественника в реакционную

Таблица 2. Состав реакционной смеси после реакции с метоксидом калия (70°C, 1 мин) по данным радиоВЭЖХ (Рис. 1, в, г).

Мольное соотношение КОМе/6-NP	Растворитель для КОМе	6-[¹⁸ F]FP, %	6-NP, %
1/1	ДМСО	0–20	5–15
1/1	МеОН	60–65	5–10
2/1	МеОН	50–60	пренебрежимо малое

смесь добавляли метоксид натрия, и образующийся продукт разложения и меченный фтором-18 радиолиганд разделяли методом ТФЭ с использованием комбинации одноразовых картриджей. Другим примером, но с использованием метоксида калия для разложения предшественника, является разделение на одноразовом картридже нитромазенила и [¹⁸F]флюомазенила [19] – радиолиганда для оценки плотности центральных бензодиазепиновых рецепторов при эпилепсии [20]. Основываясь на этой работе, мы также использовали метоксид калия (табл. 2); подбор условий проводили под контролем радиоВЭЖХ (рис. 1). Было показано, что при двукратном мольном избытке КОМе/6-NP (табл. 2, нижняя строка) в реакционной смеси практически не остается нитропредшественника, что видно по исчезновению соответствующего пика на ВЭЖХ и появлению пика деривата с временем удерживания, сильно отличающимся от фторпроизводного (рис. 1, б, г). Это позволило перейти к разработке условий очистки 6-[¹⁸F]FP методом ТФЭ. К сожалению, в этих условиях (табл. 2, нижняя строка) отмечалось и частичное разложение целевого 6-[¹⁸F]FP с образованием неидентифицированного меченого продукта (рис. 1, в), что осложняло стадию очистки.

В целом, несмотря на огромные преимущества метода ТФЭ (быстрота, надежность, простота автоматизации, использование одноразовых картриджей и др.), подбор условий разделения, обеспечивающих необходимую химическую и радиохимическую чистоту продукта, является нетривиальной задачей. Исходя из состава разделяемой смеси, для очистки 6-[¹⁸F]FP наиболее подходящим является обращенно-фазный картридж Oasis HLB 3cc (Waters), не имеющий силанольных групп, включающий как гидрофильный, так и липофильный фрагменты и пригодный для разделения в кислых и

щелочных условиях (стабилен в области pH 0–14). HLB картриджи различной емкости успешно применяются на стадии очистки РФЛП в автоматизированных модулях синтез [21, 22]. Однако при пропуске разбавленной водой реакционной смеси на HLB картридже сорбировались оба радиоактивных продукта (сорбировано >99% радиоактивности). Для выделения 6-[¹⁸F]FP использовали разработанный ранее метод фракционного элюирования [22], включающий последовательную промывку картриджа 1 мл водного 50%-ного EtOH и 1 мл водного 60%-ного EtOH. При подборе оптимальной концентрации и объема этанола, обеспечивающих минимальные потери целевого меченого продукта во фракциях элюата, использовали контроль методом радиоВЭЖХ. Финальное элюирование HLB картриджа этанолом (1 мл, 97%) позволило получить фракцию 6-[¹⁸F]FP с пренебрежимо малым содержанием 6-NP – ~1 мкг/мл (рис. 1, е), что сравнимо с эффективностью очистки традиционным методом полупрепаративной ВЭЖХ. Радиохимическая чистота полученного 6-[¹⁸F]FP превышала 98% (рис. 1, д). Радиохимический выход с поправкой на радиоактивный распад составил 10% при времени синтеза 45 мин. Основные потери радиоактивного продукта обусловлены образованием радиоактивной примеси на этапе разложения 6-NP метоксидом калия (40–50%, рис. 1, в).

Таким образом, показана возможность эффективного разделения близких по физико-химическим свойствам нитропредшественника (6-NP) и продукта его радиофторирования (6-[¹⁸F]FP) методом ТФЭ, что стало возможным в результате уменьшения количества исходного 6-NP на стадии радиофторирования и последующей реакции его разложения метоксидом калия. Использование относительно мягких условий этой реакции и одноразовых картриджей на стадии ТФЭ очистки позволяет адаптировать этот метод в автоматизированные модули синтеза РФЛП, при этом время синтеза может быть сокращено.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки, тема FMMW-2022-0006.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coenen H.H., Ermert J. // Clin. Transl. Imaging. 2018. Vol. 6. P. 169–193.
2. Coenen H.H., Elsinga P.H., Iwata R., Kilbourn M.R., Pillai M.R., Rajan M.G., Wagner H.N. Jr, Zaknun J.J. // Nucl. Med. Biol. 2010. Vol. 37. P. 727–740.
3. van der Born D., Pees A., Poot A.J., Orru R.V.A., Windhorst A.D., Vugts D.J. // Chem. Soc. Rev. 2017. Vol. 46, N 15. P. 4709–4773.
4. Таїєб D., Imperiale A., Pacak K. // Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging. 2016. Vol. 43. P. 1187–1189.
5. Krasikova R.N., Zaitsev V.V., Ametamey S.M., Kuznetsova O.F., Fedorova O.S., Mosevich I.K., Belokon Y.N., Vyskočild Š., Shatik S.V., Nader M., Schubiger P.A. // Nucl. Med. Biol. 2004. Vol. 31. P. 597–603.
6. Красикова Р.Н., Кузнецова О.Ф., Федорова О.С., Мосевич И.К., Малеев В.И., Белоконь Ю.Н., Савельева Т.Ф., Сагиян А.С., Дадаян С.А., Петросян А.А. // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 5. С. 449–454.
7. Zarrad F., Zlatopolskiy B.D., Urusova E.A., Neumaier B. // J. Label. Compd. Radiopharm. 2015. Vol. 58. S241.
8. Zarrad F. Ph.D. Dissertation. Köln, Germany: Univ. of Köln, 2017. <https://kups.ub.uni-koeln.de/7640/> (accessed Jan. 12, 2022).
9. Wagner J., Ryazanov S., Leonov A., Levin J., Shi S., Schmidt F., Prix C., Pan-Montojo F., Bertsch U., Mitteregger-Kretschmar G. et al. // Acta Neuropathol. 2013. Vol. 125. P. 795–813.
10. Orlovskaya V.V., Fedorova O.S., Viktorov N.B., Vaulina D.D., Krasikova R.N. // Molecules. 2023. Vol. 28. Article 2732.
11. Krasikova R. // Curr. Org. Chem. 2013. Vol. 17. P. 2097–2107.
12. Krasikova R.N., Orlovskaya V.V. // Appl. Sci. 2022. Vol. 12, N 1. P. 321.
13. Wenzel B., Günther R., Brust P., Steinbach J. // J. Chromatogr. A. 2013. Vol. 1311. P. 98–105.
14. Orlovskaya V., Fedorova O., Nadporojskii M., Krasikova R. // Appl. Radiat. Isot. 2019. Vol. 152. P. 135–139.
15. Fedorova O.S., Orlovskaya V.V., Nadporojskii M., Krasikova, R.N. // Radiochim. Acta. 2020. Vol. 108. P. 979–988.
16. Orlovskaya V., Antuganov D., Fedorova O., Timofeev V., Krasikova R. // Appl. Radiat. Isot. 2020. Vol. 163. Article 109195.
17. Fairway S., Mantzilas D., Horn E., Powell N. // J. Nucl. Med. 2010. Vol. 51 (Suppl. 2). P. 140.
18. Matsuda H., Ito K., Ishii K., Shimosegawa E., Okazawa H., Mishina M., Mizumura S., Ishii K., Okita K., Shigemoto Y., Kato T., Takenaka A., Kaida H., Hanaoka K., Matsunaga K., Hatazawa J., Ikawa M., Tsujikawa T., Morooka M., Ishibashi K., Kameyama M., Yamao T., Miwa K., Ogawa M., Sato N. // Front. Neurol. 2021. Vol. 11. Article 578753.
19. Nasirzadeh M., Vaulina D.D., Gomzina N.A. // IX Int. Conf. of Young Scientists on Chemistry «Mendeleev-2015.» Abstract Book. 2015. P. 270–271.
20. Odano I., Halldin C., Karlsson P., Varrone A., Airaksinen A., Krasikova R.N., Farde L. // Neuroimage. 2009. Vol. 45. P. 891–902.
21. Liu Y., Zhu L., Plössl K., Choi S.R., Qiao H., Sun X., Li S., Zha Z., Kung H.F. // Nucl. Med. Biol. 2010. Vol. 37. P. 917–925.
22. Vaulina D., Gomzina N., Nasirzadeh M. // Appl. Radiat. Isot. 2018. Vol. 135. P. 110–114.

Optimization of the Synthesis and Purification of 6-[¹⁸F]Fluoropiperonal, Synton for the Preparation of Complex Molecules Used as PET Tracers

D. D. Vaulina, V. V. Orlovskaya, O. S. Fedorova, O. F. Kuznetsova, R. N. Krasikova*

Bechtereva Institute of the Human Brain, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 197376 Russia
**e-mail: raisa@ihb.spb.ru*

Received March 31, 2023; revised July 6, 2023; accepted July 12, 2023

An optimized synthesis method for 6-[¹⁸F]fluoropiperonal (6-[¹⁸F]FP) via nucleophilic substitution of the nitro group in the precursor molecule (nitropiperonal, 6-NP) with [¹⁸F]fluoride in the presence of tetrabutylammonium tosylate has been proposed. Using this weakly basic phase transfer catalyst, the amount of initial 6-NP in the reaction was reduced from 4.0 to 0.2 mg with negligible amounts after subsequent treatment of the reaction mixture with a strong base (potassium methoxide). In turn, this made it possible to separate 6-[¹⁸F]FP and 6-NP with similar physicochemical properties by a simple and efficient solid-phase extraction technique on disposable cartridges. 6-[¹⁸F]FP was obtained with radiochemical purity of 99% and a radiochemical yield of 10%. The content of unreacted 6-NP did not exceed 1 µg/mL, which is comparable to the results of laborious semi-preparative HPLC purification.

Keywords: positron emission tomography, fluorine-18, radiotracers, 6-[¹⁸F]fluoropiperonal, solid phase extraction

МИГРАЦИЯ И ПРОФИЛЬ ^{137}Cs В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ГЛУБОКИХ И ПРОТОЧНЫХ ОЗЕР СЕВЕРО-ЗАПАДА РОССИИ

© 2023 г. Н. А. Бакунов, Д. Ю. Большианов, А. О. Аксенов*

*Арктический и Антарктический научно-исследовательский институт,
199397, Санкт-Петербург, ул. Беринга, д. 38
e-mail: aksenov2801@gmail.com

Поступила в редакцию 20.03.2023, после доработки 05.07.2023, принята к публикации 12.07.2023

Представлена оценка современного загрязнения донных отложений (ДО) озерно-речных систем цезием-137, происходящим из глобальных выпадений и аварийного выброса с ЧАЭС. Были исследованы ДО проточных озер из Северо-Запада России. Озеро Копанское, расположенное к югу от Финского залива, находится на следе выпадения «чернобыльского» ^{137}Cs (~37 кБк/м²), тогда как другие озера – Ладожское, Суходольское, Вуокса, Имандра на его периферии в Карелии и на Кольском полуострове – загрязнены преимущественно глобальным ^{137}Cs . Определены плотность загрязнения ^{137}Cs дна озер (кБк/м²), распределение ^{137}Cs в профиле донных отложений, коэффициенты диффузии (D) ^{137}Cs в ДО и содержание обменной химической формы радионуклида. Загрязнение ДО озер ^{137}Cs формировалось под влиянием седиментации взвеси с ^{137}Cs , сорбции ^{137}Cs ДО и диффузии. При седиментации ≥ 3 мм/год концентрация ^{137}Cs повышалась от верхних к нижним слоям керна (озера Вуокса, Экостровская Имандра), отражая постепенный процесс миграции ^{137}Cs в толщу отложений. Противоположный тренд концентрации ^{137}Cs наблюдался в ДО озер Ладожское и Суходольское при седиментации ≤ 0.5 мм/год. Здесь диффузия ^{137}Cs с $D = (0.5-6.2) \times 10^{-8}$ см²/с обуславливала медленный перенос радионуклида в толщу грунтов дна; в верхнем слое керна 0–5 см содержался основной запас ^{137}Cs . В ДО оз. Суходольское только от 14.4 до 20% поглощенного ^{137}Cs находилось в обменной химической форме, извлекаемой в раствор 1 М NH_4Ac .

Ключевые слова: ^{137}Cs , озера, донные отложения, запас ^{137}Cs , сорбция, диффузия.

DOI: 10.31857/S003383112305009X, **EDN:** XTJWYB

ВВЕДЕНИЕ

^{137}Cs является искусственным радионуклидом из состава продуктов ядерного деления урана и плутония с полупериодом распада $T_{\text{физ}} = 30$ лет. Загрязнению геосферы Земли ^{137}Cs глобальных выпадений (1961–1964 гг.) более 70 лет, тогда как локальному загрязнению северного полушария «чернобыльским» ^{137}Cs 37 лет. Основной массив эмпирических данных загрязнения вод, донных отложений и гидробионтов ^{137}Cs получен для среднениширного пояса страны на следах промышленных аварий с выходом ^{137}Cs в окружающую среду ^{137}Cs [1–3]. Менее изученными в гидрологическом и радиологическом отношении оказались пресноводные водоемы высоких широт, где исследования

носили преимущественно фрагментарный характер. Выявлена высокая чувствительность наземных и водных экосистем Севера к загрязнению химическими и радиоактивными веществами [4]. Здесь даже низкие выпадения ^{137}Cs от «чернобыльской» аварии вызвали временные ограничения на употребление местным населением продуктов питания от традиционных объектов промысла. Размещение на плавучих платформах АЭС в Арктике и строительство модульных АЭС наземного базирования для арктических районов повышают актуальность изучения закономерностей миграции ИРН в водоемах и прогнозов переноса радионуклидов в экосистемах Севера.

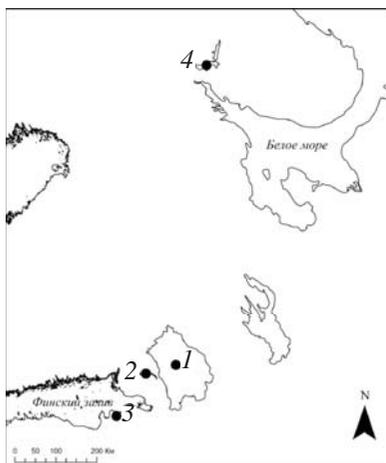


Рис. 1. Местоположение исследуемых озер. 1 – Ладожское оз., 2 – озера Суходольское и Вуокса, 3 – Копанское оз., 4 – оз. Имандра.

Задача исследования заключалась в изучении современного состояния загрязнения ^{137}Cs ДО, сопряженных по стоку озерно-речных систем Северо-Запада России. Здесь реки берут начало из озер или протекают через них в своем среднем (нижнем) течении. Речная сеть этого региона формировалась в условиях освобождения кристаллического щита от ледяного покрова, образования большого количества озер и стока из них паводковых вод в пониженные участки рельефа. Объектом исследования стали донные отложения сопряженных по стоку систем река–озеро и озеро–река, загрязненных преимущественно ^{137}Cs глобальных выпадений. Содержание ^{137}Cs в ДО и распределение радионуклида в толще донных грунтов является откликом водных систем на ~70-летнее пребывание в водоемах низких концентраций ^{137}Cs . В работе [5] было показано, что в 1986–1988 гг. основное количество ^{137}Cs поступало в Ладогу с водами Вуоксы, а не с водами Волхова и Свири из-за загрязнения ^{137}Cs истока Вуоксы озера Сайма.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования являются донные отложения озер (ДО), находящихся на следе выпадения «чернобыльского» ^{137}Cs (оз. Копанское, сток в Финский залив) и на периферии следа – в Карелии и на Кольском полуострове (озера Суходольское, Вуокса, Ладожское, Имандра) (рис. 1). Все озера являются проточными. Замедленной сменой вод обладают

лишь озера Ладожское и Имандра с показателем условного обмена вод (W) 12.3 и 2.0 лет. Пробы донных отложений отбирали на станциях с глубиной от 6 до 70 м. Пробы ДО, за исключением грунта из оз. Имандра, отбирали пробоотборником фирмы UWITEC, позволяющим отобрать керн с ненарушенным сложением диаметром 60 мм. Послойное разделение керна проводилось по схеме: первый слой 0–2 см, последующие слои с шагом 0–3 см. В оз. Имандра ДО отбирали пробоотборником Limnos диаметром 85 мм; шаг разделения керна составил 0–1 см. Методы определения ^{137}Cs в пробах ДО и воды, принятые нами ранее [6], не изменялись. Относительная ошибка определения ^{137}Cs в образцах с низкой концентрацией радионуклида не превышала 40%. ^{137}Cs из проб воды объемом 60–120 л выделяли с помощью сорбента АНФЕЖ [7]. В ДО озер Копанское и Суходольское определяли содержание обменной химической формы ^{137}Cs путем экстракции радионуклида в 1 М раствор NH_4Ac при соотношении фаз 1 : 10 и времени их взаимодействия 1 сут. К анализу привлекали отдельные слои профиля ДО, в которых концентрация ^{137}Cs позволяла корректно оценить долю обменного ^{137}Cs . В водоемах определяли скорость накопления осадков с привлечением ^{137}Cs в качестве метки современного седиментогенеза [8]. По данным распределения ^{137}Cs в слоях керна определяли коэффициента диффузии радионуклида с использованием выражения [9]

$$D = b [(\ln \varepsilon) 4t], \quad (1)$$

где $b = (x_2)^2 - (x_1)^2$; $\varepsilon = C_1/C_2$; D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; x_1 и x_2 – произвольно взятые слои профиля концентраций ^{137}Cs с отметками слоя, см; C_1 и C_2 – концентрации ^{137}Cs , соответствующие слоям x_1 и x_2 ; t – время миграции, с. За дату t_0 формирования кумулятивного запаса глобального ^{137}Cs в грунтах морского дна принимался 1964 г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведено содержание ^{137}Cs в кернах ДО озер по данным наблюдений 2017–2022 гг.

Содержание ^{137}Cs в алевритовом иле оз. Копанское (табл. 1) после введения поправки на распад радионуклида (1986–2017 гг.) составит $33.5 \text{ кБк}/\text{м}^2$ – значение, близкое к выпадению «чернобыльского» ^{137}Cs на побережье водоема ($\sim 37 \text{ кБк}/\text{м}^2$) [10]. Сток

Таблица 1. Загрязнение ДО озер ^{137}Cs : плотность, $\text{кБк}/\text{м}^2$ и содержание в поверхностном слое керна, $\text{Бк}/\text{кг}$

Озеро, координаты станций	Глубина, м, $H_{\text{ср}}/H_{\text{макс}}$	Площадь, км^2	^{137}Cs в керне, $\text{кБк}/\text{м}^2$	^{137}Cs в слое керна 0–2 см, $\text{Бк}/\text{кг}$
Копанское 59°43' с.ш., 28°43' в.д.	–/25	9.85	16.5	1000
Вуокса 60°58' с.ш., 29°57' в.д.	5.1/25	92.6	4.2	39
Суходольское 60°41' с.ш., 30°03' в.д.	4/23	44.4		
Станция 1			8.75	210
Станция 2			3.83	250
Ладожское	52/230	17800		
Станция «Якимоварский залив, северный район» 67°36' с.ш., 33°00' в.д.	50	23.8	3.2	79
Станция «Западный архипелаг» 61°14' с.ш., 30°27' в.д.	33		0.78	32.5
Станция «Средняя часть озера» 60°43' с.ш., 31°48' в.д.	78		0.87	160
Имандра	16/67	876		
Имандра (Экостровская) 67°36' с.ш., 33°00' в. д.	9/42	362	1.55	28

^{137}Cs из озера с водами небольшой реки Пейпия за 31 год не привел к значительной потере радионуклида, большая часть его аккумулировалась в грунтах дна. Следовые количества ^{137}Cs в профиле ДО прослеживались до 62 см. Выпадения ^{137}Cs в 1986 г. примерно в 20 раз превысили содержание глобального ^{137}Cs в почвах ($\sim 1.7 \text{ кБк}/\text{м}^2$). Поэтому запас ^{137}Cs в ДО озера преимущественно представлен ^{137}Cs аварийного выброса с ЧАЭС.

Ожидалось, что плотность ^{137}Cs ДО озер, находящихся выше 60° с.ш., будет меньшей, чем в оз. Копанское, из-за более низкого выпадения глобального и «чернобыльского» ^{137}Cs . Содержание ^{137}Cs в ДО оз. Имандра (Экостровская) Кольского полуострова не превышало $\sim 1.55 \text{ кБк}/\text{м}^2$, тогда как в озерах Карельского перешейка Вуокса и Суходольское плотность загрязнения ДО была в 2–4 раза выше (табл. 1). В северо-западной части Ладожского озера донные отложения характеризовались плотностью $0.78 \text{ кБк}/\text{м}^2$, близкой к наблюдаемой в средней части водоема с глубинами 50–70 м. При таких же глубинах в ДО Якимоварского залива озера содержалось $3.2 \text{ кБк}/\text{м}^2$ ^{137}Cs . В целом для Ладожского озера диапазон плотности загрязнения ДО составил $0.78\text{–}3.2 \text{ кБк}/\text{м}^2$. Ранее [11] 4-кратное различие в плотно-

сти загрязнения грунтов дна ^{137}Cs ($0.15\text{–}0.69 \text{ Бк}/\text{см}^2$) отмечалось в глубоководном озере Телецкое. Здесь с поступлением взвеси из впадающих рек и ручьев повышалась вариабельность концентрации Cs в ДО.

Загрязнение ^{137}Cs ДО озер Вуокса и Суходольское, относящихся к речной системе р. Вуокса, оценивалось с учетом выпадения «чернобыльского» ^{137}Cs $6.5 \text{ кБк}/\text{м}^2$ на побережье устья р. Вуокса и питания ее из оз. Сайма, загрязненного ^{137}Cs [12, 13]. Более $\sim 90\%$ водосбора Вуоксы находится на территории Финляндии. Поэтому концентрации ^{137}Cs в воде Вуоксы определялись загрязнением ^{137}Cs оз. Сайма и его водосбора площадью 61054 км^2 . Сайма при зеркале 4380 км^2 имеет 36 км^3 озерных вод. На западную часть бассейна озера ^{137}Cs выпало в $\sim 2\text{–}3$ раза больше, чем на восточную на границе с Россией ($\sim 6.5 \text{ кБк}/\text{м}^2$) [13]. В Ладожское озеро воды Вуоксы поступают по северному мелководному рукаву через оз. Вуокса и полноводному южному рукаву через оз. Суходольское и р. Бурная. Привнос вод в Ладогу по северному рукаву резко снижается после весеннего половодья из-за мелководности русла. Поэтому по северному рукаву в период максимального загрязнения вод (1986–1989 гг.) в Ла-

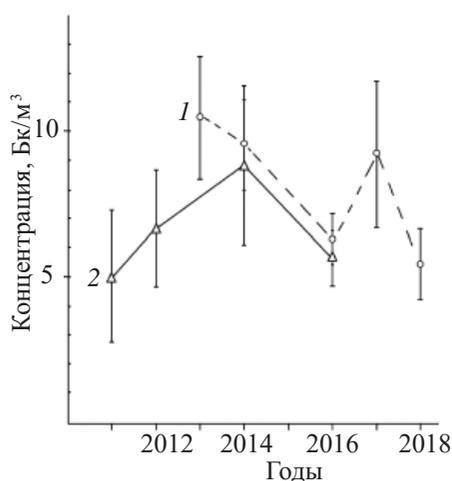


Рис. 2. ^{137}Cs в воде реки Вуокса, Бк/м³: 1 – в районе пос. Лесогорский, 2 – в районе пос. Лосево.

дожское озеро поступало меньше ^{137}Cs , чем по южному рукаву. В 1986 г. [12] концентрация ^{137}Cs в воде Вуоксы составила 150 Бк/м³, что в ~40 раз выше доаварийного уровня ^{137}Cs в воде реки. К маю, июлю 1988 г. концентрация слабо понизилась до 113 Бк/м³ из-за устойчивого загрязнения ^{137}Cs вод оз. Сайма. Кумулятивный запас ^{137}Cs в оз. Сайма и на его водосборе способствовали пролонгации загрязнения озерно-речной системы Вуоксы. По нашим данным, с 2016 по 2018 гг. концентрация ^{137}Cs в воде Вуоксы колебалась от 5 до 10 Бк/м³ (рис. 2) с тенденцией к более высоким значениям зимой, когда прекращалось поступление вод с местного водосбора. При низком содержании взвеси в р. Вуокса 0.2–6 мг/л и высокой скорости течения потери Cs в русле реки от истока у оз. Сайма до места впадения в Ладожское оз. были невысокими. В пункте Лесогорский, находящемся ближе к оз. Сайма (~24 км), чем п. Лосево, наблюдалось небольшое превышение концентрации ^{137}Cs по сравнению с пунктом Лосево. Если допустить, что воды оз. Сайма очищаются от ^{137}Cs с полупериодом времени $T = 6.5$ лет (данные по очистке озера от глобального ^{137}Cs [5]), то концентрация ^{137}Cs в воде Вуоксы (1988 г.) к 2016 г. должна снизиться до ~5.9 Бк/м³. На сопоставимое время 2017–2018 гг. в р. Вуокса ^{137}Cs было в 5 раз больше, чем в воде оз. Экостровская Имандра [14].

Ожидалось большее загрязнение ^{137}Cs грунтов оз. Суходольское, чем Вуокса, из-за различия в питании озер водами реки. В тоже время быстрая смена вод в оз. Суходольское способствовала выносу ^{137}Cs из водоема. Оз. Суходольское при длине 30 км

фактически является водохранилищем руслового типа с сильным течением и подпором вод со стороны Ладоги. В озере из-за чередования плесов с большими (до 20 м) и малыми глубинами имеются неодинаковые условия седиментации взвесей и накопления ^{137}Cs в грунтах дна. Плотность загрязнения ^{137}Cs (таблица) ДО станции 1 в оз. Суходольское в два раза больше, чем грунта станции 2 с фарватера русла (табл. 1). Донные отложения станций формировались в неодинаковых динамических условиях, что отразилось на механическом составе грунта. На станции 2 с фарватера русла слои керна 2–5, 5–8, 8–11 см характеризовались массой в 1.4–1.6 раза больше, чем на станции 1. Слои ДО 0–2 и 2–5 см со станции 2 имели большую массу, чем со станции 1.

Для глубоких озер с переменными глубинами в водоеме значительные различия в загрязнении дна ИРН закономерны [11, 15]. Плотность загрязнения ДО ^{137}Cs по данным 14 колонок из глубокого озера Великобритании Блелхам Тарн [15] изменялась от 13.5 до 2.6 при среднем 5.97 кБк/м². Влияние неодинаковых условий седиментации на загрязнения дна этого озера прослеживалось и по радионуклидам ^{238}Pu , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{241}Am . При пике концентрации глобального ^{137}Cs в профиле ДО на глубине 15 см седиментация составила 6.5 мм/год. При такой седиментации в профиле ДО наблюдалось два пика Cs, относящихся к поступлению радионуклида в ~1964 и 1986 гг. Значительные различия в загрязнении ^{137}Cs ДО больших проточных озер прослеживаются при анализе распределения радионуклида в профиле ДО. Нижние части кернов ДО оз. Вуокса и Имандра (рис. 3) характеризуются более высокой концентрацией ^{137}Cs в, чем в верхних частях. Такой тренд концентрации противоречит закономерности распределения ^{137}Cs в профиле ДО оз. Суходольского и станций с Ладоги. Здесь концентрации ^{137}Cs снижались от верхнего слоя керна к нижележащим слоям.

К объяснению наблюдаемых различий в загрязнении ДО озер ^{137}Cs приходится привлекать данные по механизмам, определяющим поступление и миграцию ^{137}Cs в ДО водоемов. Согласно теоретическим оценкам, [16] при скорости диффузии поллютанта 0.75×10^{-7} см²/с и скорости седиментации ≥ 1.0 см/год осаждение взвесей в водоеме становится ведущим механизмом очищения вод и загрязнения дна. По опытным дан-

ным [6], коэффициенты диффузии D в алевритовых илах олиготрофных озер Скандинавии составили $n \cdot (10^{-8} - 10^{-9}) \text{ см}^2/\text{с}$. При таких коэффициентах диффузии и невысокой седиментации «чернобыльский» ^{137}Cs до 1991 г. оставался в верхнем (0–2 см) слое грунта озер Скандинавского полуострова [6, 17]. В условиях низкой седиментации над загрязненным слоем грунта с «чернобыльским» ^{137}Cs медленно нарастал слой новых отложений. В выборке из 9 финских озер [18] скорость седиментации взвеси составила 0.6–17 мм/год. Используем глобальный ^{137}Cs в качестве метки седиментогенеза [8] и находим (рис. 2, профиль ^{137}Cs) для озер Вуокса и Имандра скорость осадконакопления 5.5 и 2.6 мм в год соответственно. Замедленный обмен вод в этих озерах (1.6–2.0 лет) способствовал накоплению на дне взвесей. При высокой седиментации в оз. Вуокса глобальный ^{137}Cs был захоронен на большую глубину грунта, чем в оз. Имандра. В озерах Вуокса, Блелхам Тарн [15] и Куяш [19] пик глобального ^{137}Cs находился в слое керна 14–16 см. В работах [15, 19, 20] неодинаковое содержание ^{137}Cs в кернах озер объяснялось влиянием гидрологических условий на седиментацию взвесей и на особенности рельефа дна на станциях наблюдений.

Содержание ^{137}Cs в кернах станций 1 и 2 с оз. Суходольское отражает комбинированное загрязнение радионуклидом глобальных выпадений и выброса с ЧАЭС. Скорость седиментации в районе станций была низкой. Поэтому 22-летняя разница в поступлении радионуклидов в водоем (1964–1986 гг.) четко не обозначилась в профиле ДО в виде отдельных пиков концентрации ^{137}Cs . Грубая оценка седиментации для станции 1 выполнена по допущению, что в слое 0–1 см содержится в основном ^{137}Cs «чернобыльской» аварии. По этой оценке, скорость седиментации равна ~ 0.3 мм/год. Из-за низкой скорости седиментации и невысокой скорости диффузии ^{137}Cs основное количество радионуклида сохранилось в слое 0–5 см керна станций 1 и 2. Если в оз. Вуокса глубина миграции ^{137}Cs не ограничивалась слоем 29–32 см (рис. 3), то в ДО станций 1 и 2 профиль концентраций ^{137}Cs заканчивался следовыми количествами радионуклида на отметках керна менее 17 и 8 см соответственно. Для ДО станций 1 и 2 оз. Суходольское 34-летней экспозиции «чернобыльского» ^{137}Cs оказалось недостаточно для значительной миграции радионуклида в

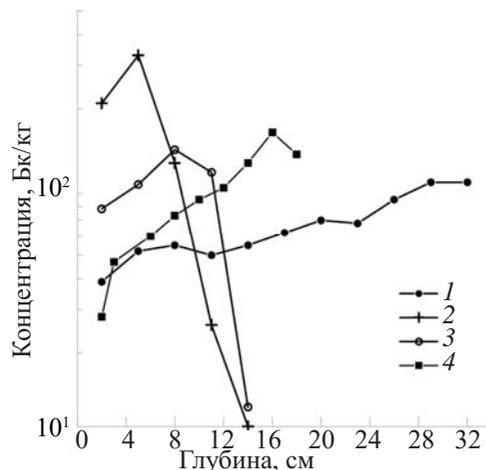


Рис. 3. ^{137}Cs в профиле ДО озер: 1 – Вуокса, 2 – Суходольское, 3 – Ладожское, 4 – Имандра.

толщу ДО. Высокая проточность озера ограничивала седиментацию взвеси, вследствие чего повысилась роль диффузионного механизма в миграции радионуклида в толщу ДО.

В [6, 15] приведены коэффициенты диффузии (D) ^{137}Cs $n \cdot (10^{-8} - 10^{-9}) \text{ см}^2/\text{с}$ в ДО озер. В ДО наблюдалась тенденция увеличения коэффициента диффузии ^{137}Cs с глубиной керна. Многолетняя экспозиция глобального ^{137}Cs в ДО озер позволяет оценить диффузию радионуклида в толще иловых отложений. Такая процедура была выполнена для ДО оз. Ладожское. Из-за присутствия в верхних слоях ДО «чернобыльского» ^{137}Cs к оценке диффузии глобального ^{137}Cs привлекали нижние слои керна, не содержащие этого радионуклида. Содержание ^{137}Cs в слоях ДО 12–14, 14–16, 16–18, 18–20 и 20–22 см составило 240, 190, 140, 78 и 15 Бк/кг сухой массы. Время экспозиции ^{137}Cs 1964–2020 гг. Коэффициент диффузии для слоёв 14–16 см и далее составил 3.0×10^{-8} , 1.75×10^{-8} и $0.68 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ соответственно. Эти значения D выше наблюдаемых $n \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ в верхних слоях ДО (0–2 см) озер Скандинавии при короткой экспозиции «чернобыльского» ^{137}Cs [6]. Полувековая диффузия глобального ^{137}Cs в илах Ладожского озера с $D n \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ способствовала его миграции в толщу ДО. Коэффициенты диффузии Cs в ДО Ладожского озера согласуются со значением D [21], найденным для грунта оз. Байкал – $0.056 \text{ см}^2/\text{год}$.

Элемент Cs относится к рассеянными химическим элементам Земли. Время пребывания его ис-

кусственного радионуклида ^{137}Cs в геосфере не превышает 70 лет. Накопление ^{137}Cs в верхних слоях почв и в грунтах дна водоемов отражает лишь этап его долговременной миграции. В почвах [22] ^{137}Cs присутствует в трех химических формах: обменной, труднодоступной ионному обмену и фиксированной в кристаллитах минералов почв. В иловых отложениях белорусских озер [23] лишь часть ^{137}Cs , сорбированного илом, находилась на позициях селективной сорбции (FES), труднодоступных ионному обмену. Органические комплексы илов с минералами типа иллита наиболее прочно удерживали ^{137}Cs в поглощенном состоянии.

Доступность миграции ^{137}Cs в донных отложениях оз. Суходольское оценивали по содержанию обменной химической формы радионуклида, выделяемой в раствор 1 М NH_4Ac при соотношении фаз 1 : 10 и времени взаимодействия фаз 1 сут. Для этой процедуры выбирали слои керна, в которых содержание радионуклида позволяло корректно определить наличие обменной формы ^{137}Cs . Обменная форма ^{137}Cs в ДО оз. Суходольское определялась только в слоях грунта 11–14 и 17–20 см с повышенным содержанием ^{137}Cs 490 и 700 Бк/кг [6]. Доля обменного ^{137}Cs в упомянутых слоях керна составила 14.4 и 20.0% от вала соответственно. Большая часть ^{137}Cs находилась в фиксированной и труднодоступной ионному обмену химической форме. Низкое содержание в грунте обменного ^{137}Cs способствовало сохранению глобального ^{137}Cs в слое 29–32 см в виде пика концентрации [6]. За период 53-летнего пребывания глобального ^{137}Cs в донных отложениях станции пик его концентрации на глубине 29–32 см не был «размыт». В глубь донных отложений мигрировали подвижные химические формы ^{137}Cs . Для арктического и субарктического регионов страны отсутствуют данные, характеризующие физико-химическое состояние ^{137}Cs в ДО водоемов. Поэтому вопросы прогноза миграции ^{137}Cs при аварийных загрязнениях водоемов Севера и научного обоснования для них контрмер нуждаются в дополнительных экспериментальных исследованиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено состояние загрязнения ^{137}Cs донных отложений глубоких проточных озер Северо-Запад-

ного региона. Объектами исследования являлись донные отложения речной системы р. Вуокса–Ладожское озеро и оз. Имандра, загрязненные преимущественно ^{137}Cs глобальных выпадений. ДО оз. Копанское с «чернобыльским» ^{137}Cs рассматривались как объекты сравнения. Плотность загрязнения ^{137}Cs ДО озер Вуокса и Суходольское составила 4.2–8.6 кБк/м², что в ~4 и ~2 раза меньше содержания ^{137}Cs в донном грунте оз. Копанское из зоны «чернобыльского» следа на Финском побережье. Содержание ^{137}Cs в водах р. Вуокса (2016–2018 гг.) составило 5.3–9.3 Бк/м³. По северному мелководному руслу Вуоксы в Ладогу поступало меньше ^{137}Cs , чем по южному рукаву через оз. Суходольское. Воды оз. Сайма – истока Вуоксы – остаются источником загрязнения ^{137}Cs реки и сопряженных с ней по стоку озер. Загрязнения ^{137}Cs дна плесов проточных озер зависят от гидрологических условий осадконакопления. В озёрах Вуокса и Имандра при седиментации более 2.5 мм/год концентрации ^{137}Cs повышались от верхнего слоя керна к более глубоким слоям; произошло захоронение ^{137}Cs в толще ДО. При седиментации менее 1.0 мм/год ^{137}Cs накапливался в верхнем слое кернов (станции оз. Суходольское, Ладожское); концентрации ^{137}Cs снижались от верхнего к нижним к слоям ДО. В илах Ладоги на глубине 14–23 см коэффициенты диффузии D глобального ^{137}Cs $n \cdot (10^{-8})$ см²/с были в ~10 раз больше наблюдаемых в верхних слоях кернов озер Скандинавии при короткой экспозиции «чернобыльского» ^{137}Cs (1986–1992 гг.). Наблюдаемое распределение ^{137}Cs в ДО озер обусловлено сочетанием седиментогенеза и диффузии ^{137}Cs . На миграцию ^{137}Cs в толщу донных отложений влияет содержание в грунтах обменной химической формы радионуклида; её доля в илах оз. Суходольское составила 14–20% от общего.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-24-00319, <https://rscf.ru/project/23-24-00319/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смагин А.И. Экология водоемов в зоне техногенной радионуклидной геохимической аномалии на Южном Урале. Челябинск: ЮУрГУ, 2013. 204 с.
2. Крышев И.И., Рязанцев Е.П. Экологическая безопасность ядерно-энергетического комплекса России. М.: ИздАт, 2010. 384 с.
3. Вакуловский С.М., Газиев Я.И., Колесникова Л.В., Петренко Г.И., Тертышник Э.Г., Уваров А.Д. // Атом. энергия. 2006. Т. 100, Вып. 1. С. 68–74.
4. Стоун Д. Доклад о состоянии окружающей среды Арктики. АМАП: Программа арктического мониторинга и оценки. СПб.: Гидрометеиздат, 1998. 118 с.
5. Большианов Д.Ю., Бакунов Н.А., Макаров А.С. // Вод. ресурсы. 2016. Т. 43, № 3. С. 328–335.
6. Бакунов Н.А., Большианов Д.Ю., Правкин С.А. // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 1. С. 122–128.
7. Ремез В.П., Канивец В.В., Поляков В.В., Ремез Е.П. // Тр. Междунар. конф. «Радиоактивность при ядерных взрывах и авариях». СПб: Гидрометеиздат, 2000. Т. 2. С. 673–678.
8. Бакунов Н.А., Большианов Д.Ю. // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 2. С. 170–172.
9. Поляков Ю.А. Радиоэкология и дезактивация почв. М.: Атомиздат. 1970. 303 с.
10. Дубасов Ю.В., Евдокимов А.В., Каменцев А.А., Саульский А.В., Чеплагина О.В. // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 6. С. 559–564.
11. Бобров В.А., Калугин И.А., Клеркс Ж., Дучков А.Д., Щербов Б.Л., Степин А.С. // Геология и геофизика. 1999. Т. 40. С. 530–536.
12. Алексеенко В.А. // Радиохимия. 1997. Т. 39, № 2. С. 187–190.
13. Рахола Т., Саксен К., Костиайнен Э., Пухаккайнен М. // Радиохимия. 2006. Т. 48, № 6. С. 562–566.
14. Радиационная обстановка на территории России и сопредельных государств в 2018 гт. Ежегодник / Под ред. В.М. Шершакова, В.Г. Булгакова, И.И. Крышева, С.М. Вакуловского, М.Н. Катковой, А.И. Крышева. Обнинск: НПО «Тайфун», 2019. С. 199.
15. Michel H., Barei-Funel G., Barci V., Andersson G. // Radiochim. Acta. 2002. Vol. 90. P. 747–752.
16. Сухоручкин А.К. // Метеорология и гидрология. 1985. № 7, С. 76–81.
17. Wathne B.M. AL:PE Acidification of Mountain Lakes: Palaeolimnology and Ecology: AL:PE 1 Report for Period April 1991–April 1993. EUR-OP, 1995. 292 p.
18. Plus E., Saxen R. // J. Environ. Radioact. 2005. Vol. 82. P. 199–221.
19. Каблова К.В., Дерягин В.В., Левина С.Г., Сутягин А.А. // Радиационная биология. Радиоэкология. 2018. Т. 58, № 5. С. 517–523.
20. Страховенко А.Д., Щербов Б.Л., Маликова И.Н., Восель Ю.С. // Геология и геофизика. 2010. Т. 51, № 11. С. 1501–1514.
21. Edgington D.N., Klump J.V., Robbins J.A., Kusner Yu.S., Patrupa V.D., Sandirimov I.V. // Nature. 1991. Vol. 350. P. 601–604.
22. Cremers A., Elsen A., De Preter P., Maes A. // Nature. 1988. Vol. 335, N 6187. P. 247–249.
23. Москальчук Л.Н., Баклай А.А., Леонтьева Т.Г. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 1. С. 93–96.

^{137}Cs Migration and Profile in Bottom Sediments of Deep Drainage Lakes, North-Western Russia

N. A. Bakunov, D. Yu. Bolshiyarov, A. O. Aksenov*

Arctic and Antarctic Research Institute, St Petersburg, 199397 Russia

**e-mail: aksenov2801@gmail.com*

Received March 20, 2023; revised July 05, 2023; accepted July 12, 2023

Modern contamination of global and «Chernobyl» ^{137}Cs in lake-river systems bottom sediments is estimated. Drainage lakes of North-Western Russia were investigated. Kopanskoe Lake, located south of the Gulf of Finland, is on the trail of the «Chernobyl» ^{137}Cs fallout, whereas Ladoga, Sukhodolskoe, Vuoksa, Imandra lakes are located at its periphery, in Karelia and Kola Peninsula. Following parameters are distinguished: lakes bottom ^{137}Cs pollution density (kBq/m^2), distribution of ^{137}Cs in the profile of bottom sediments, ^{137}Cs diffusion coefficients (D) in bottom sediments and content of the exchange chemical form of the radionuclide. ^{137}Cs contamination of the lakes was formed due to suspended matter sedimentation with ^{137}Cs , ^{137}Cs sorption and diffusion in bottom sediments. With sedimentation ≥ 3 mm/year, the concentration of ^{137}Cs increased from the top to the bottom of the core (lakes Vuoksa, Ekostrovskaya Imandra), reflecting the gradual process of ^{137}Cs migration into the sediments. The opposite trend of ^{137}Cs concentration was observed in the bottom sediments of lakes Ladoga and Sukhodolskoe with sedimentation ≤ 0.5 mm/year. Here ^{137}Cs diffusion with $D = (0.5\text{--}6.2) \times 10^{-8}$ cm^2/s caused slow radionuclide transfer in the bottom sediments. The main supply of ^{137}Cs was contained in the top layer 0–5 cm. 14.4–20 % of absorbed ^{137}Cs in lake Sukhodolskoye bottom sediments were in an exchange chemical form, extracted into solution 1 M NH₄Ac.

Keywords: ^{137}Cs , lakes, bottom sediments, ^{137}Cs supply, sorption, diffusion

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ПЛУТОНИЯ И НЕКОТОРЫХ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ МОРЯ ЛАПТЕВЫХ И КАРСКОГО МОРЯ

© 2023 г. Т. А. Горяченкова^а, И. Е. Казинская^а, А. В. Травкина^{а,*},
Д. П. Стародымова^б, А. П. Новиков^а

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

^б *Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН,
117997, Москва, Нахимовский пр., д. 36*

**e-mail: a_travkina@mail.ru*

Поступила в редакцию 20.03.2023, после доработки 18.04.2023, принята к публикации 22.04.2023

Приведено сравнение форм нахождения ^{239}Pu и химических элементов, включая редкоземельные элементы (РЗЭ), в донных отложениях Карского моря и моря Лаптевых. Формы нахождения исследованы тремя различными методами селективного выщелачивания. Получены данные по содержанию химических элементов и ^{239}Pu в составе комплексов, обладающих разной лабильностью: легкорастворимых, связанных с органическим веществом, в том числе с группами гуминовых кислот (ГК) и фульвокислот (ФК), а также с аморфными оксидами Fe и Mn. Показано, что гумусовые и низкомолекулярные органические кислоты и их соединения с химическими элементами могут влиять на поведение плутония в системе морская вода–донные отложения в акваториях арктических морей. Оценена возможность использования ряда РЗЭ как маркера для прогнозирования миграционного поведения плутония.

Ключевые слова: морские донные отложения, ^{239}Pu , химические элементы, формы нахождения.

DOI: 10.31857/S0033831123050106, **EDN:** XTLTTE

ВВЕДЕНИЕ

Поступление техногенных долгоживущих радионуклидов (в частности, изотопов плутония) в акватории морей арктического региона происходит главным образом водным путем – со стоками рек, протекающих по загрязненным территориям, с морскими течениями и грунтовыми водами, находящимися в контакте с загрязненными почвами. В сравнении с этим роль воздушного переноса с аэрозолями и золовой взвесью относительно невелика. Радиоактивное загрязнение арктических вод представляет особый интерес ввиду активного использования этих территорий для испытаний ядерного оружия (ЯО) в прошлом, деятельности предприятий ядерного топливного цикла, включая утили-

зацию радиоактивных отходов, а также активного водообмена шельфовых морей Арктики с другими водными массами.

В сумме на полигоне Новая Земля было произведено 87 взрывов в атмосфере, 3 – под водой и 42 взрыва под землей. После прекращения испытаний ядерного оружия интенсивность поступления радионуклидов на поверхность земли снизилась, а основным источником поступлений стали стратосферные запасы, накопленные в период 1954–1963 гг. Атмосферные испытания ЯО оказывали влияние на глобальные выпадения техногенных радионуклидов, но вызвали меньшее локальное загрязнение, нежели наземные или подводные ядерные взрывы, так как воздушные взрывы осуществлялись на достаточно большой высоте (3–4 км). В результате

подводных ядерных взрывов в губе Черная локальное заражение местности оказалось очень высоким. По данным Смита с соавторами, концентрации радионуклидов в донных осадках Карского моря в губе Черная составляли (Бк/кг): $^{239,240}\text{Pu}$ 15000, ^{137}Cs 250, ^{60}Co 100, а общий запас $^{239,240}\text{Pu}$ в донных осадках составил 11 ТБк [1].

Ввиду особенностей строения морского дна в районе проведения подводных испытаний (вдоль архипелага Новая Земля протягивается желоб) вынос радионуклидов за пределы загрязненной зоны относительно ограничен. Напротив, продукты воздушных взрывов выносятся в стратосферу и переносятся на большие расстояния, являясь причиной глобального радиоактивного загрязнения во всем Северном полушарии. Поскольку стратосферные накопления перераспределяются в течение длительного времени, их радионуклидный состав определяется в основном долгоживущими радиоактивными изотопами, в частности изотопами $^{238-241}\text{Pu}$.

Потенциальную опасность представляют захороненные в период с конца 1950-х гг. до 1992 г. в Карском и Баренцевом морях жидкие (суммарной активностью 0.75 ПБк) и твердые (суммарной активностью 83.6 ПБк) радиоактивные отходы. В Карском море захоронено семнадцать ядерных реакторов – семь из них содержат отработавшее ядерное топливо (ОЯТ), включая экранную сборку атомного ледокола «Ленин» с частично выгруженным топливом.

Экологическая оценка состояния среды моря Лаптевых проведена не в полной мере, практически отсутствуют данные по содержанию и формам нахождения техногенных радионуклидов в воде и донных отложениях этого моря. Море Лаптевых отличается обширным шельфом и обильным стоком речных вод, в первую очередь рек Лена (до $700 \text{ км}^3/\text{год}$) и Хатанга. В зимний период в воде моря Лаптевых отмечается минимальное значение биомассы (до $0.8 \text{ мкг } C_{\text{орг}}/\text{л}$), осенью биомасса микропланктона достигает $5.7 \text{ мкг } C_{\text{орг}}/\text{л}$ в прибрежной зоне дельты р. Лена [2].

На поведение радионуклидов в арктической морской воде влияют низкие температуры, преимущественно окислительный режим в водах и поверхностных осадках, специфическая биопродуктивность, ледовый покров. Если у радионуклидов

^{137}Cs и ^{90}Sr в воде и донных осадках имеются изотопные носители, то плутоний их не имеет. Учитывая сложность аналитического определения содержания плутония в природных объектах [3], поиск элементов-аналогов со сходными механизмами миграции необходим для более успешного моделирования процессов перераспределения плутония между компонентами морской экосистемы.

Для прогнозирования поведения техногенных радионуклидов в окружающей среде, установления степени их подвижности и биодоступности данных по их суммарным (общим) содержаниям чаще всего недостаточно, требуется информация об их физико-химических формах [4]. Понятие физико-химической формы включает:

связывание с частицами разного размера;

распределение по различным геохимическим фракциям – обменной, окисляемой, восстанавливаемой, сульфидной, связанной с органическим веществом.

распределение по катионной, анионной или нейтральной формам;

химическую форму радионуклида (в состав какого соединения он входит, ближайшее лигандное окружение, степень окисления и т. д.).

Полученные нами значения содержания химических элементов, включая редкоземельные элементы, для донных отложений моря Лаптевых и заливов Карского моря сопоставимы с литературными данными, описанными ранее для изучаемых районов [5]. Содержание РЗЭ в целом характеризует литогенный вклад в образование осадка.

Целью данной работы является изучение и сопоставление форм нахождения ^{239}Pu и других химических элементов в донных отложениях моря Лаптевых и Карского моря, сравнение их миграционного поведения, которое характеризует подвижность этих элементов в природной среде.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Методы определения физико-химических форм радионуклидов можно разделить на косвенные и прямые (спектральные). Косвенные методы включают предварительное выделение (экстракционное, сорбционное, фильтрационное и т. п.) тех или иных форм или фракций с дальнейшим определением в

них радионуклидов и химических элементов доступными методами. Прямые методы позволяют получить информацию о формах радионуклидов без химического воздействия на пробу. Они обладают существенно большей информативностью по сравнению с косвенными, однако в целом их чувствительность значительно ниже, что связано с низким содержанием радионуклидов и некоторых химических элементов в объектах окружающей среды.

Косвенные (или химические) методы широко используются для определения физико-химических форм радионуклидов и химических элементов в окружающей среде, поскольку обладают высокой чувствительностью. Однако результаты косвенных определений носят оценочный характер, так как воздействие на пробу в процессе выделения может привести к изменению равновесного распределения форм. Несмотря на условность косвенных методов, они широко применяются в геохимии, почвоведении, радиохимии, а полученные результаты позволяют судить о поведении и геохимической подвижности химических элементов в природной среде [3, 6, 7].

Для определения форм нахождения методами фракционирования в данной работе применяли схемы селективного последовательного выщелачивания химическими реагентами и фракционирования по группам органического вещества. Первый метод позволяет оценить геохимические формы подвижности радионуклидов и других химических элементов (водорастворимую, обменную, подвижную, кислоторастворимую и труднорастворимую), а также долю аналита, связанную с органическим веществом, карбонатами и оксидами. Второй метод позволяет оценить связи радионуклидов и химических элементов с различными группами органического вещества почв, донных отложений, взвешенного и коллоидного вещества природных вод.

Объектами исследования служили образцы донных отложений, отобранных в разное время в акватории моря Лаптевых и заливов Карского моря. Отбор донных отложений проводили с помощью боксера.

Формы нахождения ^{239}Pu в образцах донных отложений массой 15 г (станции 5591 и 5596) моря Лаптевых и донных отложений из мелководных заливов Цивольки и Седова архипелага Новая Земля

(Карское море), отобранных с горизонта 2–4 см, изучали после внесения в них раствора $^{239}\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ объемом 0.05 мл в лабораторных условиях при тщательном перемешивании образца. Активность ^{239}Pu , внесенного в образцы донных отложений, составляла 120 ± 50 Бк/г. Время нахождения изотопа плутония в образцах донных отложений до начала эксперимента составляло не менее 6 месяцев. Как показали предыдущие исследования, этой продолжительности выдержки фаз достаточно для установления квазиравновесия, когда формы нахождения остаются неизменными [8, 9]. Для изучения форм нахождения ^{239}Pu и химических элементов использовали несколько наиболее широко применяемых методов: 1) метод Tessier [10]; 2) метод, разработанный и применяемый в ГЕОХИ РАН [6, 7, 11]; 3) метод оценки связей ^{239}Pu и химических элементов с органическим веществом образцов [12].

Метод Tessier основан на последовательном выщелачивании Pu и химических элементов реагентами, извлекающих определенные группы соединений: 0.4 М MgCl_2 (обменная); 1 М CH_3COONa (рН 5.0) (карбонаты); 0.04 М $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ в 25%-ной CH_3COOH (рН 2) (извлечение оксидов Fe и Mn); обработка пробы 30%-ной H_2O_2 для разрушения органики, затем 0.02 М HNO_3 (связь с органическим веществом); остаток (7.5 М HNO_3 , кипячение, HF).

В методе, применяемом в ГЕОХИ РАН, извлекают определенные группы соединений образца, различающихся по степени подвижности: обменную и легкорастворимую (1 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, рН 4.8); подвижную (1 М HCl); труднорастворимую (6 М HCl).

Изучение возможных связей ^{239}Pu и химических элементов с отдельными группами органического вещества проводили путем фракционирования их из отдельных навесок образцов по методу Д.С. Орлова. Декальцирование образца проводили трехкратной обработкой 0.1 М HCl , органическое вещество извлекали 0.1 М NaOH , затем щелочной раствор подкисляли до рН 2, в осадок выпадала гуминовая кислота (ГК), в кислом растворе оставалась фульвокислота (ФК) и различные низкомолекулярные органические кислоты. В остатке находятся прочно связанные с минеральной частью донных отложений труднорастворимые органические вещества.

Удельную активность ^{239}Pu в вытяжках, полученных в ходе эксперимента по изучению форм его

Таблица 1. Характеристики станций отбора проб донных осадков

Станция	Координаты станций		Соленость, ‰
	широта	долгота	
5591	75°24.7'	115°26.6'	24
5596	74°15.0'	130°29.7'	21
Залив Цивольки	74°11.0'	59°09.6'	31
Залив Седова	74°38.5'	59°53.7'	33

нахождения, определяли из малых аликвот экстрактов (0.1 мл), внесенных в раствор 0.35 М HNO₃ с раствором LaF₃ (50–70 мкг). Полученный осадок отфильтровывали через ядерный фильтр производства г. Дубна (размер пор 0.1 мкм) с последующим измерением на альфа-спектрометре Alpha Analyst (Canberra).

Определение химических элементов проводили с использованием масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе Agilent 7500a.

В пробах фракций, полученных по указанным выше схемам, методом ICP-MS определяли содержание следующих элементов: Li, Be, Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Bi, Th, U. Калибровку прибора осуществляли с помощью серии стандартных растворов purestandarts (68-элементный стандарт) с концентрациями от 0.1 до 10 мкг/л. Для контроля дрейфа прибора использовали внутренний стандарт (индий), равные аликвоты которого были добавлены в каждый образец непосредственно перед измерением. Одновременно с образцами измеряли холостые пробы, представляющие собой реагенты, применявшиеся для каждой из вытяжек. Результаты пересчитывали на сухую массу изначального донного осадка.

Для сопоставления распределения плутония и различных химических элементов по фракциям проводили корреляционный анализ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Координаты станций отбора проб осадков, а также соленость морской воды в исследуемых районах представлены в табл. 1.

Суммарная активность ^{239,240}Pu в донных отложениях станций 5591 и 5596 моря Лаптевых лежит ниже величины предела обнаружения, составляющего 0.1 Бк/кг [13]. Активность ^{239,240}Pu в донных отложениях различных частей Карского моря, включая залив Цивольки, изменяется в широких пределах 0.2–3.8 Бк/кг [14]. Содержание C_{орг} в образцах 5591 и 5596 моря Лаптевых составляет 11.1 и 7.8 мг/г соответственно, что существенно ниже, чем содержание C_{орг} в почвах средней части России (34 и 68 мг/г для дерново-подзолистой почвы и чернозема) [15].

Содержание основных химических элементов, влияющих на формы нахождения плутония, в колонках 5591 и 5596 моря Лаптевых различается, что связано с местом отбора донных отложений. Так, содержание Fe, V, Cr, Co, Ni, Pb и ряда других элементов в донных отложениях станции 5591 выше, чем в образце станции 5596, удаленной от береговой линии моря Лаптевых [13]. По всей вероятности, имеет место вклад речных взвесей рек Лена и Хатанга в повышенное содержание химических элементов в донных отложениях станции 5591. В донных отложениях заливов Карского моря найдено более высокое по сравнению с морем Лаптевых содержание Mn, Fe, V, Co, Ni, Zn, Pb, Th, U (табл. 2).

На рис. 1 представлены результаты распределения ²³⁹Pu и РЗЭ по формам их нахождения, полученных методом Tessier. Элементы выбраны в соответствии с результатами линейного корреляционного анализа.

Результаты, приведенные на рис. 1, показывают, что в наиболее подвижной обменной форме (вытяжка 0.4 М MgCl₂) изотоп ²³⁹Pu и РЗЭ не обнаружены. В составе карбонатов в образцах донных отложений моря Лаптевых найдено 1.8–3.1% ²³⁹Pu и менее 1% редкоземельных элементов. С оксидами Fe и Mn связана значительная часть ²³⁹Pu и химических элементов (8–20 и 7–38% в образцах 5591 и 5596 соответственно). В составе органического вещества донных отложений найдено 30–35% ²³⁹Pu и 32–45% РЗЭ. В нерастворимом остатке образца 5591 определено более высокое содержание ²³⁹Pu и химических элементов, чем в образце 5596. Нахождение ²³⁹Pu и химических элементов в составе относительно растворимых органических и неорганических соединениях образца 5596 обусловлено спецификой вклада рек Лена и Хатанга в химический

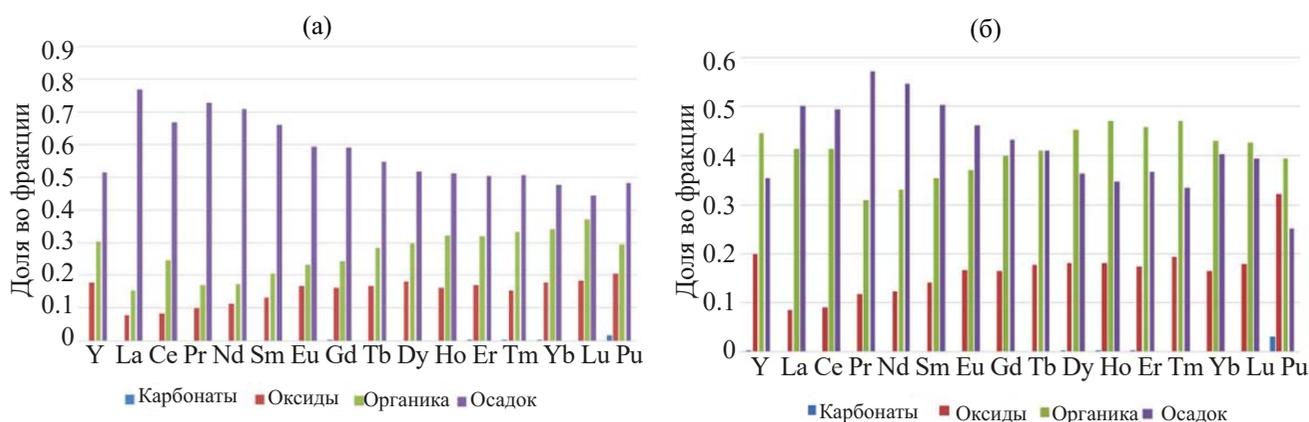


Рис. 1. Формы нахождения ^{239}Pu и РЗЭ в донных отложениях моря Лаптевых (а, б – образцы 5591 и 5596).

состав образца 5596, отобранного на более близком расстоянии от береговой линии моря Лаптевых по сравнению с образцом 5591. Распределение ^{239}Pu по фракциям органического и неорганического вещества, полученного по методу Tessier, наиболее близко к распределению РЗЭ (кроме скандия). Наибольшее совпадение поведения ^{239}Pu наблюдается с иттрием и тяжелыми представителями лантанидов от Tb до Lu. Это объясняется совпадением ионного радиуса иттрия и гольмия в состоянии окисления +3 (0.104 нм). Ионный радиус скандия (0.089 нм) намного меньше, чем у лантанидов. Однако схожее поведение плутония и РЗЭ не может быть объяснено совпадением ионных радиусов. Например, если ионный радиус Pu(III) соответствует ионному радиусу лютеция, то более устойчивый в растворах Pu(IV) имеет ионный радиус, более близкий к ионному радиусу скандия. Следует также отметить, что

корреляционная зависимость в поведении плутония и природных актинидов – урана и тория (коэффициенты корреляции R 0.84 и 0.80 соответственно) – выражена несколько слабее таковой для лютеция и тяжелых лантанидов, для которых величина R составляет более 0.99.

В целом внесенный в донные отложения плутоний оказывается немного более подвижным, чем РЗЭ, однако характер его распределения по фракциям соответствует распределению РЗЭ.

На рис. 2 приведено распределение ^{239}Pu и химических элементов по группам органического вещества донных отложений.

Основное количество ^{239}Pu (62%) и химических элементов (58–90%) найдено в составе негидролизуемого остатка. С фракцией низкомолекулярных органических соединений и легкорастворимых неорганических веществ (декальцинат) связано 10–

Таблица 2. Содержание основных химических элементов и РЗЭ в донных отложениях моря Лаптевых и заливов Карского моря

Образец	Ca	Mn	Fe	Ti	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Th	U	Sr	Zr	
	%				мкг/г											
5591	2.4	0.03	4.5	0.5	150	112	29	44	48	105	18	31	7.2	321	223	
5596	2.2	0.04	3.0	0.4	103	71	17	23	73	68	8.0	27	4.1	491	477	
Залив Цивольки	2.0	0.4	5.2	0.7	166	131	35	77	63	133	38	44	11	250	114	
Залив Седова	2.1	0.5	5.4	0.4	159	101	36	53	43	94	121	32	8.4	197	147	
Образец	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	мкг/г															
5591	11	17	38	74	9.1	33	7.8	1.3	6.5	0.8	4.5	0.9	2.2	0.4	2.1	0.4
5596	15	21	28	55	6.8	25	4.3	0.9	3.9	0.6	3.1	0.7	1.6	0.3	1.8	0.3
Залив Цивольки	12	15	26	51	6.3	27	4.1	1.1	4.8	0.4	3.7	0.8	2.1	0.3	2.4	0.2
Залив Седова	17	13	25	54	6.4	25	5.7	1.2	4.5	0.7	4.5	0.8	2.4	0.3	2.7	0.3

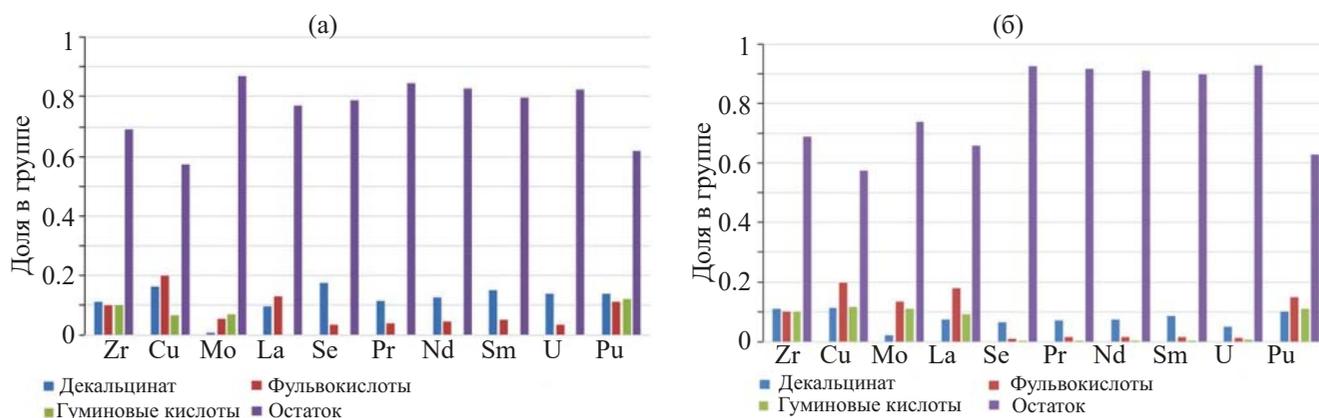


Рис. 2. Формы нахождения ^{239}Pu и химических элементов в составе органического вещества донных отложений моря Лаптевых (а, б – образцы 5591 и 5596).

14% ^{239}Pu и 3–15% химических элементов (Cu, Mo и Zr). В органическом веществе донных отложений станций 5591 и 5596 22–26% ^{239}Pu и 20–30% Cu, Mo и Zr связано с ФК и ГК. Связь РЗЭ (за исключением лантана) с группами ФК и ГК не обнаружена, а основное их количество найдено в остатке. С группой низкомолекулярных и ФК связаны в большей степени химические элементы в образце 5591 по сравнению с образцом 5596. Pu и химические элементы могут образовывать прочные комплексы с ФК и ГК в почвах и донных отложениях, эти органические кислоты могут как подавлять (ГК), так и активировать (низкомолекулярные органические кислоты и ФК) миграцию Pu и химических элементов. В образце станции 5596 найдено более высокое содержание ^{239}Pu и химических элементов в составе труднорастворимого остатка по сравнению с об-

разцом 5591, что обусловлено разным содержанием $S_{\text{орг}}$ в этих образцах (7.8 и 11.1 мг/г соответственно).

Распределение урана по группам органического вещества сходно с лантанидами. Распределение плутония по группам органического вещества наиболее близко к элементам, применяемым в конструкционных материалах и, возможно, имеющим сходный путь проникновения в морскую среду.

При применении в эксперименте двух методов изучения форм нахождения (Tessier и Орлова) получены близкие результаты по нахождению ^{239}Pu и химических элементов в составе органического вещества донных отложениях.

На рис. 3 представлены данные по распределению ^{239}Pu и химических элементов по формам, ха-

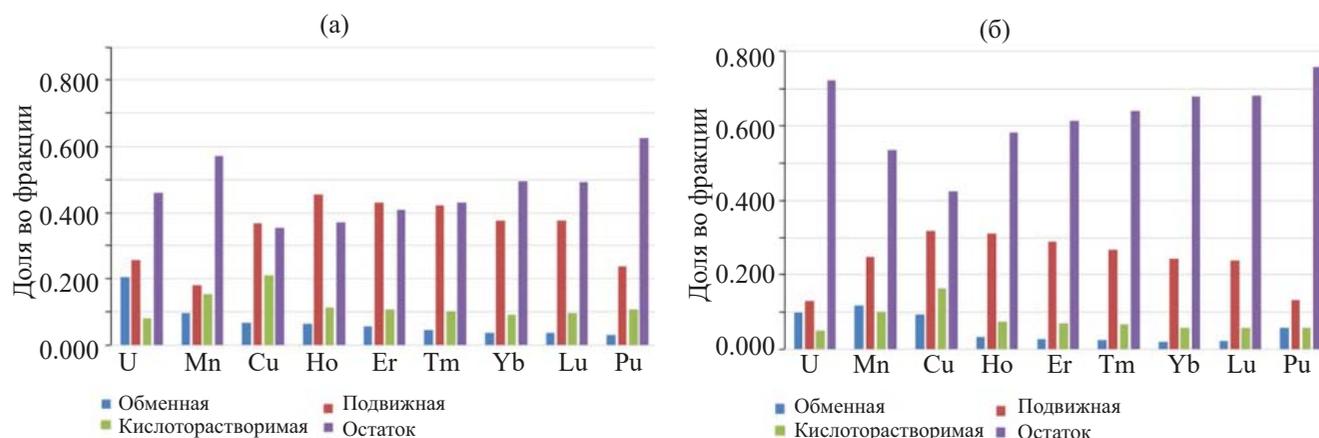


Рис. 3. Формы нахождения ^{239}Pu и химических элементов в донных отложениях Карского моря (а, б – заливы Цивольки и Седова соответственно).

рактически характеризующих степень их подвижности в образцах донных отложений Карского моря (потенциально подвижные и фиксированные формы).

В составе миграционно мобильной обменной формы, в которой находятся преимущественно легкорастворимые органические и неорганические соединения, найдено 2–3% тяжелых лантаноидов и 2–6% ^{239}Pu . В этой группе также обнаружено 10–20% урана, 10% марганца и 5–10% меди. С группой относительно подвижных соединений органической и неорганической природы, выделяемых при обработке донных отложений 0.1 М HCl, связано 13–24% ^{239}Pu и от 12 до 40% тяжелых лантанидов. Основная доля ^{239}Pu найдена в составе трудно растворимых соединений (кислоторастворимые в 6 М HCl и остаток), представленный гидроксидами Fe и Mn разной степени окристаллизованности и другими минеральными компонентами, подобное распределение характерно и для РЗЭ. Во фракциях геохимической мобильности поведение ^{239}Pu схоже с ураном, марганцем и тяжелыми лантанидами. Для образцов донных отложений из залива Седова доля ^{239}Pu и химических элементов в труднорастворимой форме выше, чем в образце из залива Цивольки, что обусловлено различным химическим составом донных отложений (табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены формы нахождения метки ^{239}Pu и химических элементов, включая РЗЭ, содержащихся в донных отложениях моря Лаптевых и Карского моря. Показано, что природные свойства изученных образцов (содержание $C_{\text{орг}}$, минералогический и химический состав донных отложений и др.) влияют на поведение ^{239}Pu и химических элементов в изученных объектах природной среды. Наиболее близко формы нахождения плутония соответствуют формам нахождения тяжелых лантанидов, которые могут служить маркерами его поведения в объектах морской среды. Несмотря на низкое содержание $C_{\text{орг}}$ в донных отложениях моря Лаптевых, органические вещества разной степени растворимости (низкомолекулярные и фульвокислоты, гуминовые кислоты) в значительной степени влияют на по-

ведение изученных элементов. При сравнении результатов, полученных двумя методами (Tessier и Орлова) было установлено, что до 40% ^{239}Pu входит в состав органического вещества донных отложений разной степени подвижности (низкомолекулярные и фульвокислоты), что указывает на потенциальную возможность ^{239}Pu мигрировать в системе морская вода–донные отложения. В целом следует отметить, что сродство к мобильным химическим формам характерно в большей степени именно для плутония и группы тяжелых лантанидов.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Данная работа выполнена по госзаданию FMUS-2019-0010.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Smith J.N.* // Contin. Shelf Res. 2000. Vol. 20. P. 255.
2. *Ветров А.А., Романкевич Е.А., Беляев Н.А.* // Геохимия. 2008. Т. 10. С. 1122.
3. *Novikov A.P.* // Geochem. Int. 2010. Vol. 48, N 13. P. 1285–1398.
4. *Сапожников Ю.А., Алиев Р.А., Калмыков С.Н.* Радиоактивность окружающей среды. М.: БИНОМ, 2006. 286 с.
5. *Budko D.F., Demina L.L., Travkina A.V., Starodymova D.P., Alekseeva T.N.* // Minerals. 2022. Vol. 12, N 3. P. 328.
6. *Павлоцкая Ф.И., Новиков А.П., Горяченкова Т.А., Казинская И.Е., Емельянов В.В., Кузовкина Е.В., Барсукова К.В., Лавринович Е.А., Коровайков П.А., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 1998. Т. 40, № 5. С. 462.
7. *Горяченкова Т.А., Казинская И.Е., Кларк С.В., Новиков А.П., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 2005. Т. 47, № 6. С. 550.
8. *Павлоцкая Ф.И., Горяченкова Т.А., Емельянов В.В.* // Атом. энергия. 1992. Т. 73, № 1. С. 32.
9. *Павлоцкая Ф.И., Горяченкова Т.А., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 1997. Т. 39, № 5. С. 464.

10. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. // *Anal. Chem.* 1979. Vol. 51. P. 844.
11. Павлоцкая Ф.И., Горяченкова Т.А., Казинская И.Е., Новиков А.П., Мясоедов Б.Ф., Кузнецов Ю.В., Лезгин В.К., Шишкунова Л.В. // *Радиохимия.* 2003. Т. 45, № 5. С. 471.
12. Орлов Д.С. *Химия почв.* М.: МГУ, 1992. С. 399.
13. Горяченкова Т.А., Травкина А.В., Борисов А.П., Соловьева Г.Ю., Казинская И.Е., Лигаев А.Н., Новиков А.П. // *Геохимия.* 2023. Т. 68, № 3. С. 306.
14. Горяченкова Т.А., Борисов А.П., Соловьева Г.Ю., Лавринович Е.А., Казинская И.Е., Лигаев А.Н., Травкина А.В., Новиков А.П. // *Геохимия.* 2019. Т. 64, № 12. С. 1261.
15. Горяченкова Т.А., Казинская И.Е., Рылеева В.С., Новиков А.П. // *Радиохимия.* 2013. Т. 55, № 5. С. 553.

Speciation of Plutonium and Some Chemical Elements in the Bottom Sediments of the Laptev Sea and the Kara Sea

T. A. Goryachenkova^a, I. E. Kazinskaya^a, A. V. Travkina^{a,*},
D. P. Starodymova^b, A. P. Novikov^a

^a HSG Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

^b HSG Shirshov Institute of Oceanology of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 117997 Russia
*e-mail: a_travkina@mail.ru

Received March 20, 2023; revised April 18, 2023; accepted April 22, 2023

The comparison of the speciation forms of ²³⁹Pu and chemical elements, including rare earth elements (REE), in the bottom sediments of the Kara Sea and the Laptev Sea is given. The speciation forms were investigated by three different methods of selective leaching. Data were obtained on the content of chemical elements and ²³⁹Pu in the composition of complexes with different lability: easily soluble, bound to organic matter, including groups of humic acids (HA) and fulvic acids (FC), as well as with amorphous oxides of Fe and Mn. It is shown that humic and low molecular weight organic acids and their compounds with chemical elements can influence the behavior of plutonium in the seawater–bottom sediments system in the waters of the Arctic seas. The possibility of using a number of REE as a marker for predicting the migration behavior of plutonium is evaluated.

Keywords: marine sediments, ²³⁹Pu, chemical elements, speciation forms.

СОВРЕМЕННАЯ РАДИОЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОБСТАНОВКА НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПЛОЩАДКЕ МИРНОГО ПОДЗЕМНОГО ЯДЕРНОГО ВЗРЫВА «КРИСТАЛЛ» И РАДИОНУКЛИДЫ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ ПРИЛЕГАЮЩЕЙ ТЕРРИТОРИИ (ЗАПАДНАЯ ЯКУТИЯ)

© 2023 г. С. Ю. Артамонова^{а,*}, Л. Г. Бондарева^б, М. С. Мельгунов^а, Г. В. Симонова^в

^а Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Коптюга, д. 3

^б Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора,
141014, Мытищи, Московской обл.

^в Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН,
634055, Томск, пр. Академический, д. 10/3

*e-mail: artam@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 22.03.2023, после доработки 21.04.2023, принята к публикации 28.04.2023

Рассматривается радиоэкологическая обстановка на технологической площадке мирного подземного ядерного взрыва «Кристалл» после сооружения насыпи над эпицентром и очистки растительности. Мощность амбиентного эквивалента дозы гамма-излучения в 2012 г. изменялась от 0.04 до 0.066 мкЗв/ч, содержание радионуклидов в почвах к 2019 г. снизилось до (Бк/кг): ^{90}Sr 2.5–5.3, $^{239,240}\text{Pu}$ 0.03–25.4, ^{137}Cs <2.0. В 2018–2020 гг. в поверхностной воде активность радионуклидов (Бк/дм³) составила: в стоках из-под насыпи ^3H 4–12, ^{90}Sr 0.004–0.4, $^{239,240}\text{Pu}$ <10⁻⁶, в местной речной воде ^3H 4–10.2, ^{90}Sr 0.004–0.3. В настоящее время влияние поверхностных стоков объекта «Кристалл» на речную сеть оценено как незначительное. В местной речной воде не более 1/3 ^3H поступает с атмосферными осадками, а остальной ^3H – из зоны взрыва «Кристалл» преимущественно подземным путем. Не менее 91–96% ^{90}Sr в местной речной воде обусловлены взрывом «Кристалл»: часть поступает из зоны взрыва подземным путем, часть – это смыв с поверхности ландшафтов.

Ключевые слова: поверхностные воды, подземные рассолы, подземный ядерный взрыв, особые радиоактивные отходы, геологическая среда, радионуклиды, тритий, радиостронций, Якутия.

DOI: 10.31857/S0033831123050118, **EDN:** XSLBGN

Мирные подземные ядерные взрывы (ПЯВ) проводились в бывшем СССР для решения широкого ряда народно-хозяйственных задач в разных точках страны, их было всего 124 [1]. В результате расплавления и испарения пород в центре взрыва создавалась полость, которую можно рассматривать как подземный пункт размещения особых радиоактивных отходов без защитных барьеров, с весьма длительной продолжительностью существования

(по десятикратному периоду полураспада долгоживущего изотопа ^{239}Pu – не менее 241 тысячи лет). По проекту допускался выход малой части газообразных продуктов взрыва (первых процентов от общей активности) в атмосферу. В связи с существованием потенциального риска переноса радионуклидов из зоны взрыва во вмещающую геологическую среду и выхода на поверхность Земли актуальность изучения радиоэкологической обстановки на местах



Рис. 1. Точки отбора водных проб на технологической площадке ПЯВ «Кристалл» размером 430×330 м с глыбово-щебнистой насыпью, перекрывающей навал, возникший на эпицентре взрыва. На переднем плане – р. Улахан-Бысытта. Белыми кружками показаны точки отбора водных проб, проведенных нами (фотография с вертолета, автор фото В.Е. Захаров, 2007 г.).

проведения ПЯВ и прилегающей территории даже по прошествии десятков лет не вызывает сомнений.

Объект ПЯВ «Кристалл» выбран нами в связи с его расположением в алмазодобывающем районе вблизи г. Удачный. Взрыв «Кристалл» был произведен 2 октября 1974 г. на левом борту р. Улахан-Бысытта в 300 м от уреза воды в многолетне-мерзлых известняках на глубине всего 98 м. Это был первый из 8 запланированных взрывов на рыхление для создания навалов высотой 27–30 м по линейному ряду поперек долины р. Улахан-Бысытта, как основы для строительства плотины хвостохранилища общей длиной 1800 м, шириной по гребню 85 м [1, 2]. Однако получился навал с провалившейся центральной частью, его высота по гребню составила 10–14 м, т.е. в 2 раза ниже расчетной, что послужило официальной причиной для отказа от проведения остальных взрывов [1]. Этот близповерхностный взрыв с проектным выходом около 4% продуктов взрыва мощностью 1.7 кт в тротиловом эквиваленте оказался единственным ПЯВ на рыхление.

В 1992 г. навал на эпицентре взрыва «Кристалл» был засыпан глыбово-щебнистым материалом из пустых пород карьера кимберлитовой трубки «Удачная». В 2006 г. в рамках реабилитационного проекта АО «ВНИПИпромтехнологии» ГК «Росатом» насыпь была наращена, участок вокруг насыпи был очищен от мохово-лишайникового и растительного покровов механизированным способом, при котором почвенный покров получил

повреждения в разной степени вплоть до удаления его верхних слоев. Участок был обнесен забором из металлических столбов и колючей проволоки, а собранный почвенно-растительный материал был размещен за забором по периметру участка. Этот прямоугольный по очертаниям участок размером 430×330 м, где по центру расположена глыбово-щебнистая насыпь площадью 52500 м^2 и высотой 7–20 м, представляет собой так называемую технологическую площадку объекта ПЯВ «Кристалл» (рис. 1).

На сегодняшний день объект «Кристалл» один из наиболее обследованных объектов ПЯВ в Якутии, да и целом в Сибири: первые открытые радиометрические замеры после рассекречивания объекта проведены в 1990 г., первые пробы почв изучены в 1993 г. [3], в начале 2000-х гг. проведен большой комплекс работ по оценке загрязнения почв, растительности [4–6] и рисков возможного облучения местного населения [7]. Пионерные геофизические исследования в 2008, 2019 гг. с применением методов зондирования ЗСБ, электротомографии и наземной магнитной съемки позволили получить данные о состоянии многолетней мерзлоты, геоэкологической ситуации в недрах объекта «Кристалл» и прилегающей территории [8–11].

Проблема водного переноса радионуклидов на объекте «Кристалл» обсуждалась в начале 2000-х гг. сотрудниками ИГД РАН [2], АО ВНИПИпромтехнологии ГК РОСАТОМ [12], но в последние годы были только единичные публикации [13, 14]. Нами поверхностные воды района

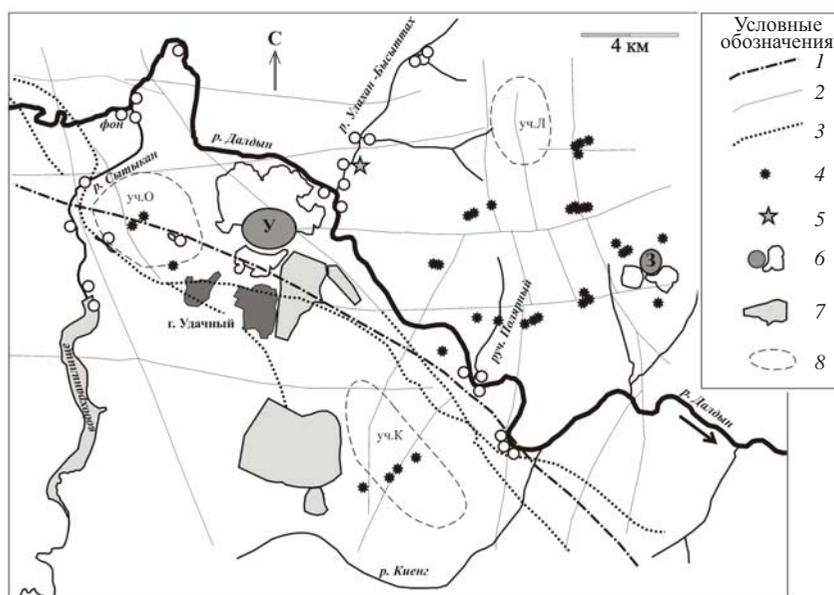


Рис. 2. Схема отбора проб поверхностных вод в районе объекта ПЯВ «Кристалл» (показаны белыми кружками). Условные обозначения: 1 – разлом «Октябрьский», установленный по геолого-геофизическим данным; 2 – другие разломы по данным сейсморазведки; 3 – разломы, выполненные дайками долеритов; 4 – кимберлитовые трубки, дайки; 5 – объект ПЯВ «Кристалл»; 6 – карьеры на кимберлитовых трубках «Удачная» (У) и «Зарница» (З) и отвалы пустых пород рядом с ними; 7 – хвостохранилища; 8 – участки закачки в многолетнемерзлую толщу дренажных рассолов, поступающих в карьер тр. «Удачная» (уч.О – «Октябрьский», уч.К – «Киенгский», уч.Л. – «Левобережный»).

объекта «Кристалл» изучались в 2008, 2012, 2018–2020 гг., и в настоящей статье рассматриваются результаты этих исследований в совокупности с опубликованными данными других исследователей.

Целью наших исследований является оценка радиоэкологической обстановки на технологической площадке объекта «Кристалл» и оценка водного переноса техногенных радионуклидов с поверхностными стоками технологической площадки ПЯВ «Кристалл» в местную речную сеть.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Радиационную обстановку на технологической площадке объекта «Кристалл» оценивали путем маршрутных измерений мощности амбиентного эквивалента дозы гамма-излучения (МАД, мкЗв/ч) с применением спектрометра МКС-АТ6101Д, проводили также измерения мощности экспозиционной дозы гамма-излучения (МЭД, мкР/ч) с применением СРП-68-01. Географическую привязку точек замеров проводили с помощью GPS-навигатора ETRIX.

Отбор водных проб на технологической площадке объекта «Кристалл» проводили из небольших ручейков, вытекающих из-под насыпи, и из мелких водоемов, сформированных в понижениях мелко-полигонального холмистого микрорельефа (рис. 1). Отбирали пробы из местных водотоков: р. Улахан-Бысыттах и ее притоков, р. Далдын, р. Сытыкан, руч. Полярный и двух водоемов, расположенных на водораздельном ландшафте к северо-западу от г. Удачный (рис. 2). Отбор проб верхнего слоя почв (0–5 см глубины) проводили на технологической площадке в 5 точках в 2012 и 2019 г. (рис. 3).

Активность трития в пробах поверхностных вод и подземных рассолов определяли жидкостно-сцинтилляционным методом. Для подготовки водные пробы 2008 г. фильтровали вначале через бумажный фильтр «синяя лента», затем мембранный фильтр с диаметром пор 0.2 мкм, главным образом для устранения возможных взвешенных частиц, которые впоследствии могли помешать в определении содержания трития [15]. Данный прием весьма успешно применялся на аналогичных водных объектах, описанных в работе [16]. Остальные пробы поверхностных вод 2012, 2018–2020 гг. и пробы

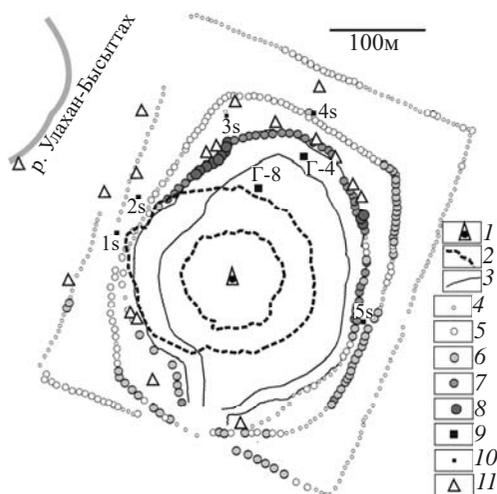


Рис. 3. Распределение МАД на технологической площадке объекта ПЯВ «Кристалл» в 2012 г. Условные обозначения: 1 – местоположение устья боевой скважины; 2 – контуры подножья и гребня навала, сформированного в результате взрыва, контуры подножья навала и первичной глыбово-щебнистой насыпи 1992 г. примерно совпадали; 3 – контуры подножья и верхней кромки наращенной в 2006 г. насыпи. Мощность амбиентного эквивалента дозы гамма-излучения в июле 2012 г. (мкЗв/ч): 4 – <0.05; 5 – 0.05–0.053; 6 – 0.054–0.057; 7 – 0.058–0.061, 8 – 0.062–0.066; точки отбора проб: 9 – почв в 1993 г. [3]; 10 – почв в 2012 и 2019 гг.; 11 – водных стоков в 2012, 2018–2020 гг.

подземных рассолов подвергали дистилляции в присутствии перманганата и гидроксида калия, и дальнейший анализ проводили на отогнанном дистилляте. Необходимо подчеркнуть, что высокая соленость проб подземных рассолов приводит к химическому (примесному) тушению сигналов β -частиц, и только предварительная отгонка подземных рассолов позволяет провести замеры с достаточной эффективностью и получить количественные данные.

Аликвоты профильтрованных пресных водных проб 2008 г. и аликвоты конденсата водяного пара водных проб 2012, 2018–2020 гг. и подземных рассолов объемом по 8 мл из каждой пробы помещали в пластиковые виалы, в каждую из которых добавляли по 12 мл сцинтиллятора Optiphase Hisafe3. После смешивания виалы закрывали пробкой и встряхивали в течение 2 мин до полного смешивания пробы со сцинтилляционным коктейлем. Перед измерением смесь выдерживалась в темном и прохладном месте в течение 24 ч для стабилизации люминесценции. Время измерения одной пробы составляло

от 8 до 24 ч. Удельная активность трития определялась жидкостно-сцинтилляционным методом: в 2008 и 2012 гг. с помощью спектрометра Tri-Carb 2800 (США) (аналитик – к.х.н. Л.Г. Бондарева), в 2018–2020 гг. – с помощью спектрометра-радиометра Quantulus-1220 фирмы Perkin Elmer (США) (аналитик – к.т.н. Г.В. Симонова).

При накопительном измерении в течение от 8 до 24 ч на спектрометре-радиометре Quantulus-1220 минимальная детектируемая активность ^3H была равна 1 Бк/дм³, на спектрометре Tri-Carb 2800 – 2 Бк/дм³. Стандартные образцы растворов тритиевой воды в сцинтилляторе для градуировки радиометров готовили на основе стандартов: ^3H стандарт (Perkin Elmer unquenched LSC standard 1215-111) активностью 204500 dpm (на 1 февраля 2007 г.) для спектрометра-радиометра Quantulus-1220, ^3H стандарт (Packard Bioscience Ltd) активностью 287400 dpm (на 1 октября 2007 г.) для спектрометра Tri-Carb 2800. Стандартное отклонение величины объемной активности трития в пробах поверхностных вод и подземных рассолов при измерении на спектрометре-радиометре Quantulus-1220 при активности 5–10 Бк/дм³ менялось в диапазоне от 0.4 до 1.2 Бк/дм³, при активности >10 Бк/дм³ – в диапазоне от 0.5 до 0.9 Бк/дм³, на спектрометре Tri-Carb 2800 для обоих диапазонов активности стандартное отклонение составляло от 1 до 5 Бк/дм³.

Активность ^{90}Sr в водных пробах, пробах подземных рассолов и пробах почв определяли бета-радиометрическим методом с предварительной радиохимической подготовкой счетных образцов (аналитик – И.В. Макарова) [17, 18]. Отбор крупнообъемной водной пробы в 20 дм³ и концентрирование из нее ^{90}Sr позволяли добиться более низких пределов обнаружения. Концентрирование ^{90}Sr проводили путем осаждения карбонатных осадков. Для этого в пробу добавляли Са (до достижения концентрации Ca^{2+} >20 мг/л), носитель Sr (раствор нитрата стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, х.ч., ГОСТ 5429, подготовленный добавлением дистиллированной воды, 50 мг в расчете на металл), затем использовали карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в присутствии 25%-ного водного аммиака безуглеродистого (б.у.) NH_4OH . Карбонатный осадок вместе с фильтром подвергали дальнейшей обработке по общей схеме, принятой для озоленных твердых проб (почв, грунтов и др.). Для радиохимической подготовки подземных рас-

солов брали 250 см³ исходных рассолов, добавляли дистиллированную воду и доводили объем раствора до 20 дм³ для снижения минерализации. Далее обработку раствора проводили по вышеприведенной схеме радиохимической подготовки природных вод.

Пробы почв подвергали озолению при температуре 600°C. В золу массой порядка 60 г вносили носитель стронция (200 мг в расчете на металл). Дальнейшая общая схема подготовки проб (золы почв, карбонатных осадков поверхностных вод и подземных рассолов) заключалась в их растворении в 6 М HCl и удержании в растворе стронция (и кальция) при последовательном удалении иттрия (и других компонентов) путем добавления в раствор аммиака NH₄OH б.у. и осаждения оксалата иттрия в кислой среде с последующим сбросом осадков. После удаления исходного иттрия в пробу вносили носитель иттрия (раствор хлорида иттрия, приготовленный из соли YCl₃·6H₂O х.ч., ТУ 6-09-4773, путем добавления горячей подкисленной дистиллированной воды, для подкисления использовали соляную кислоту, 15 мг в расчете на металл). Пробу выдерживали для достижения радиоактивного равновесия ⁹⁰Sr и ⁹⁰Y. После этого из пробы извлекали иттрий в виде осадков и переносили на счетную подложку для β-радиометрии. Метод основан на определении активности ⁹⁰Sr по активности ⁹⁰Y. Измерение активности ⁹⁰Y проводили на низкофоновом бета-радиометре РУБ-01П. Выход стронция в процессе пробоподготовки контролировали атомно-абсорбционным методом, выход иттрия – весовым. Содержание ⁹⁰Sr определяли через измеренную активность ⁹⁰Y с учетом соотношения их периодов полураспада. Предел обнаружения ⁹⁰Sr указанным методом составляет 0.01 Бк. Относительная погрешность метода не превышает 20% с вероятностью $P = 0.95$ для активностей более 1 Бк.

Активность ^{239,240}Pu, ²³⁸Pu в водных пробах и пробах почв определяли альфа-спектрометрическим методом с предварительной радиохимической подготовкой счетных образцов (аналитики – И.В. Макарова, к.г.-м.н. Мельгунов) [19, 20]. Водную пробу отбирали объемом 100 дм³. В качестве внутреннего стандарта использовали метку ²⁴²Pu 0.1 Бк, который вносили в водную пробу перед химическими процедурами. Концентрирование изотопов Pu из 100-литровой исходной пробы по-

зволяет добиться более низких пределов их обнаружения, которое проводили путем соосаждения с гидроксидами Fe, для этого вносили в пробу FeCl₃, а затем раствор аммиака при pH 8–9. Далее осадки гидроксилов Fe, содержащие изотопы Pu, подвергали поэтапной химической подготовке по общей схеме.

Пробы почв озолляли при 600°C, затем в твердую золу вносили метку ²⁴²Pu 0.1 Бк и далее переводили в раствор путем кислотного выщелачивания. Изотопы Pu концентрировали с гидроксидами Fe аналогично водным пробам. Дальнейшая общая схема подготовки проб включала ряд этапов. Осадки гидроксилов Fe собирали и переводили в раствор с помощью кипящей 7 М HNO₃. В азотнокислый раствор для перевода плутония в четырехвалентное состояние добавляли NaNO₂, затем раствор пропускали через анионообменную смолу АВ-17В для удаления мешающих радионуклидов с близкими энергиями альфа-частиц – ²²⁸Th, ²⁴¹Am с фильтратом. Переводили остаток в раствор с помощью трилона Б, щавелекислого аммония и 25%-ного хлорида аммония, доводили pH до 3–4 добавлением 7 М HNO₃ и далее раствор подвергали электролизу в течение 30 мин при постоянном токе 2.0 А для высаживания на подложку – диск из коррозионно-стойкой нержавеющей стали.

Детектирование альфа-частиц осуществляли с помощью 8-канального альфа-спектрометра ALPHA-ENSEMBLE-8 (Ametek, ORTEC, США) с кремниевыми детекторами высокого разрешения ENS-U300 (чувствительная площадь 300 мм², разрешение по альфа (ПШПВ) 19 кэВ) и ENS-U450 (чувствительная площадь 450 мм², разрешение по альфа (ПШПВ) 20 кэВ). Время замеров составило от 150000 до 600000 с. Пределы обнаружения метода 0.002 Бк. Относительная погрешность не превышает ±15 % с вероятностью $P = 0.95$.

Для определения активности ¹³⁷Cs в пробах почв использовали прямую высокоразрешающую полупроводниковую гамма-спектрометрию (ВПГС) с колодезным полупроводниковым детектором EGPC 192-P21/SHF 00-30A-CLF-FA фирмы EURISYS MEASURES (Франция) [21]. Время измерения в зависимости от активности определяемых изотопов составляло от 1–2 до 24 ч. Пределы обнаружения не хуже 0.03 Бк, что соответствует содержанию ¹³⁷Cs

2 Бк/кг. При содержании ^{137}Cs более 50 Бк/кг с вероятностью $P = 0.95$ относительная погрешность составляла не более 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На технологической площадке объекта «Кристалл» полевые измерения летом 2012 г. выявили преобладание низкой МАД – от 0.04 до 0.057 мкЗв/ч – и ее слабое повышение от 0.058 до 0.066 мкЗв/ч на северном (в т.ч. северо-западном, северо-восточном) подножье насыпи в виде узкой полосы (рис. 3). Согласно результатам радиометрических замеров, средняя МЭД в 2008 г. составляла 8.6 мкР/ч при диапазоне от 7.0 до 11.5 мкР/ч, а в 2019 г. – 7.7 мкР/ч при диапазоне от 6 до 10 мкР/ч, при этом их распределение на площадке было аналогично распределению МАД в 2012 г.: слабо повышенные МЭД, равные 9–10 мкР/ч, были характерны только для северного подножья насыпи, а на остальной территории площадки значения МЭД составляли всего 6–7 мкР/ч.

Изучение почв в 2012 и 2019 гг. показало практически следовое (малое) содержание техногенных радионуклидов в верхнем слое почв (0–5 см), за исключением пробы, отобранной примерно в 80 м к северу от навала (табл. 1).

В ходе полевых работ нами было обнаружено множество водных стоков, вытекающих из-под насыпи. Результаты анализов активности трития и радиостронция в пробах водных стоков из-под насыпи и из местных рек и ручьев показаны на рис. 4 и 5. Содержание радионуклидов в подземных рассолах приведено в разделе обсуждения результатов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Реабилитационные мероприятия и радиоэкологическая обстановка на технологической площадке объекта «Кристалл»

В 1974 г. через 1 ч после взрыва «Кристалл» на появившемся на эпицентре навале мощность экспозиционной дозы гамма излучения (МЭД) оценивалась в 10–12 Р/ч, в 500 м от эпицентра через 2 ч

после взрыва МЭД достигала 0.3 Р/ч, через 24 ч она снизилась до 40000 мкР/ч [1], а далее также стремительно снижалась по мере распада короткоживущих продуктов взрыва. В 1990 г. распределение МЭД на технологической площадке было весьма неоднородным: на навале составляла 50–65 мкР/ч, на остальной территории площадки – преимущественно 6–12 мкР/ч [3]. После сооружения насыпи над навалом в 1992 г., относительно повышенные МЭД 20–25 мкР/ч выявлены в 1993 г. на участке, прилегающем к навалу с северо-восточной стороны [3]. Наличие этого загрязненного участка с мощностью амбиентного эквивалента дозы гамма-излучения (МАД) до 0.22 мкЗв/ч подтвердилось в 2002 г. [12]. В почвах было обнаружено высокое содержание техногенных радионуклидов: активность ^{137}Cs до 11200, $^{239,240}\text{Pu}$ до 21600, ^{241}Am до 2800 Бк/кг, что превышает минимальные значения активности для ТРАО в 1.1, 21.6 и 2.8 раз соответственно (табл. 1) [3, 4, 13, 22]. Наличие в грунтах трития подтверждалось результатами анализа стоков около погребенного навала: в них активность трития в 2002 г. составила 221 Бк/дм³ [2]. МЭД всего в 20–25 мкР/ч не в полной мере отражала реальную степень загрязненности почв участка, прилегающего к навалу, что впервые было отмечено Собакиным П.И. [23]. Следует полагать, что грунты навала, ставшие недоступными для изучения после их засыпки в 1992 г., содержали еще большее количество техногенных радионуклидов, поскольку их МЭД 50–65 мкР/ч трехкратно превышали МЭД на загрязненном участке, прилегающем к навалу с северо-восточной стороны. Эти вновь полученные данные о содержании радионуклидов в почвах загрязненного участка стали достаточным основанием для придания ПЯВ «Кристалл» статуса аварийного взрыва [24, 25].

Загрязненный участок был погребен при наращении глыбово-щебнистой насыпи в 2006 г. Таким образом, кардинальное улучшение радиоэкологической обстановки на технологической площадке было достигнуто в результате проведения реабилитационных мероприятий – засыпки грунтов навала в 1992 г. и загрязненного участка в 2006 г. Но механизированная очистка растительного покрова с частичным удалением верхнего слоя почв в том же 2006 г., направленная к снижению МЭД на технологической площадке, оценивается не так однозначно.

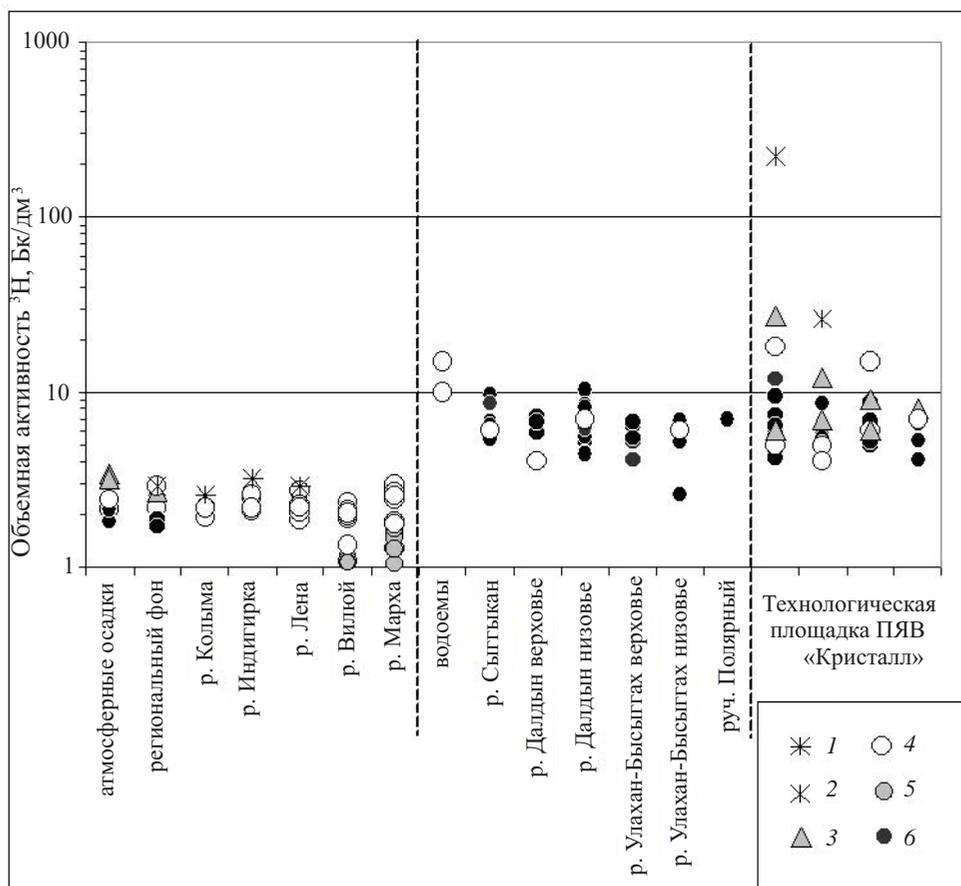


Рис. 4. Объемная активность трития (Bq/dm^3) в поверхностных стоках технологической площадки ПЯВ «Кристалл» и в речной воде прилегающей территории в разные годы. Условные обозначения: 1 – 2000 г.; 2 – 2002 г.; 3 – 2008 г.; 4 – 2012–2014 гг.; 5 – 2016 г.; 6 – 2018–2020 гг. Точки отбора проб см. рис. 1–3. Течение р. Улахан-Бысыттагх от объекта «Кристалл» до устья условно принято за ее низовье, а выше – за ее верховье. Течение р. Далдын выше устья р. Улахан-Бысыттагх условно принято за ее верховье, ниже – за ее низовье. Для сравнения приведены данные по активности трития в стоках технологической площадки в 2002 г. [2], региональная фоновая активность трития в атмосферных осадках и в речной воде [26–33], активность трития в рр. Колыма, Индигирка, Лена [26, 30], в рр. Вилюй, Марха [34].

Во-первых, собранный почвенно-растительный материал был просто складирован и оставлен за пределами технологической площадки; радиоэкологические последствия этого еще предстоит оценить. Во-вторых, как показали результаты электротомографических зондирований, нарушение растительного и почвенного покровов на технологической площадке привело к двукратному росту мощности сезонно-талого слоя, заметному отеплению подстилающих пород [11], что на поверхности проявилось в виде развития полигонально-холмистого термокарстового микрорельефа.

Наши замеры показали, что в настоящее время на технологической площадке характерны низкие МАД (0.04–0.066 мкЗв/ч), сравнимые с местным радиационным фоном (рис. 3), поскольку на под-

стилающих известняках и доломитах, укрытых мхово-лишайниковым покровом редкостойной северной тайги, МАД составляет всего 0.04–0.06 мкЗв/ч . Выявленное нами в 2012 и 2019 гг. относительно слабое повышение значений МАД (и МЭД) на северном подножье уже наращенной современной насыпи в виде узкой полосы (рис. 3), по-видимому, обусловлено краевой зоной погребенного загрязненного участка.

Результаты изучения верхнего слоя почв в 2012 и 2019 гг. показали низкое содержание радионуклидов в них, за исключением точки 3s, расположенной приблизительно в 80 м к северу от погребенного навала (табл. 1, рис. 3). В почвах точки 3s в 2012 г. выявлены заметные активности (Bq/kg): ^{137}Cs 24.0, ^{90}Sr 18, $^{239,240}\text{Pu}$ 29.0, ^{238}Pu 0.34, что было соответ-

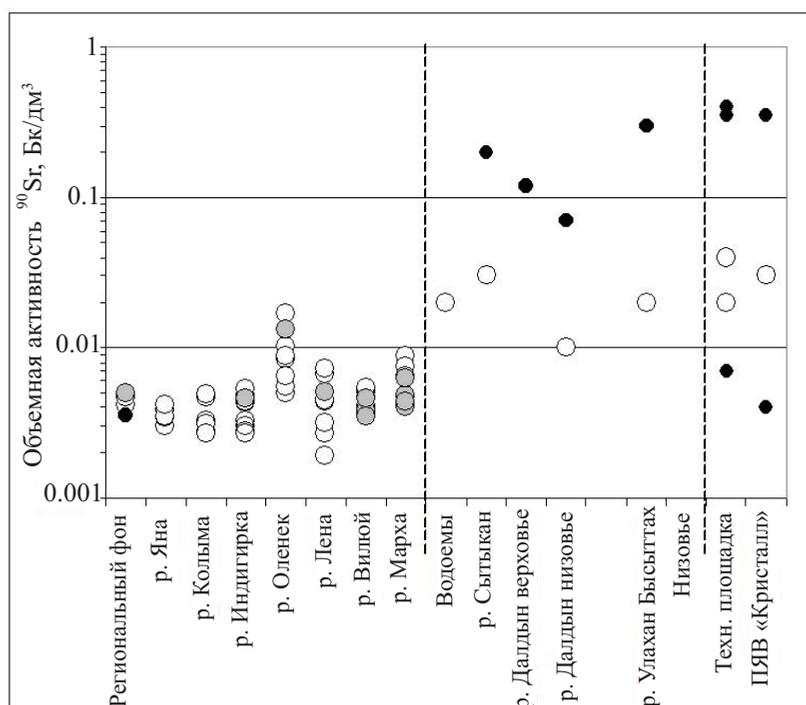


Рис. 5. Объемная активность ^{90}Sr (Бк/дм³) в речной воде и поверхностных стоках технологической площадки ПЯВ «Кристалл» в разные годы. Условные обозначения см. рис. 4. Точки отбора проб см. рис. 1–3. Для сравнения приведены региональная фоновая активность ^{90}Sr в речной воде [29–33], активность ^{90}Sr в рр. Яна, Колыма, Индигирка, Оленек, Лена [29–31], в рр. Виллой, Марха [34].

ственно в 5.8, 1.6, 76, 3.5 раз выше активности радионуклидов в остальных точках опробования. Здесь же был обнаружен ^{241}Am с активностью 4.5 Бк/кг. В 2019 г. содержание ^{90}Sr в верхнем слое почв заметно снизилось: его активность в среднем стала меньше в 3.5 раза и его распределение по точкам стало более равномерным, а ^{137}Cs вовсе не обнаружен (<2 Бк/кг). В 2019 г. в почве точки 3s изотоп ^{241}Am также не обнаружен. Суглинистый состав почв, отсутствие сильных ветров в теплое время (при отсутствии снежного покрова) дают основание считать ветровой снос радионуклидов незначительным. Снижение активности ^{137}Cs , ^{90}Sr и ^{241}Am в верхнем слое почв, по нашему мнению, произошло в результате водного смыва радионуклидов за прошедший семилетний период. Конечно, снижение активности радионуклидов также происходит из-за их радиоактивного распада, но поскольку сравниваемый нами временной отрезок в 7 лет существенно короче периодов полураспада рассматриваемых радионуклидов (самый короткий $T_{1/2}$ у ^{90}Sr – 28.8 лет), ра-

диоактивный распад изотопов, по нашему мнению, является незначительным фактором.

Выявлено, что активность $^{239,240}\text{Pu}$ в почвах двух точек из четырех в 2019 г. сохранилась на уровне 2012 г. (табл. 1), и это дает основание заключить, что формы их нахождения, по-видимому, более устойчивы, и изотопы Pu хуже поддаются водному переносу.

Постепенное снижение МЭД на площадке тоже указывает на водный снос радионуклидов из верхнего слоя почв, что хорошо видно на примере узкой полосы относительно повышенных МЭД на северном подножье насыпи: здесь в 2012 г. МЭД составляли 10–11.5 мкР/ч, а в 2019 г. – всего 9–10 мкР/ч.

Итак, на основании результатов изучения почв и радиометрических замеров можно заключить, что, по-видимому, нарушение почвенного покрова при механизированной очистке в 2006 г., усилило эрозию почв и смыв радионуклидов из верхнего слоя почв технологической площадки объекта «Кристалл». Вместе с тем низкие содержания ра-

Таблица 1. Удельная активность радионуклидов в почвах площадки объекта «Кристалл» в разные годы по собственным и опубликованным данным, Бк/кг

1993 г. [3]						
Проба	Место отбора 1993 г.	¹³⁷ Cs	⁹⁰ Sr	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	⁶⁰ Co	²⁴¹ Am
Г-8*	Северное подножье навала, в 100 м от знака эпицентра взрыва по азимуту 15°, загрязненный участок (ныне погребено под насыпью)	11200	–	21600	2720	2800
Г-4*	В 60 м к северо-востоку от навала, в 150 м от знака эпицентра взрыва по азимуту 30°, загрязненный участок (ныне погребено под насыпью)	27	–	53	6.5	–
С-29	Технологическая площадка, точное место неизвестно	75	58	–	–	–
С-28	Технологическая площадка, точное место неизвестно	41	51	–	–	–
1999–2002 гг. [13]						
Пробы	Технологическая площадка	–	–	830	–	–
2002 г. [4]						
Пробы	Загрязненный участок к северо-востоку от навала, 4 пробы (ныне погребено под насыпью)	540– 2100	240–800	–	43–400	120–1100
2001–2003 гг. [22]						
Пробы	Около северного подножья насыпи (ныне погребено под насыпью)	1520.6	–	–	–	–
2012 г.*						
1s	Западное подножье навала (насыпи)	3.5	9	0.13	–	–
3s	В 80 м к северу от навала	24.0	18	29.0	–	4.5
4s	В 100 м к северо-востоку от навала	5.8	13	0.76	–	–
5s	Восточное подножье насыпи, примерно в 60 м от навала	3.1	12	0.25	–	–
2019 г.*						
1s	Западное подножье навала (насыпи)	<2.0	5.0	~0.07	–	–
2s	Западное подножье навала (насыпи)	<2.0	4.3	0.08	–	–
3s	В 80 м к северу от навала	<2.0	5.3	25.4	–	–
4s	В 100 м к северо-востоку от навала	<2.0	3.6	~0.03	–	–
5s	Восточное подножье насыпи, примерно в 60 м от навала	<2.0	2.5	0.3	–	–
Критерии ТРАО, Бк/кг		10000	100000	1000	10000	1000

* Точки отбора показаны на рис. 3.

дионуклидов в верхнем слое почв наряду с мощностью амбиентного эквивалента дозы гамма-излучения, сравнимого с природным радиационным фоном, дают нам основание говорить об установлении в настоящее время спокойной радиоэкологической обстановки на технологической площадке объекта «Кристалл».

Радионуклиды в поверхностных стоках технологической площадки объекта «Кристалл»

Все эти годы глыбово-щебнистая насыпь высотой до 20 м, перекрывающая грунты и почвы, при-

равненные к ТРАО, защищала их от активной эрозии. При сооружении насыпи рассчитывали, что в насыпи и под ней со временем восстановится многолетняя мерзлота за счет подтягивания подошвы сезонно-талого слоя, тем самым появятся условия для долговременной надежной иммобилизации радионуклидов в погребенных грунтах [1, 24, 35]. Но результаты зондирований методом электротомографии показали, что насыпь находится в талом состоянии [11]. Значит, насыпь не могла и не может препятствовать водному переносу радионуклидов из загрязненных грунтов. Кроме того, возможен выход радионуклидов из второго источника – цен-

тральной зоны взрыва по ослабленной зоне вокруг боевой скважины [36].

Известно, что еще в 2002 г. (за шесть лет до начала наших исследований) активность трития и ^{90}Sr в стоке из-под насыпи составляла 221 и 25.9 Бк/дм³, а в рытвине ниже по склону – 26.4 и 4.7 Бк/дм³ соответственно [2]. Отметим, что эта активность трития ниже уровня вмешательства (УВ) в питьевой воде, равного 7600 Бк/кг, а активность ^{90}Sr в 20–100 раз ниже минимального значения активности, принятого для жидких РАО, равного 490 Бк/кг.

В стоках, вытекающих во множестве из-под насыпи, нами в 2008 г. и последующие годы выявлено низкое содержание трития и радиостронция. Активность трития в этих стоках была в 280–1900 раз (в среднем в 1190 раз) ниже УВ. Активность ^{90}Sr в этих стоках в 12–1225 раз (в среднем в 312 раз) ниже УВ радиостронция, равного 4.9 Бк/кг. Таким образом, в настоящее время тритий и ^{90}Sr в стоках технологической площадки не представляют опасности для населения. Несмотря на концентрирование изотопов Рц из крупнообъемных проб воды по 100 дм³, нам не удалось обнаружить их: в поверхностных стоках технологической площадки активности $^{238,239}\text{Pu}$ и ^{238}Pu были ниже 10⁻⁶ Бк/дм³. Это согласуется с выводом об устойчивой форме нахождения изотопов Рц и их низкой водоподвижности в почвах технологической площадки, полученным на основе изучения проб почв.

Активность трития в поверхностных стоках технологической площадки распределена неравномерно, его максимальные активности в основном наблюдаются в стоках, выходящих из-под юго-западного и северо-западного склонов насыпи. Ниже по течению активность трития в стоках быстро снижается практически до фонового уровня, по-видимому, из-за разбавления: если в 2008 г. в стоке у насыпи была установлена активность 27 Бк/дм³, то в ~50 м ниже по склону у края технологической площадки активность трития снизилась до 6.0–12.0 Бк/дм³. За все время изучения минимальная активность трития в 4 Бк/дм³ была установлена в 2012 г. в ручейке около северо-западной оконечности насыпи.

В 2008, 2012, 2018, 2019, 2020 гг. максимальная активность трития в стоках из-под насыпи составила (Бк/дм³): 27, 18, 12, 11.9, 6.4 соответственно, т.е. видим неуклонное снижение активности трития. В

период с 2002 до 2008 г. произошло более резкое снижение максимального значения активности трития в стоках технологической площадки. В целом с 2002 до 2020 г. максимальная активность трития в стоках из-под насыпи снизилась почти в 35 раз.

Несмотря на разную выборку проб в разные годы, тенденция снижения активности трития проявилась и в этом усредненном показателе. Средняя активность трития в водных пробах технологической площадки в 2008, 2012, 2018, 2019, 2020 гг. составила (Бк/дм³): 10.7 (5 проб), 8.6 (7 проб), 9.2 (2 пробы), 6.1 (13 проб), 6.3 (5 проб) соответственно. Таким образом, в настоящее время активность трития в поверхностных стоках технологической площадки снизилась практически до местного фонового уровня, оцениваемого в 5.8–6.7 Бк/дм³.

В поверхностных условиях тритий находится преимущественно в форме тритиевой воды $^1\text{H}^3\text{HO}$ ($^3\text{H}_2\text{O}$) [37], что обеспечивает его высокую подвижность по сравнению с остальными техногенными радионуклидами. Следует полагать, что в силу этого свойства водный перенос трития за прошедшие годы мог идти с высокой интенсивностью и беспрепятственно, что, по-видимому, за годы, прошедшие после взрыва, уже привело к убыли трития в источнике – в грунтах и почвах, погребенных под насыпью, следовательно, к уменьшению его содержания в стоках из-под насыпи. Помимо этого, активность трития постоянно снижалась в результате естественного радиоактивного распада, поскольку у него довольно короткий период полураспада $T_{1/2}$ – 12.3 года (почти в три раза короче, чем у ^{90}Sr , ^{137}Cs). По расчетам, активность трития, появившегося в результате взрыва «Кристалл», из-за распада уже к 1987 г. уменьшилась вдвое, в 2008–2009 гг. осталось около 15%, а к настоящему времени – всего около 7.5% от первоначальной активности трития.

Нами в 2012–2020 гг. в стоках из-под насыпи было выявлено гораздо более низкое содержание ^{90}Sr , изменяющееся в пределах от 0.004 до 0.4 Бк/дм³, что в 12 и более раз ниже уровня вмешательства, принятого для питьевой воды (4.9 Бк/кг) (рис. 5). Активность ^{90}Sr , равная 0.4 Бк/дм³, была определена в 2018 г. в стоке из-под юго-западного склона насыпи, а в 2020 г. здесь же измерена близкая активность в 0.35 Бк/дм³, хотя в 2019 г. активность составила всего 0.004 Бк/дм³ (ниже в 100 раз) (рис. 5). Как уже отмечали, ни один радионуклид, в

т.ч. радиостронций, не может сравниться с тритием по способности мигрировать в поверхностных условиях: следует предполагать, что механизм и формы водного переноса ^{90}Sr более сложные и зависят от множества факторов, и, как следствие, его концентрации в водных стоках изменяются в более широком диапазоне в разное время отбора.

Влияние поверхностных стоков технологической площадки объекта «Кристалл» на местную речную сеть

В 2019 г. при средней активности трития 6.1 ± 0.9 Бк/дм³ в поверхностных стоках технологической площадки активность трития в р. Улахан-Бысыттах рядом с объектом «Кристалл» составила 5.9 ± 0.8 Бк/дм³ при его одинаковой активности выше и ниже по течению (около устья) в 5.2 ± 0.6 Бк/дм³ (рис. 6). Следует отметить, за годы изучения не было существенного различия в активности трития в низовье и верховье р. Улахан-Бысыттах, она была практически одинакова (рис. 4). В 2018 г. в р. Улахан-Бысыттах рядом с объектом «Кристалл» активность ^{90}Sr составила 0.3 Бк/дм³ под местным влиянием стоков с технологической площадки, в которых активность ^{90}Sr достигала 0.4 Бк/дм³.

По-нашему мнению, в настоящее время ввиду низкого содержания радионуклидов в поверхностных стоках технологической площадки их влияние на р. Улахан-Бысыттах слабое и локального масштаба.

Распространение радионуклидов в речной воде прилегающей территории

В 2019 г. активность трития в р. Далдын в 500 м выше устья р. Улахан-Бысыттах составила 5.9 ± 0.8 Бк/дм³, а после вливания р. Улахан-Бысыттах на 500 м ниже устья р. Улахан-Бысыттах выросла до 7.5 ± 0.9 Бк/дм³. Но откуда это повышение активности трития? Ведь в низовье р. Улахан-Бысыттах активность трития в 2019 г. составляла всего 5.2 ± 0.6 Бк/дм³. Тем более, р. Далдын – большая река, главный водоток в районе, и, по нашей оценке, ее расход примерно в 15–20 раз превышает расход ее притока – р. Улахан-Бысыттах. Следовательно, должно было происходить разбавление концентраций, и это слабое повышение активности трития

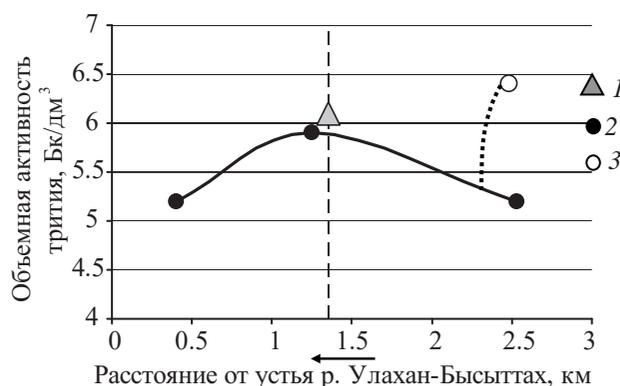


Рис. 6. Средняя объемная активность трития на технологической площадке объекта «Кристалл» (1) и объемная активность трития в р. Улахан-Бысыттах (2) и ее левом притоке в 1.2 км выше по течению от объекта «Кристалл» (3) в 2019 г. (Бк/дм³). Штриховой линией показано местоположение объекта «Кристалл», разделяющее реку на ее условные верхнее и нижнее течения. Стрелкой показано направление течения р. Улахан-Бысыттах.

нельзя объяснить вливанием поверхностного стока р. Улахан-Бысыттах.

По нашему мнению, тритий в р. Далдын поступает, по-видимому, не только с поверхностным стоком р. Улахан-Бысыттах, но еще и с подземными стоками из зоны взрыва. С предположением о подземном распространении трития из зоны взрыва (с последующим поступлением в местные водотоки) согласуется активность трития в 6.4 ± 0.7 Бк/дм³, обнаруженная в безымянном мелком ручье – притоке р. Улахан-Бысыттах в 1.2 км выше по течению от объекта «Кристалл»: она превышает среднюю активность трития в стоках технологической площадки (6.1 Бк/дм³) и в р. Улахан-Бысыттах около своего устья (5.2 Бк/дм³) (рис. 6).

В том же 2019 г. в р. Далдын в 10 км ниже устья Улахан-Бысыттах нами была определена активность трития 8.2 Бк/дм³, а в руч. Полярный – левом притоке р. Далдын – 7.1 Бк/дм³, что превышает активности трития в р. Улахан-Бысыттах и его безымянном притоке. Эти пики активности трития, по-нашему мнению, указывают на наличие подземных путей распространения трития, приводящие к подобным положительным вариациям его активности в р. Далдын около устья р. Улахан-Бысыттах и ниже по течению.

Местная фоновая точка нами выбрана в верховье р. Далдын примерно в 9 км выше по течению от промзоны г. Удачного и самого города, а также и от объекта «Кристалл», в 500 м выше устья пра-

вого притока – р. Сытыкан. Такое местоположение фоновой точки исключает возможное влияние поверхностных техногенных стоков г. Удачный и объекта «Кристалл» (рис. 2). Лабораторные анализы подтвердили удачный выбор фоновой точки – местная речная вода отличается особой химической чистотой [36]. Вместе с тем местная фоновая активность трития в 2019 г. составила 6.7 Бк/дм^3 , в другие годы изменялась в пределах от 5.8 до 6.7 Бк/дм^3 , т.е. она оказалась одного порядка, как и в р. Улахан-Бысытта, находящейся под влиянием поверхностных стоков технологической площадки объекта «Кристалл». Местная фоновая активность трития в речной воде примерно в 3 раза превышает региональный фоновый уровень трития в речной воде и атмосферных осадках, оцениваемые в 2020–2021 г. на уровне 1.71 – 1.89 и 1.81 – 2.15 Бк/дм^3 соответственно [33, 38] (рис. 4).

Местная фоновая активность ^{90}Sr в р. Далдын в 2020 г. составила 0.12 Бк/дм^3 , что в 3 раза ниже активности ^{90}Sr в стоках технологической площадки, равной 0.35 Бк/дм^3 , но в 34 раза выше регионального фонового уровня, равного 0.0035 Бк/дм^3 [33, 38]. В 2018 г. вне зоны влияния поверхностных стоков технологической площадки, а именно в нижнем течении р. Сытыкан определена активность ^{90}Sr в 0.2 Бк/дм^3 , превышающая региональный фоновый уровень в 57 раз. Активность ^{90}Sr в речной воде района изучения колеблется в широком диапазоне значений и часто многократно превышает активность ^{90}Sr в фоновых реках и других реках Якутии, удаленных от района ПЯВ «Кристалл» (рис. 5). По-нашему мнению, повышенная активность ^{90}Sr в местной речной воде обусловлена влиянием объекта «Кристалл», но при этом влияние поверхностных стоков технологической площадки имеет локальный характер, т.е. распространение ^{90}Sr в местной речной воде обусловлено другими процессами.

Различие местного и регионального фонового уровней радионуклидов в речной воде

За региональный фоновый уровень трития и ^{90}Sr в речной воде нами принята средняя активность трития на трех мониторинговых гидропостах: в дельте р. Лена (г/п Хабарова), реках Индигирка, Колыма, и средняя активность ^{90}Sr на пяти мониторинговых гидропостах: в дельте р. Лена (г/п Хабарова),

реках Оленек, Яна, Индигирка, Колыма. За региональный фоновый уровень трития в атмосферных осадках принята средняя объемная активность трития в атмосферных осадках по данным четырех метеостанций (Верхоянск, Оленек, Тикси, Якутск) [26–33, 38–43] (рис. 4). Аналитические работы этих мониторинговых исследований проводили в лаборатории НПО «Тайфун» ФС по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды РФ с высокой достоверностью.

Активности трития в реках Колыма, Индигирка, в дельте р. Лена близки между собой и, например, в 2000 г. составили (Бк/дм^3) 2.6 , 3.2 и 2.9 , в 2014 г. – 2.0 , 2.3 и 2.2 соответственно [26, 30]. В р. Марха в 400 км к юго-востоку от объекта «Кристалл» и р. Вилюй активность трития также соответствует региональному фоновому уровню, в 2016 г. она была даже немного ниже регионального фонового уровня (рис. 4) [34].

В зоне сплошной многолетней мерзлоты питание вышеназванных северных рек Якутии, включая р. Далдын с притоками, главным образом обеспечивается за счет талых вод и атмосферных осадков, доля грунтовых и подземных вод в их питании очень мала. Следовательно, активность трития в фоновой речной воде формируется в основном за счет трития, выпадающего с атмосферными осадками, поскольку тритий в талых водах в целом все тот же атмосферный тритий, выпавший со снегом и накопленный за зиму в снежном покрове (рис. 7). Близость значений активности трития в атмосферных осадках и фоновой речной воде, а также наличие положительной корреляционной связи между этими показателями с коэффициентом 0.64 подтверждает заключение, что активность трития в фоновой речной воде Севера Якутии формируется главным образом за счет атмосферного трития (рис. 7).

Фоновое содержание трития в атмосферных осадках на территории России по данным 2011 г. оценивалось в диапазоне 1.44 – 3.0 Бк/дм^3 [44]. С данными оценками согласуются мониторинговые данные по метеостанциям Верхоянск, Оленек, Тикси, Якутск: средняя активность трития в атмосферных осадках в 2011 г. составила 3.02 Бк/дм^3 , со временем она постепенно снизилась до 1.81 Бк/дм^3 в 2020 г. (рис. 7) [26–33, 38–43]. Между тем, по данным Степанова В.Е. и соавторов, в эти годы ак-

тивность трития в атмосферных осадках г. Якутска изменялась от 1.81 до 18.8 Бк/дм³ при среднем значении 9.7 Бк/дм³ [13], что существенно превышает данные мониторинга. Возможно, широкий разброс значений обусловлен весьма коротким временем замера – всего в течение 180 с в 10 подходов для каждой пробы: если бы авторы привели данные воспроизводимости, это улучшило бы понимание их результатов [13]. Вместе с тем, невозможно согласиться с выводом авторов о космогенном происхождении трития с активностью до 18.8 Бк/дм³ в атмосферных осадках [13].

Доля природного космогенного трития в атмосферных осадках очень мала: до ядерных испытаний его естественное содержание в дождевой воде колебалось от 0.5 до 4 ТЕ, или 0.06–0.48 Бк/дм³ при ТЕ 0.12 Бк/дм³ [45] (и не может достигать 18.8 Бк/дм³). В настоящее время основную часть трития, циркулирующего в атмосфере–гидросфере, составляют остатки трития, поступившего в период ядерных испытаний и крупных аварий на АЭС, а также определенная доля трития постоянно поступает со сбросами и выбросами штатно работающих объектов атомной промышленности [45]. При отсутствии новых аварийных поступлений содержание трития в атмосфере–гидросфере со временем должно снижаться из-за распада остаточного трития ядерных испытаний и аварийных поступлений, что мы и видим в динамике изменения мониторинговых данных, приведенных на рис. 7: региональная фоновая активность трития в атмосферных осадках Якутии постепенно, но неуклонно снижалась с 3.3–3.4 Бк/дм³ в 2005–2006 гг. до 1.81–2.15 Бк/дм³ в 2020–2021 гг. Следом также постепенно снижается региональный фоновый уровень трития в речной воде Якутии. Это показывает, что речная вода формируется в основном за счет атмосферных осадков и талых вод (Бк/дм³): в 2006 г. фоновый уровень трития составлял 3.1, в 2012 г. – 2.91, в 2020 г. – уже только 1.89 (рис. 7) [29, 33, 40].

Таким образом, местная фоновая активность трития в речной воде района ПЯВ «Кристалл», равная 5.8–6.7 Бк/дм³, примерно в 3 раза превышает региональный фоновый уровень трития в атмосферных осадках и в речной воде (рис. 4). Следовательно, в ней примерно 1/3 трития обеспечивается за счет поступления с атмосферными осадками, а остальные 2/3 части – локального происхождения, которые

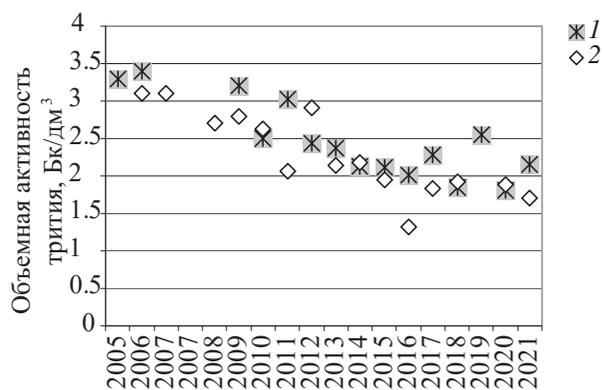


Рис. 7. Региональный фоновый уровень трития (Бк/дм³) в атмосферных осадках (1) и в речной воде (2) Республики Саха (Якутия) за последние 15 лет наблюдений, по данным ежегодных отчетов [26–33, 38–43].

мы связываем с влиянием объекта «Кристалл», поскольку других местных источников трития в районе нет (вдали от промышленных центров атомной промышленности).

Обсудим региональный фоновый уровень ⁹⁰Sr и его распространение в фоновых реках Якутии, потому что это поможет нам понять особенности распределения ⁹⁰Sr в районе объекта ПЯВ «Кристалл». В 2000–2021 гг. региональный фон ⁹⁰Sr колебался в пределах от 0.0031 до 0.005 Бк/дм³ [26–33, 38–43]. Активность ⁹⁰Sr в реках Яна, Колыма, Индигирка практически идентична, и в 2014 г. в среднем она составляла 0.0036, 0.0036, 0.0039 Бк/дм³ [30]. Диапазон активности ⁹⁰Sr в р. Лена шире, чем в вышеперечисленных трех реках, и средняя активность ⁹⁰Sr в 2014 г. составила 0.0044 Бк/дм³. Но от этих фоновых рек сильно отличается р. Оленек – средняя активность ⁹⁰Sr в ней почти в 2 раза выше, в том же 2014 г. она составила 0.0088 Бк/дм³ (в 2012 г. 0.0084, в 2016 г. 0.0133 Бк/дм³) (рис. 5).

По нашему мнению, распределение активности ⁹⁰Sr в фоновых реках Якутии свидетельствуют о том, что его основным источником являются ландшафты, ставшие депонирующей средой глобальных выпадений, откуда ⁹⁰Sr доставляется за счет площадного смыва. Радиостронций не может циркулировать беспрепятственно в системе гидросфера–атмосфера, как тритий, поскольку в первую очередь на него действует испарительный барьер. За период, когда не проводятся ядерные испытания и нет аварийных выбросов, запасы ⁹⁰Sr в атмосфере иссякли и можно считать, что в настоящее время он

с атмосферными осадками не выпадает. Вместе с тем, при глобальных выпадениях во время ядерных испытаний и аварийных поступлений радионуклидов в атмосферу почвенно-растительный покров стал накопителем долгоживущих радионуклидов, в том числе ^{90}Sr , откуда радиостронций смывается постепенно и поступает в водотоки. Реки Яна, Колыма, Индигирка расположены близко друг от друга и в стороне от испытательных полигонов, поэтому мы и наблюдаем в них практически идентичную активность ^{90}Sr . Большая протяженность и обширная площадь питания р. Лены обуславливают, по-видимому, более широкий диапазон активности ^{90}Sr , но ее значения тоже в целом близки к активности ^{90}Sr в реках Яна, Колыма, Индигирка (рис. 5).

А р. Оленек расположена близко к Новоземельскому испытательному полигону. Согласно доминирующим ветрам, бассейн р. Оленек, по нашему предположению, чаще оказывался на пути движения радиоактивных облаков при ядерных испытаниях на полигоне, и плотность выпадений в пределах бассейна р. Оленек, по-видимому, был существенно выше; следовательно, площадной смыв ^{90}Sr с ландшафтов и формируемая им активность в р. Оленек выше, чем в вышеназванных реках. По нашему мнению, р. Оленек необходимо было исключить из расчетов средней фоновой активности ^{90}Sr в речной воде Якутии (из расчетов регионального фонового уровня).

Дополнительно нами рассмотрены активность ^{90}Sr в р. Вилюй и его притоке р. Марха. В р. Вилюй выше устья р. Марха активность ^{90}Sr в 2012 г. составила 0.005, в 2016 г. – 0.0039 Бк/дм³, что в целом соответствует региональному фоновому уровню [34]. В р. Марха ниже устья р. Далдын активность ^{90}Sr в 2012 г. была немного выше регионального фонового уровня и составила 0.0064 Бк/дм³, что, по мнению авторов, обусловлено влиянием стоков из зон взрывов «Кристалл» и «Кратон-3», расположенных в бассейне р. Марха и его притока р. Далдын выше по течению от места исследований [34].

Основные пути распространения радионуклидов в речной воде района ПЯВ «Кристалл»

Каким образом формируется активность трития и ^{90}Sr в местных водотоках, превышающая регио-

нальный фоновый уровень в речной воде? Каковы основные пути их распространения?

Вначале рассмотрим тритий, отличающийся безбарьерной способностью к водной миграции. В первую очередь можно предположить, что источником трития до сих пор являются местные ландшафты, аккумулировавшие его по пути движения радиоактивного облака в день взрыва. Известно, что радиоактивное облако шириной 400 м, оконтуренное по изолинии МЭД 0.5 Р/ч (по состоянию через 24 ч после взрыва), двигалось вначале по азимуту 70°, затем развернулось на север, и оно было прослежено на расстоянии до 12 км [1, 24]. Следовательно, главной депонирующей средой выпадений могли стать таежные ландшафты по левому борту р. Улахан-Бысыттах – вверх по реке от объекта «Кристалл». Но, согласно результатам наших исследований, для верховья р. Улахан-Бысыттах нехарактерно существенное повышение активности трития, установлено локальное повышение активности трития в безымянном мелком ручье в 1.2 км выше по течению от объекта «Кристалл» (рис. 6). В настоящее время тритий в местных водотоках распределен с небольшими вариациями, но в целом довольно равномерно, независимо от положения точки отбора относительно технологической площадки объекта «Кристалл» и предполагаемого пути следования радиоактивного облака (рис. 4). Значит, в настоящее время нет значимого сноса трития с таежных ландшафтов бассейна р. Улахан-Бысыттах. Известно, что из радиоактивного облака сперва выпадают тяжелые и крупные частицы [1], а легкому тритию в виде паров $^1\text{H}^3\text{HO}$, по нашему мнению, свойственна дальняя миграция и рассеяние в атмосфере. Выпадения трития, по-видимому, были весьма незначительными, и к настоящему времени они практически исчезли вследствие радиоактивного распада и интенсивного смыва трития с поверхности ландшафтов за прошедший период со времени взрыва.

Что касается ^{90}Sr , его водный смыв с местных ландшафтов в речную систему, по-нашему мнению, продолжается, и он может быть существенным даже в настоящее время по аналогии с бассейном р. Оленек. К сожалению, ограниченный объем дан-

ных нам пока не дает возможности оценить вклад площадного смыва ^{90}Sr с местных ландшафтов, особенно в пределах бассейна р. Улахан-Бысытта, в общую активность ^{90}Sr в местной речной воде.

Между тем, в геологической среде района развита сложная система тектонических разломов (рис. 2), есть талики под крупными водотоками, как р. Далдын (данные Климовского и Готовцева, 1994 г.). С применением зондирования методом электротомографии выявлено, что в окрестностях объекта «Кристалл» многолетняя мерзлота претерпела локальную деградацию [11]. Для геологической среды района характерна сложная система подземных водоносных горизонтов, насыщенная субнапорными межмерзлотными водами и напорными криопэгами и подмерзлотными подземными рассолами [46].

Как отмечали выше, вариации активности трития в ручье-притоке р. Улахан-Бысытта, также в р. Далдын около устья р. Улахан-Бысытта можно объяснить влиянием подземных стоков из зоны взрыва. Активность трития в 6.7 Бк/дм^3 на местной фоновой точке в $\sim 9 \text{ км}$ выше по течению от объекта «Кристалл», сравнимую со средней активностью трития (6.1 Бк/дм^3) в стоках технологической площадки, можно объяснить только распространением трития с подземными водами и последующим поступлением в поверхностный водоток. В подземных рассолах, поступающих в карьер (и в рудник) кимберлитовой трубки «Удачная», расположенный в 4 км от объекта «Кристалл», впервые был выявлен тритий в количестве 61 и 41.8 Бк/дм^3 в 2002 г. двумя независимыми московскими лабораториями [2, 12] (рис. 8). В подземных рассолах карьера и гидрогеологических скважинах рядом с карьером в 2002 г. также был обнаружен ^{90}Sr с активностью $1.6\text{--}18.8$ и $5.7\text{--}8.5 \text{ Бк/дм}^3$ [2]. Этот факт подкрепляет нашу точку зрения о подземном пути распространения радионуклидов в местной геологической среде. В подземных рассолах, поступающих в карьер и рудник, нами также были выявлены эти радионуклиды: активность трития в 2008 г. составила 146 и 117 , в 2018 г. – $9.9\text{--}13.4$, в 2019 г. – $3.6\text{--}8.2 \text{ Бк/дм}^3$; активность ^{90}Sr в 2008 г. составила $0.14\text{--}1.47$, в 2012 г. – $0.37\text{--}3.9$, в 2018 г. – $0.1\text{--}0.2 \text{ Бк/дм}^3$ (рис. 8) (вопрос о содержании радионуклидов в подземных рассолах района нами более подробно будет обсуждаться в отдельной статье). Как видим, по сравнению с 2002–2008 гг. в настоящее время активность трития

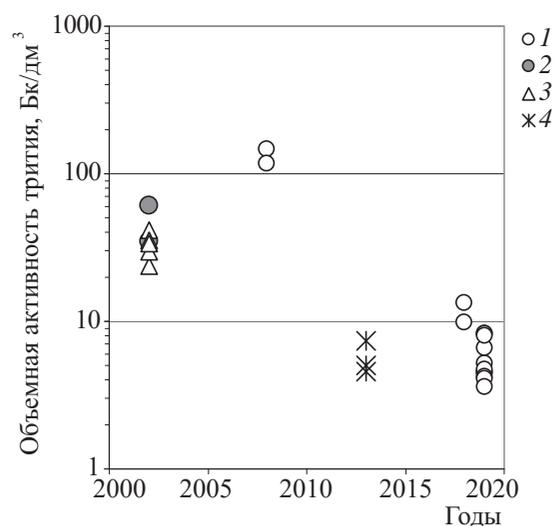


Рис. 8. Объемная активность трития в подземных рассолах, поступающих в карьер и рудник кимберлитовой трубки «Удачная» в разные годы, Бк/дм^3 . Условные знаки: 1 – наши данные, 2 – данные Касаткина В.А. [12], 3 – данные Голубова Б.Н. [2], 4 – данные Степанова В.Е. [13].

в подземных рассолах, поступающих в рудник трубки «Удачная», значительно уменьшилась: по-видимому, интенсивность распространения трития из зоны взрыва по естественным водопроницаемым структурам в геологической среде со временем ослабевает. По нашему мнению, это может быть из-за его естественного радиоактивного распада. Наши данные 2012 и 2018 гг. согласуются с опубликованными данными 2013 г. [13]. В подземных рассолах также видна тенденция снижения активности ^{90}Sr , но, по-видимому, более медленного, чем у трития.

Подземные рассолы, содержащие радионуклиды в той или иной мере, постоянно откачивали из карьера (и рудника) с последующим размещением путем закачки через нагнетательные скважины в межмерзлотные пласты на специально отведенных трех водораздельных участках (рис. 2). Вблизи участка закачки Октябрьский: в двух искусственных водоемах в 2012 г. и в нижнем течении р. Сытыкан в 2018 г. нами обнаружена активность трития, равная 10 , 15 и 9.6 Бк/дм^3 соответственно, что превышало среднюю активность трития в поверхностных стоках технологической площадки, равную 8.6 в 2012 г. и 6.9 Бк/дм^3 в 2018 г. Активность радиостронция в обоих водоемах в 2012 г. составила по 0.02 Бк/дм^3 , а в р. Сытыкан в 2018 г. – 0.2 Бк/дм^3 . Известно, что высокоминерализованные подземные рассолы, закачанные в многолетнемерзлые породы, образуют

линзы растущих таликов, «разъедая» лед во вмещающих мерзлых породах [47]. По нашему мнению, развитие этих техногенных таликов способствует распространению не только самих захороненных рассолов, но и радионуклидов, содержащихся в них. По-видимому, повышенные активности трития и ^{90}Sr в водоемах и в р. Сытыкан (рис. 2) обусловлены вероятнее всего поступлением радионуклидов из подземных рассолов, захороненных на участке Октябрьский, нежели их переносом из зоны взрыва, расположенной в ~10 км от точек отбора проб. Постепенное медленное просачивание трития и ^{90}Sr с подземными водами (рассолами), в т.ч. с захороненными в межмерзлотные пласты рассолами, может обеспечивать присутствие радионуклидов в местных водотоках, формируя их общий уровень в местной речной воде, превышающий региональный фоновый уровень.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Грунты и почвы на эпицентре взрыва «Кристалл», погребенные под глыбово-щебнистой насыпью, остаются потенциальными источниками для водной миграции радионуклидов. Механизированная очистка растительного покрова вокруг насыпи в 2006 г. нарушила почвенный покров, что усилило не только деградацию многолетней мерзлоты, но и, по-видимому, эрозию почв и водную миграцию радионуклидов: в верхнем слое почв по данным 2019 г. содержание ^{137}Cs стало меньше 2 Бк/кг, а содержание ^{90}Sr составило от 2.5 до 5.3 Бк/кг. На основании того, что в верхнем слое почв содержание $^{239,240}\text{Pu}$ практически не изменилось за период с 2012 по 2019 г. и в 2019 г. составило 0.3–25.4 Бк/кг и что изотопы $^{239,240}\text{Pu}$ в поверхностных стоках технологической площадки не обнаружены ($<10^{-6}$ Бк/дм³), нами сделан вывод об устойчивой форме нахождения $^{239,240}\text{Pu}$ в грунтах и почвах и их низкой водопроницаемости.

В поверхностных стоках технологической площадки активность трития со временем неуклонно уменьшается, в них в настоящее время содержание радионуклидов низкое: ^3H не более 12, ^{90}Sr не более 0.4 Бк/дм³, а изотопы $^{239,240}\text{Pu}$ не обнаружены ($<10^{-6}$ Бк/дм³). На основании этого сделан вывод об их слабом и локальном влиянии на реки Улахан-

Бысытгах и Далдын. Данные изучения местной речной воды подтвердили этот вывод.

Местный фоновый уровень ^3H в речной воде в 3 раза превышает региональный фоновый уровень. До 1/3 трития в местной речной воде обусловлено поступлением трития из атмосферных осадков, а источником остального трития, распространяющегося в настоящее время в основном подземным путем, является объект «Кристалл».

Местный фоновый уровень ^{90}Sr в речной воде до 34 раз превышает региональный фоновый уровень. Содержание ^{90}Sr в местной речной воде распределено неравномерно, оно обусловлено смывом радионуклида с поверхности местных ландшафтов и поступлением с подземными рассолами. Обнаружение трития и ^{90}Sr в подземных рассолах, поступающих в карьер и рудник кимберлитовой трубки «Удачная», подкрепляет вывод о подземном пути распространения радионуклидов. Закачка дренажных рассолов в межмерзлотные пласты на водораздельных участках могла способствовать их более широкому распространению.

Необходимо подчеркнуть, что в настоящее время все измеренные в поверхностной воде активности трития в 280–1900, ^{90}Sr – в 12–1200 раз ниже уровня вмешательства для питьевой воды и не представляют опасности для населения и работников горнодобывающих компаний. Вариации активности радионуклидов в местной речной воде представляют интерес только в научном плане для анализа геоэкологической обстановки в районе объекта «Кристалл».

Вместе с тем, нужно подчеркнуть, что почвенно-растительный материал, собранный при очистке в 2006 г. и складированный за пределами технологической площадки, в полной мере еще не изучен и радиоэкологические последствия подобного складирования требуют отдельной оценки.

ВКЛАД АВТОРОВ

Постановка задачи, организация исследований, полевые работы, литературный обзор, написание статьи, подготовка рисунков, выводы – Артамонова С.Ю., проведение аналитических работ, участие в написании раздела «Методы и материалы», обсуждение статьи – Бондарева Л.Г., Мельгунов М.С., Симонова Г.В.

БЛАГОДАРНОСТИ

Аналитические работы проведены в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН при ИГМ СО РАН (г. Новосибирск), в ТомЦКП СО РАН (г. Томск), АЦ СФУ (г. Красноярск).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН (№122041400237-8, №122041400193-7) и при поддержке гранта РФФИ № 18-45-140020 «Особенности ядерного техногенеза на примере объекта мирного подземного ядерного взрыва «Кристалл»» (рук. Артамонова С.Ю.), по государственному заказу № 43 (76-08), 23 (105-12), Ф.2019.473808 в рамках программы «Обеспечение экологической безопасности, рационального природопользования и развитие лесного хозяйства РС (Я)» на 2008-2012 гг., 2018 – 2022 гг.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мирные ядерные взрывы: обеспечение общей и радиационной безопасности при их проведении / кол. авторов под рук. проф. В.А. Логачева. М.: ИздАТ, 2001. 512 с.
2. Голубов Б.Н., Сапожников Ю.А., Горальчук А.В. // Радиационная безопасность Республики Саха (Якутия): Матер. II Республиканской научно-практической конф. Якутск, 2004 г. Якутск: Изд-во СО РАН, 2004. С. 182–192. <https://disk.yandex.ru/i/gVqGQduEF081cw>, дата обращения 14.01.2023)
3. Бурцев И.С., Колодезникова Е.Н. Радиационная обстановка в алмазонасных районах Якутии. Якутск: ЯНЦ СО РАН, 1997. 52 с. (<https://yadi.sk/i/Kmp2f2-scGdTLw>, дата обращения 14.01.2023)
4. Рамзаев В.П., Голиков В.Ю., Мишин А.С., Травникова И.Г., Кадука М.В., Кравцова О.С., Брук Г.Я., Кайдановский Г.Н., Басалаева Л.А., Гедеонов А.Д., Булатенков Ю.В., Петровский В.В., Королева Т.М., Странд П., Браун Дж. // Радиационная безопасность Республики Саха (Якутия): Матер. II Республиканской научно-практической конф. Якутск, 2004 г. Якутск: Изд-во СО РАН, 2004. С. 123–133.
5. Чевычелов А.П., Собакин П.И., Молчанова И.В. // Почвоведение. 2006. № 12. С. 1512–1519.
6. Gedeonov A.D., Petrov E.R., Kuleshova I.N., Savopulo M.L., Shkroev V.Yu., Alexeev V.G., Arkhipov V.I., Burtsev I.S. // J. Environ. Rad. 2002. Vol. 60, N 1–2. P. 221–234.
7. Рамзаев В.П., Травникова И.Г., Басалаева Л.Н., Брук Г.Я., Голиков В.Ю., Мишин А.С., Браун Дж.Е., Странд П. // Радиационная гигиена. 2008. Т. 1, № 2. С. 14–19.
8. Артамонова С.Ю., Бондарева Л.Г., Антонов Е.Ю., Кожевников Н.О. // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2012. № 2. С. 143–158.
9. Артамонова С.Ю., Шейн А.Н., Потапов В.В., Кожевников Н.О., Новикова П.Н., Ушницкий В.Е. // Изв. Томского политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2020. Т. 331, № 12. С. 158–172.
10. Потапов В.В., Антонов Е.Ю., Шейн А.Н., Артамонова С.Ю., Кожевников Н.О. // ИНТЕРЭКСПО ГЕО-Сибирь. Недропользование. Горное дело. Направления и технологии поиска, разведки и разработки месторождений полезных ископаемых. Экономика. Геоэкология: Матер. XVI Междунар. конф. Новосибирск, 20–24 апреля 2020 г. Новосибирск: Изд-во ИНГГ СО РАН, 2020. С. 556–564.
11. Artamonova S., Shein A., Potapov V., Kozhevnikov N., Ushnitsky V. // Energies. 2022. Vol. 15, N 1. Article 301.
12. Касаткин В.В., Ильичев В.А., Мясников К.В., Клишин В.И., Мамонов Б.П. // Радиационная безопасность Республики Саха (Якутия): Матер. II Республиканской научно-практической конф. Якутск, 2004 г. Якутск: Изд-во СО РАН, 2004. С. 82–100.
13. Степанов В.Е., Игнатьева Г.А., Осипов В.Ю., Далбаева Е.А. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 3. С. 285–288.
14. Артамонова С.Ю. // Астраханский вестник экологического образования. 2019. № 4 (52). С. 4–13.
15. Бондарева Л.Г., Помозова Н.В. // Журн. Сиб. федер. ун-та. Сер.: Химия. 2009. Т. 2, № 1. С. 56–60.
16. Bondareva L., Schultz M.K. // Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 2015. Vol. 22, N 22. P. 18127–18136.
17. МИ – Методика измерений удельной активности стронция-90 (^{90}Sr) в пробах почв, грунтов, донных отложений и горных пород бета-радиометрическим методом с радиохимической подготовкой. Номер в Федеральном реестре ФР.1.40.2013.15383, Свидетельство об аттестации 40181.3Г175/01.00294-2010.
18. МИ – Методика измерений объемной активности стронция-90 (^{90}Sr) в пробах природных вод

- (пресных и минерализованных) бета-радиометрическим методом с радиохимической подготовкой. Номер в Федеральном реестре ФР.1.40.2014.18554, Свидетельство № 40074.4Ж212/01.00294-2010 от 30 июня 2014 г.
19. МИ – Методика измерений объемной активности изотопов плутония (^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$) в пробах природных вод альфа-спектрометрическим методом с радиохимической подготовкой. Номер в Федеральном реестре ФР.1.40.2013.15394, Свидетельство об аттестации 40073.3Г185/01.00294-2010.
 20. МИ – Методика измерений удельной активности изотопов плутония (^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$) в пробах почв, грунтов, донных отложений и горных пород альфа-спектрометрическим методом с радиохимической подготовкой. Номер в Федеральном реестре ФР.1.40.2013.15395, Свидетельство об аттестации 40181.3Г186/01.00294-2010.
 21. *Melgunov M.S., Gavshin V.M., Sukhorukov F.V., Kalugin I.A., Bobrov V.A.* // Chem. Sustain. Develop. 2003. Vol. 11, N 6. P. 859–870.
 22. *Афанасьев В.В., Мордосов И.И., Степанов В.Е., Колодезников В.Е.* // Радиационная безопасность Республики Саха (Якутия): Матер. II Республиканской научно-практической конф. Якутск, 2004 г. Якутск: Изд-во СО РАН, 2004. С. 223–231.
 23. *Собакин П.И., Чевычелов А.П., Ушницкий В.Е.* // Радиационная биология. Радиоэкология. 2004. Т. 44, № 3. С. 283–288.
 24. *Киселев В.В., Бурцев И.С.* Ликвидация последствий аварийных подземных ядерных взрывов в зоне многолетней мерзлоты. Якутск: Изд-во ЯНУ СО РАН, 1999. 148 с. <https://disk.yandex.ru/i/J0PHqSdWs0woag>, дата обращения 14.01.2023
 25. *Мясников К.В., Касаткин В.В., Ильичев В.А., Ахунов В.Д.* // Труды Междунар. конф. «Радиоактивность при ядерных взрывах и авариях». М., 24–26 апреля 2000 г. СПб.: Гидрометеоздат, 2000. С. 35.
 26. Государственный доклад о состоянии и охране окружающей среды Республики Саха (Якутия) в 2000 году. Якутск, 2001. 104 с. (https://disk.yandex.ru/d/Ik_Hr38ksgWZHQ, дата обращения 15.01.2023)
 27. Государственный доклад о состоянии и охране окружающей среды Республики Саха (Якутия) в 2002 году. Якутск, 2003. 43 с. (https://disk.yandex.ru/d/Ik_Hr38ksgWZHQ, дата обращения 15.01.2023)
 28. Государственный доклад о состоянии и охране окружающей среды Республики Саха (Якутия) в 2008 году Якутск, 2009. 254 с. (https://disk.yandex.ru/d/Ik_Hr38ksgWZHQ, дата обращения 14.01.2023)
 29. Государственный доклад о состоянии и охране окружающей среды Республики Саха (Якутия) в 2012 году. Якутск, 2013. 301 с. (<https://minpriroda.sakha.gov.ru/doklady-o-sostojanii-okruzhajuschej-sredy>, дата обращения 14.01.2023)
 30. Государственный доклад о состоянии и охране окружающей среды Республики Саха (Якутия) в 2014 году. Якутск, 2015. 444 с. (<https://minpriroda.sakha.gov.ru/doklady-o-sostojanii-okruzhajuschej-sredy>, дата обращения 14.01.2023)
 31. Государственный доклад о состоянии и охране окружающей среды Республики Саха (Якутия) в 2016 году. Якутск, 2017. 631 с. (<https://minpriroda.sakha.gov.ru/doklady-o-sostojanii-okruzhajuschej-sredy>, дата обращения 14.01.2023)
 32. Государственный доклад о состоянии и охране окружающей среды Республики Саха (Якутия) в 2018 году. Якутск, 2019. 669 с. (<https://minpriroda.sakha.gov.ru/doklady-o-sostojanii-okruzhajuschej-sredy>, дата обращения 14.01.2023)
 33. Государственный доклад о состоянии и охране окружающей среды Республики Саха (Якутия) в 2020 году. Якутск, 2021. 677 с. (<https://minpriroda.sakha.gov.ru/doklady-o-sostojanii-okruzhajuschej-sredy>, дата обращения 14.01.2023)
 34. Радиационная обстановка на территории России и сопредельных государств в 2016 г.: ежегодник ФГБУ НПО «Тайфун». Обнинск, 2017. 398 с. (https://www.rpatyphoon.ru/upload/medialibrary/130/ezhegodnik_ro_2016.pdf, дата обращения 14.01.2023)
 35. *Лобанов В.В., Мищенко Ю.В., Целлер Е.В.* // Радиационная безопасность Республики Саха (Якутия): Матер. II Республиканской научно-практической конф. Якутск, 2004 г. Якутск: Изд-во СО РАН, 2004. С. 100–107.
 36. *Артамонова С.Ю., Ушницкий В.Е., Троицкий Д.Ю., Шуваева О.В., Полякова Е.В.* // ИНТЕРЭКСПО ГЕО-Сибирь. Недропользование. Горное дело. Направления и технологии поиска, разведки и разработки месторождений полезных ископаемых. Экономика. Геоэкология: Матер. XVI Междунар. конф. Новосибирск, 20–24 апреля 2020 г. Новосибирск: Изд-во ИНГГ СО РАН, 2020. С. 298–310. (<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44165954>, дата обращения 14.01.2023)
 37. *Рихванов Л.П.* Радиоактивные элементы в окружающей среде и проблемы радиоэкологии: учебное пособие. Томск: СГТУ, 2009. 430 с.
 38. Государственный доклад о состоянии и охране окружающей среды Республики Саха (Якутия) в 2021 году. Якутск, 2022. 776 с. (<https://minpriroda.sakha.gov.ru/doklady-o-sostojanii-okruzhajuschej-sredy>, дата обращения 14.01.2023)

39. Государственный доклад о состоянии и охране окружающей среды Республики Саха (Якутия) в 2005 году. Якутск, 2006. 164 с. (https://disk.yandex.ru/d/Ik_Hr38ksgWZHQ, дата обращения 15.01.2023)
40. Государственный доклад о состоянии и охране окружающей среды Республики Саха (Якутия) в 2006 году. Якутск, 2007. 358 с. (https://disk.yandex.ru/d/Ik_Hr38ksgWZHQ, дата обращения 15.01.2023)
41. Государственный доклад о состоянии и охране окружающей среды Республики Саха (Якутия) в 2007 году. Якутск, 2008. 209 с. (https://disk.yandex.ru/d/Ik_Hr38ksgWZHQ, дата обращения 15.01.2023)
42. Государственный доклад о состоянии и охране окружающей среды Республики Саха (Якутия) в 2013 году. Якутск, 2014. 329 с. (<https://minpriroda.sakha.gov.ru/doklady-o-sostojanii-okruzhajuschej-sredy>, дата обращения 14.01.2023)
43. Государственный доклад о состоянии и охране окружающей среды Республики Саха (Якутия) в 2019 году. Якутск, 2020. 678 с. (<https://minpriroda.sakha.gov.ru/doklady-o-sostojanii-okruzhajuschej-sredy>, дата обращения 14.01.2023)
44. Поляков В.А., Пятницкий Н.В. // Разведка и охрана недр. 2011. № 8. С. 39–44.
45. Ливанцова С.Ю., Снакин В.В. // Жизнь Земли. 2014. Т. 35–36. С. 261–269.
46. Алексеев С.В. Криогидрогеологические системы Якутской алмазоносной провинции. Новосибирск: Гео, 2009. 319 с.
47. Дроздов А.В. Природные и техноприродные резервуары промышленных стоков в криолитозоне (на примере Якутской части Сибирской платформы). Якутск: СВФУ, 2011. 416 с.

Modern Radioecological Situation at the Site of the Peaceful Underground Nuclear Explosion «Crystal» and Radionuclides in the Surface Waters of the Adjacent Territory (Western Yakutia)

S. Yu. Artamonova^{a,*}, L. G. Bondareva^b, M. S. Melgunov^a,
G. V. Simonova^c

^a Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS,
Novosibirsk, 630090 Russia

^b Erissman Federal Scientific Center for Hygiene, Mytishchi, Moscow oblast, 141014 Russia

^c Insitute of Monitoring of Climatic and Ecological Systems SB RAS, Tomsk, 634055 Russia
*e-mail: artam@igm.nsc.ru

Received: March 22, 2023, accepted April 21, 2023, accepted April 28, 2023

The radioecological situation at the site of the peaceful underground nuclear explosion «Crystal» after removal land cover and installation of the artificial cover of rock from nearby quarry above the epicenter is considered. In 2012 the ambient dose equivalent rate of gamma radiation varied from 0.04 to 0.066 $\mu\text{Sv/h}$, in 2019 the content of radionuclides in soils was (Bq/kg): ^{90}Sr 2.5–5.3, $^{239,240}\text{Pu}$ 0.03–25.4, ^{137}Cs <2.0. In 2018–2020 the activity of radionuclides in surface water was (Bq/dm³): in runoff from under the artificial cover ^3H 4–12, ^{90}Sr 0.004–0.4, $^{239,240}\text{Pu}$ <10⁻⁶, in local river water ^3H 4–10.2, ^{90}Sr 0.004–0.3. At present, the impact of surface runoff from the «Crystal» site on the river network is assessed as insignificant. No more than 1/3 of ^3H in the local river water comes with precipitation, and the rest of ^3H comes from the «Crystal» explosion zone, mainly by an underground route. At least 91–96% of ^{90}Sr in the local river water is due to the «Crystal» explosion: part of it comes from the explosion zone by an underground route, part is washed off from the surface of landscapes.

Keywords: surface waters, underground brines, underground nuclear explosion, special radioactive waste, geological environment, radionuclides, tritium, radiostromium, Yakutia