

ISSN 0033-8311

Том 66, Номер 1

Январь — Февраль 2024



РАДИОХИМИЯ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 66, номер 1, 2024

Получение порошка твердого раствора оксидов уран-плутония из аммоний-уранил-плутонилкарбоната в лабораторной СВЧ-установке <i>О. С. Дмитриева, М. Г. Дмитриев, А. Ю. Шадрин, Д. А. Капралов, А. С. Корнилов, А. А. Пылаева, О. Н. Никитин</i>	3
Камнелитая матрица на основе сплава базальта и оксидов металлов. Часть I. Система базальт– M_xO_y ($M = Sr, Ln$) <i>К. В. Мартынов, В. В. Кулемин, Е. П. Красавина, И. А. Румер, Ю. М. Неволин, С. А. Кулюхин</i>	9
Урансодержащие камнелитые матрицы <i>К. В. Мартынов, В. В. Кулемин, Е. П. Красавина, И. А. Румер, Г. В. Костикова, Ю. М. Неволин, С. А. Кулюхин</i>	17
Камнелитая матрица на основе сплава базальта и оксидов металлов. Часть II. Система базальт– ZrO_2 <i>К. В. Мартынов, В. В. Кулемин, Е. П. Красавина, И. А. Румер, Г. В. Костикова, С. А. Кулюхин</i>	24
Сравнение динамических испытаний схемы модифицированного пурекс-процесса с использованием 30- и 45%-ного ТБФ в изопарафинах <i>А. А. Наумов, Н. Д. Голецкий, Е. А. Пузиков, М. В. Мамчич, А. С. Кудинов</i>	29
Фракционирование высокоактивного рафината пурекс-процесса с использованием 40%-ного ТБФ в изопарафине в присутствии высаливателя нитрата магния <i>М. В. Мамчич, А. А. Наумов, Н. Д. Голецкий, Е. А. Пузиков, А. Н. Визный, А. В. Бизин, А. И. Медведева</i>	37
Сорбционная очистка водных и органических сред от ТБФ и кислых продуктов его разложения <i>В. В. Кулемин, Г. В. Костикова, С. А. Кулюхин</i>	42
Сорбционная очистка азотнокислых растворов от трибутилфосфата и гексахлорбутадиена <i>В. В. Кулемин, С. А. Кулюхин</i>	49
Выход ^{137}Cs в газовую фазу при взаимодействии соединений ^{137}Cs с расплавленным свинцом <i>В. В. Кулемин, И. А. Румер, Ю. М. Неволин, Е. П. Красавина, С. А. Кулюхин</i>	54
Влияние облучения на термическую стабильность азотнокислых растворов карбогидразида <i>В. В. Калистратова, А. С. Обьедков, Е. В. Белова</i>	61
Влияние деградации в почве на радиационно-химические превращения нефти <i>Н. К. Гулиева, И. И. Мустафаев, С. Ф. Алиева-Чичек, Ф. А. Чичек</i>	68
Влияние гамма-излучения на состав и физико-химические характеристики олефинов: пострadiационные эффекты <i>Н. Г. Гулиева, Л. Ю. Джаббарова, И. И. Мустафаев, С. Ф. Алиева-Чичек</i>	75
Эффективность твердофазного и жидкофазного методов при введении дейтерия в 4-аминобутановую кислоту <i>В. П. Шевченко, К. В. Шевченко, Л. А. Андреева, И. Ю. Нагаев, Н. Ф. Мясоедов</i>	81
Особенности распределения ^{238}U , ^{232}Th и ^{226}Ra в донных осадках шельфа и континентального склона архипелага Шпицбергена <i>М. М. Доманов</i>	88
Распределение Np , Pu и Am в воде, взвешенном веществе и донных осадках залива Петра Великого <i>Н. В. Кузьменкова, В. Г. Петров, А. К. Рожкова, Э. А. Токарь, К. Ши, С. Н. Калмыков, Х. Хоу</i>	96

CONTENTS

Vol. 66, No. 1, 2024

Preparation of Uranium-Plutonium Oxide Solid Solution Powder from Ammonium Uranyl-Plutonyl Carbonate in a Laboratory Microwave Unit <i>O. S. Dmitrieva, M. G. Dmitrieva, A. Yu. Shadrinb, D. A. Kapralova, A. S. Kornilova, A. A. Pylaeva, and O. N. Nikitina</i>	3
Stone-Cast Matrix Based on an Alloy of Basalt and Metal Oxides. Part I. System Basalt– M_xO_y ($M = Sr, Ln$) <i>K. V. Martynov, V. V. Kulemin, E. P. Krasavina, I. A. Rumer, Yu. M. Nevolin, and S. A. Kulyukhin</i>	9
Uranium-containing Stone-cast Matrices <i>K. V. Martynov, V. V. Kulemin, E. P. Krasavina, I. A. Rumer, G. V. Kostikova, Yu. M. Nevolin, and S. A. Kulyukhin</i>	17
Stone-cast Matrix Based on Alloy of Basalt and Metal Oxides. Part II. Basalt– ZrO_2 System <i>K. V. Martynov, V. V. Kulemin, E. P. Krasavina, I. A. Rumer, G. V. Kostikova, and S. A. Kulyukhin</i>	24
Comparison of Dynamic Tests of the Modified Purex Process Flowsheet Using 30 and 45% TBF in Isoparaffin <i>A. A. Naumov, N. D. Goletskii, E. A. Puzikov, M. V. Mamchich, and A. S. Kudinov</i>	29
Partitioning of the High-level Radioactive Waste from the Purex Process by 40% TBF in isoparaffin using magnesium nitrate as a salting-out agent <i>M. V. Mamchich, A. A. Naumov, N. D. Goletskii, E. A. Puzikov, A. N. Viznyi, A. V. Bizin, and A. I. Medvedeva</i>	37
Sorption Decontamination of Aqueous and Organic Media from TBP and Acidic Products of its Decomposition <i>V. V. Kulemin, G. V. Kostikova, S. A. Kulyukhin</i>	42
Sorption Decontamination of Nitric Acid Solutions from Tributyl Phosphate and Hexachlorobutadiene <i>V. V. Kulemin, S. A. Kulyukhin</i>	49
Release of ^{137}Cs into the Gas Phase during the Interaction of ^{137}Cs Compounds with Molten Lead <i>V. V. Kulemin, I. A. Rumer, Yu. M. Nevolin, E. P. Krasavina, and S. A. Kulyukhin</i>	54
Effect of Irradiation on the Thermal Stability of Nitric Acid Solutions of Carbohydrazide <i>V. V. Kalistratova, A. S. Obedkov, and E. V. Belova</i>	61
Influence of Soil Degradation on Radiation-chemical Transformations of Oil <i>N. G. Guliyeva, I. I. Mustafayev, S. F. Aliyeva-Chichek, and F. A. Chichek</i>	68
Influence of Gamma Radiation on the Composition and physicochemical characteristics of olefins: post-radiation effects <i>N. G. Guliyeva, L. Yu. Jabbarova, I. I. Mustafayev, and S. F. Aliyeva-Chichek</i>	75
The Use of D_2 and Deuterium Water for the Introduction of a Label into 4-aminobutanoic Acid <i>V. P. Shevchenko, K. V. Shevchenko, L. A. Andreeva, I. Yu. Nagaev, and N. F. Myasoedov</i>	81
Distribution Features of ^{238}U , ^{232}Th and ^{226}Ra in Bottom Sediments of the Shelf and Continental Slope of Svalbard <i>M. M. Domanov</i>	88
Distribution of Np, Pu and Am in Water, Suspended Matter, and Bottom Sediments of Peter the Great Bay <i>N. V. Kuzmenkova, V. G. Petrova, A. K. Rozhkovaa, E. A. Tokarc, K. Shid, S. N. Kalmykova, and H. Houd</i>	96

УДК 546.791+546.799.4

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА ТВЕРДОГО РАСТВОРА ОКСИДОВ УРАН-ПЛУТОНИЯ ИЗ АММОНИЙ-УРАНИЛ-ПЛУТОНИЛКАРБОНАТА В ЛАБОРАТОРНОЙ СВЧ-УСТАНОВКЕ

© 2024 г. О. С. Дмитриева^а, *, М. Г. Дмитриев^а, А. Ю. Шадрин^б, **, Д. А. Капралов^а,
А. С. Корнилов^а, А. А. Пылаева^а, О. Н. Никитин^а

^аНаучно-исследовательский институт атомных реакторов,
433510, Ульяновская обл., г. Димитровград, Западное шоссе, д. 9

^бЧастное учреждение «Наука и инновации», 115035, Москва, Кадашевская наб., д. 32/2, стр. 1
e-mail: *osdmirteiva@niiar.ru, **ashadrin9@yandex.ru

Получена 06.06.2023, после доработки 01.12.2023, принята к публикации 07.12.2023

Предложен и на лабораторном уровне опробован метод получения порошка твердого раствора оксидов урана — плутония (содержание плутония — 38%) из пульпы АUPuC-процесса (Ammonium Uranyl — Plutonyl Carbonate) с использованием СВЧ-излучения в восстановительной и воздушной средах. Для проведения исследований предварительно была подготовлена пульпа, полученная методом соосаждения урана и плутония из их нитратного раствора (имитирующего раствор-реэктракт). Процесс состоит из трех основных стадий: окисления Pu(IV) до Pu(VI), осаждения и конверсии полученной пульпы в лабораторной СВЧ-установке. По данным рентгенофазового анализа, порошок, полученный в восстановительной атмосфере, является твердым кубическим раствором (U_xPu_{1-x})O₂. Порошок, полученный в воздушной атмосфере, является смесью двух оксидов PuO₂ и U₃O₈. Сканирующая электронная микроскопия и электронно-зондовый микроанализ порошка, полученного в воздушной атмосфере, показали, что в твердой фазе наблюдается достаточно равномерное распределение U, Pu и O.

Ключевые слова: уран, плутоний, твердый раствор, СВЧ-излучение

DOI: 10.31857/S0033831124010017

Повысить эффективность использования энергии, потенциально содержащейся в добываемом уране, можно за счет переработки ОЯТ и рециклирования делящихся материалов. Кроме того, переработка позволяет уменьшить нарастающие объемы накопленного ОЯТ, затраты на хранение которого непрерывно увеличиваются.

Рециклированный Pu можно использовать в смешанном оксидном U—Pu (МОКС) топливе совместно с природным, обогащенным или обедненным U. В реакторах на быстрых нейтронах обычно используют смесь с массовым содержанием Pu от 15 до 30%, в реакторах на тепловых нейтронах — с массовым содержанием Pu 4–8% [1]. Для реакторной установки многоцелевого быстрого исследовательского реактора (МБИР), создаваемого на площадке НИИАР, предусматривается концепция твэла с сердечником из виброуплотненного полидисперсного гранулята U—Pu оксидного топлива с массовым содержанием Pu, равным 38–39% [2, 3].

Основными методами получения исходных продуктов для производства МОКС-топлива являются: механическое смешивание и совместный размол порошков PuO₂ и UO₂ [4], совместное соосаждение из нитратных растворов-реэктрактов урана и плутония, где в качестве осадителя используют гидроксид аммония,

карбонаты и бикарбонаты [1], и пирозлектрохимический процесс получения гранулированного смешанного диоксида (твердого раствора) с последующей виброупаковкой в оболочке твэлов и др. [5]. Смешивание позволяет получить механическую смесь диоксидов U и Pu, однако этот метод имеет один существенный недостаток: при растворении такого топлива в азотной кислоте после облучения большая часть плутония труднорастворима. Совместное соосаждение урана и плутония, где в качестве осадителя используют карбонаты или бикарбонаты, дает возможность получать порошки, обладающие хорошей текучестью, что позволяет прессовать их без предварительной подготовки (без грануляции) [1]. Форма частиц в виде кристаллов приводит к образованию относительно небольшого количества пыли. Растворимость такого топлива в азотной кислоте очень высока и составляет 99.6–99.9% [6].

Существует еще один перспективный метод получения оксидов актинидов — прямая СВЧ-денитрация азотнокислых растворов-реэктрактов. В работах [7–11] описан процесс СВЧ-денитрации растворов состава U—Ce(Th) (последние имитируют плутоний), позволяющий получать в одну стадию смесь оксидов актинидов, в том числе и их твердые растворы. Однако получаемый продукт требует

проведения измельчения и дополнительного допрокаливания порошка в восстановительной атмосфере для получения диоксидов [12].

Предварительное осаждение карбонатом аммония позволяет не только проводить дополнительную глубокую очистку регенерируемого Pu, но и получать после СВЧ-обработки порошки со стабильными физико-механическими свойствами, не требующие дополнительного прокаливания и измельчения [11]. Кроме того, при массовом содержании Pu свыше 30% образование однофазного твердого раствора затруднено [1]. При изготовлении таблеточного МОКС-топлива очень важно равномерное распределение U и Pu, чего в технологии добиваются механическим смешиванием порошков в смесителях различной конструкции, зачастую совмещая с размолом, так как измельчение способствует лучшему распределению плутония в таблетке [13].

В настоящей работе изучена и подтверждена возможность получения гомогенного твердого раствора состава $(U, Pu)O_2$ в лабораторной СВЧ-установке из уранил-плутонилкарбоната аммония, полученного соосаждением урана и плутония из их нитратного раствора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление смешанного $(NH_4)_4[(U, Pu)O_2(CO_3)_3]$

Для проведения исследований были приготовлены два раствора $UO_2(NO_3)_2$ концентрацией 108 г/л и объемом 46 мл, к каждому из которых добавили раствор $PuO_2(NO_3)_2$ до соотношения U к Pu 62 : 38 мас%. Для окисления Pu(IV) до Pu(VI) растворы упаривали до влажных солей, вносили 100 мл 15 М HNO_3 двумя порциями, каждый раз выдерживая плав в течение 2 ч. Затем охлаждали плав до комнатной температуры, добавляли 200 мл 4 М $(NH_4)_2CO_3$ и получали осадок уранил-плутонилтрикарбоната аммония. Систему выдерживали в течение 2 ч для созревания осадка. Осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием (фильтр «синяя лента»), высушивали на фильтре и отбирали пробу порошка $(NH_4)_4[(U, Pu)O_2(CO_3)_3]$ для рентгенографического фазового анализа. Полученный осадок разделяли на две части для проведения экспериментов в воздушной и восстановительной средах.

Получение порошка оксида актинидов в воздушной и восстановительной средах

Эксперименты проводили в восстановительной и воздушной средах. Порошок $(NH_4)_4[(U, Pu)O_2(CO_3)_3]$ массой 3 г помещали в реакционный двуслойный тигель, состоящий из внутреннего стакана из нержавеющей стали и внешнего — из карбида кремния. Внутренний стакан закрывали крышкой, снабженной патрубками ввода и отвода газов.

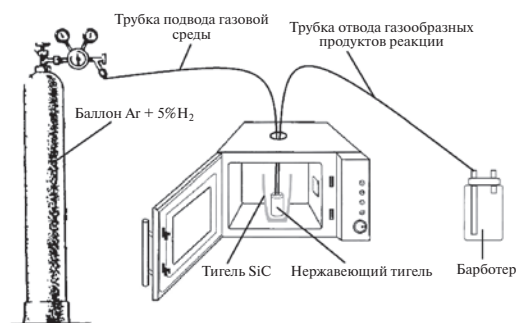


Рис. 1. Лабораторная СВЧ-установка.

Реакционный тигель размещали в рабочем пространстве лабораторной СВЧ-установки (рис. 1), состоящей из бытовой микроволновой печи TOSHIBA MW2-MM24PF (BK) мощностью излучения магнетрона 800 Вт и частотой 2.45 ГГц, оснащенной трубками подвода аргоно-водородной (5%) смеси в реакционную зону тигля и отвода реакционных газов (с холодильником и системой сбора конденсата).

Для получения $(U, Pu)O_2$ в восстановительной среде внутренний объем тигля, расположенного внутри СВЧ-установки, продувают до начала эксперимента (30 мин) и во время его проведения аргоно-водородной (5%) смесью с расходом 150–300 л/ч. При проведении эксперимента в воздушной атмосфере внутренний объем тигля продувают потоком воздуха в течение всего эксперимента. В обеих средах обработку порошка проводили на мощности 800 Вт в течение 1.5 ч. Для определения температуры во время проведения эксперимента кратковременно отключали магнетрон и проводили измерение между двумя тиглями термопарой хромель–алюмель. Температура процесса составила $600 \pm 15^\circ C$. Полученный в ходе экспериментов порошок анализировали методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии.

Рентгенофазовый анализ проводили методом фотографической регистрации на установке УРС-2.0 (медное излучение с никелевым фильтром) с использованием рентгеновской камеры РКУ-114М. Интерпретацию фазового состава проводили на основе баз данных JCPDS и PDF-2, а также комплекса программ RENTGEN.

Порошок, полученный в воздушной среде, был исследован методами сканирующей электронной микроскопии (SEM) и электронно-зондового микроанализа (EPMA). На подготовленных шлифах изучали микроструктуру материала и распределение химических элементов. Для получения электронно-микроскопических изображений и карт распределения элементов использовали ускоряющее напряжение 30 кВ, глубина области генерации характеристического рентгеновского излучения и диаметр анализируемой области при этом составили около 2 мкм. Изображения получали в основном с помощью отраженных электронов, так как они позволяют выделить фазовый контраст, а также меньше

искажают изображения при работе с образцами малой электропроводности. На изображениях в отраженных электронах фазы с меньшим средним атомным номером выглядят темнее.

Для получения карт распределения элементов использовали M_{α} -линию урана и K_{α} -линию кислорода. Для анализа плутония использовали соответствующие L_{α} -линии, применялся при этом как спектрометр волновой дисперсии, так и спектрометр энергетической дисперсии. На картах распределения элементов более светлым участкам соответствует большее значение массовой доли химического элемента.

Количественные данные в каждой точке исследования нормировались на 100% из-за плохой электропроводности образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рентгенограмме исходного порошка уранил-плутонилтрикарбоната аммония (рис. 2) присутствуют рефлексы доминирующей фазы со структурой, близкой к моноклинному $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$. Рефлексы полученной фазы смещены в сторону меньших углов относительно рефлексов банковских значений для $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$, следовательно, можно предположить, что основная фаза порошка — смешанный уранил-плутонилтрикарбонат аммония. Предположения сделаны в отсутствие дифракционных данных для уранил-плутонилтрикарбоната аммония. К сожалению, имеющиеся у авторов базы данных не позволяют однозначно трактовать состав полученных соединений.

Рентгенограмма порошка, полученного в воздушной атмосфере (рис. 3) в установке СВЧ-конверсии, показывает четко просматривающуюся флюоритоподобную кубическую фазу, по положению рефлексов совпадающую с PuO_2 . Также на рентгенограмме присутствуют слабые рефлексы дополнительной фазы, предположительно относящиеся к орторомбическому U_3O_8 . Возможно, в точке проведения исследования интенсивность октаоксида триурана на фоне диоксида плутония мала и U_3O_8 выступает в виде дополнительной фазы. Для определения равномерности распределения будет проведена сканирующая электронная микроскопия.

Порошок, полученный в восстановительной атмосфере, представляет собой твердый кубический раствор $(\text{U}_{1-x}\text{Pu}_x)\text{O}_2$ (рис. 4) с параметром решетки $a = 5.427 \pm 0.005 \text{ \AA}$. Если принять $\text{O}/(\text{U}+\text{Pu}) = 2$, то параметр решетки, согласно закону Вегарда [14], соответствует составу $(\text{U}_{0.4}\text{Pu}_{0.6})\text{O}_2$. Соотношение урана и плутония может отклоняться от заданного в эксперименте в связи с тем, что принятое допущение $\text{O}/(\text{U}+\text{Pu}) = 2$ может быть неверным и необходимо дополнительно определить кислородный коэффициент соединения, чтобы точно определить состав твердого раствора. Также можно принять допущение, что полученный порошок представляет собой множество твердых растворов с различным

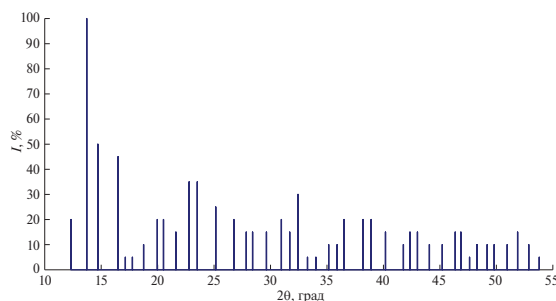


Рис. 2. Рентгенограмма порошка уранил-плутонилтрикарбоната аммония. — дополнительная фаза, остальные рефлексы принадлежат фазе типа $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$.

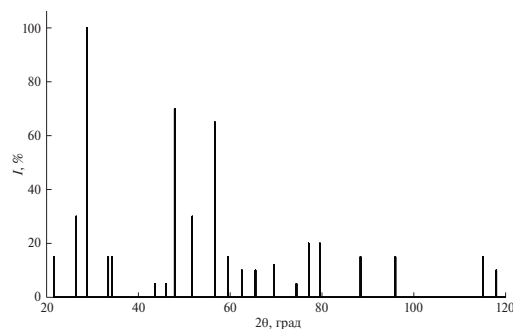


Рис. 3. Рентгенограмма образца, полученного при термическом разложении в воздушной атмосфере.

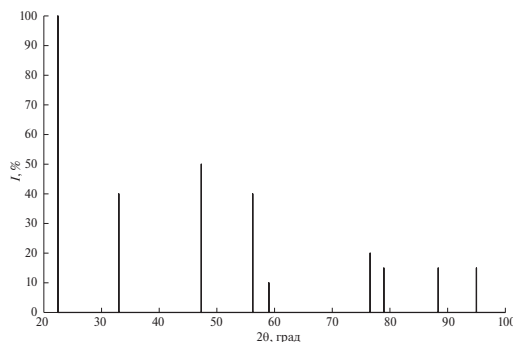


Рис. 4. Рентгенограмма образца, полученного при термическом разложении в восстановительной атмосфере.

содержанием плутония и для проведения РФА была отобрана проба именно с полученным составом. Параметр решетки UO_2 $a = 5.4702 \text{ \AA}$ и PuO_2 $a = 5.3978 \text{ \AA}$.

Морфологию и распределение частиц определяли только для порошка, полученного в воздушной среде, так как однозначно не удалось методом рентгенофазового анализа подтвердить равномерность распределения U и Pu.

Для определения морфологии и микроструктуры порошка, полученного в воздушной атмосфере, был подготовлен образец (рис. 5). Фрагменты образца (темного цвета) были пропитаны клеем (область подзарядки) и залиты сплавом Вуда (светло-серого цвета) в металлографической обойме. Практически все фрагменты рыхлые и состоят из мелких частиц.

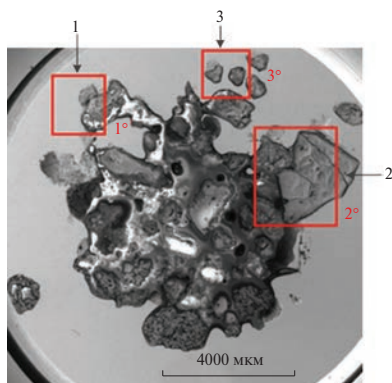


Рис. 5. Изображение макроструктуры образца во вторичных электронах с обозначением мест углубленного изучения.

Для исследований были выбраны три фрагмента наиболее плотного вида, менее подверженные подзарядке.

Микроструктура фрагмента 1 в обратно отраженных электронах показана на рис. 6.

На рис. 7 представлены карты распределения элементов во фрагменте 1 образца. В твердой фазе наблюдается вполне равномерное распределение U, Pu и O. Аналогичная картина равномерного распределения U, Pu и O наблюдалась во фрагменте 2 образца. Во фрагменте 3 образца отмечен участок, в котором частицы имеют игольчатую структуру, значительно отличающуюся от всех остальных. На рис. 8 приведены микроструктуры фрагмента 3 образца в обратно отраженных электронах с различным увеличением. Наиболее вероятно, что это обусловлено либо локальными разогревами на поверхности порошка, либо неполнотой протекания реакции разложения аммоний-уранил-плутонилтрикарбоната. Однако обнаружить углерод в исследованных образцах не удалось; следовательно, для обоснованных выводов недостаточно экспериментальных данных.

Таблица 1. Данные количественного анализа элементного состава фрагментов 1–3 образца (фрагмент 1 — место анализа 1–3, фрагмент 2 — место анализа 4–6, фрагмент 3 — место анализа 7–9)

Место анализа	Массовая доля элемента, %		
	O	U	Pu
1	14.6	36.3	48.9
2	17.3	33.4	49.3
3	15.8	36.7	47.5
4	15.3	41.8	42.8
5	15.3	39.7	44.9
6	14.3	41.6	43.9
7	14.5	42.4	42.8
8	15.2	42.6	42.2
9	13.0	40.0	46.8

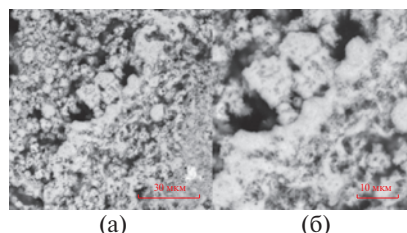


Рис. 6. Изображения микроструктуры фрагмента 1 образца в обратно отраженных электронах: (а), (б) — изображение образца с различным увеличением.

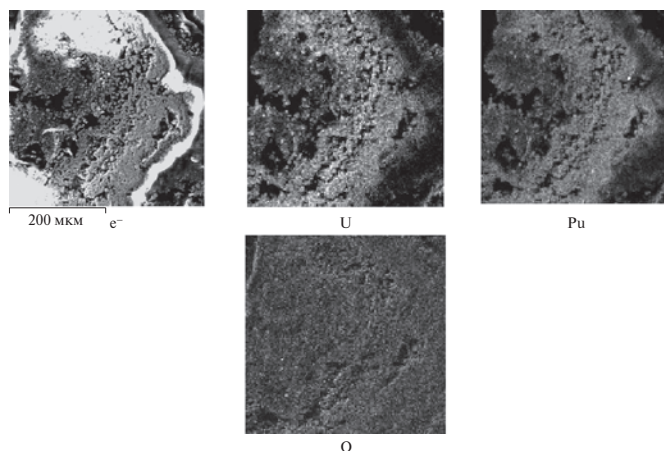


Рис. 7. Электронно-микроскопическое изображение микроструктуры фрагмента 1 и карты распределения элементов.

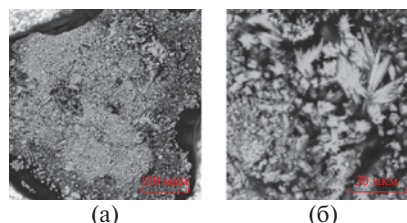


Рис. 8. Изображения микроструктуры фрагмента 3 образца в обратно отраженных электронах: (а), (б) — изображение образца с различным увеличением.

На рис. 9 представлены карты элементов во фрагменте 3 образца. Состав игольчатой структуры такой же, как и всей остальной основной фазы.

Так как фрагменты образцов достаточно однородны по распределениям элементов, то для количественного анализа данные усредняли по области размером 10×10 мкм и измеряли в трех местах каждого фрагмента. Результаты количественного анализа элементного состава в нескольких местах каждого фрагмента приведены в табл. 1. В результате исследования микроструктуры и элементного состава в поперечном сечении образца выявлено, что весь образец состоит из оксидной фазы на основе урана и плутония.

Среднее значение содержания по всем местам анализа образца составило: уран — $39 \pm 3\%$,

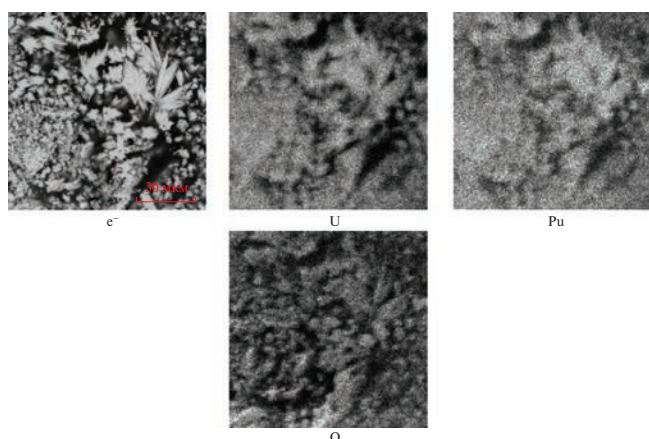


Рис. 9. Электронно-микроскопическое изображение микроструктуры фрагмента 3 образца и карты распределения элементов.

плутоний — $46 \pm 3\%$, кислород — $15 \pm 1\%$. Однако метод сканирующей электронной микроскопии применяется в основном для определения морфологии изучаемой поверхности и не стандартизован для определения количественных характеристик порошков. Использование этого метода было необходимо для определения равномерности распределения урана, плутония и кислорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования, направленные на разработку способа получения порошка оксидов актининов, содержащего равномерно распределенные уран и плутоний. Рентгенофазовый анализ подтвердил образование твердого раствора (U, Pu) O₂ в восстановительной среде, методом сканирующей электронной микроскопии было определено, что порошку, полученному в воздушной атмосфере, присуще равномерное распределение урана и плутония. Предложенный метод позволит в одну стадию, избегая промежуточных стадий гомогенизации порошков оксидов урана и плутония, получать порошки, пригодные для дальнейшего получения МОКС-топлива. Следовательно, можно говорить о сокращении времени, затрачиваемого на проведение операции по получению порошка оксидов урана и плутония после экстракционной очистки ОЯТ до 4 раз за счет уменьшения времени восстановления актининов и исключения дополнительных стадий допрокаливания и измельчения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета организаций. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Решетников Ф.Г., Бибилашвили Ю.К., Головнин И.С. Разработка, производство и эксплуатация тепло-выделяющих элементов энергетических реакторов. М.: Энергоатомиздат, 1995. С. 6.
2. Крюков Ф.Н., Гринь П.И., Ореховский А.С., Сагалов С.С., Ильин П.А., Теплов В.Г., Никитин О.Н., Беляева А.В., Гильмутдинов И.Ф., Кузьмин С.В., Мальцев Ю.Н., Мальцева Е.Б., Соколовский Д.А., Маркелов Д.Е. // Научный годовой отчет АО «ГНЦ НИИАР» (отчет об основных исследовательских работах, выполненных в 2019 г.). Димитровград, 2020. С. 123–129.
3. Гулевич А.В., Маслов П.А., Деменева И.В., Елисеев В.А., Клинов Д.А., Коробейникова Л.В., Малышева И.В. // Междунар. конф. FR17. Екатеринбург, 2017.
4. Lerch R.E., Norman R.E. // *Radiochim. Acta*. 1984. Vol. 36. P. 75.
5. Скиба О.В., Кислый В.А., Савочкин Ю.П., Вавилов С.К. // ОАО «ГНЦ НИИАР». Димитровград, 2012. С. 348.
6. Кравченко Г.А., Рассамгин С.В., Русанов С.В., Косарев И.Ю. // Исследования наукограда. 2014. № 1(7). С. 60–64.
7. Dvoeglazov K., Kulyako Y., Vinokurov S., Myasoedov B., Dmitriev M., Ushakov O., Mochalov Y., Shadrin A., Smolkin P. // *Energies*. 2022. Vol. 15. N 18. Article 6618 <https://doi.org/10.3390/en15186618>
8. Kulyako Y.M., Trofimov T.I., Pilyushenko K.S., Vinokurov S.E., Myasoedov B.F. // *Phys. At. Nucl.* 2020. Vol. 83. P. 1396–1399.
9. Куляко Ю.М., Винокуров С.Е., Трофимов Т.И., Пилушненко К.С., Маликов Д.А., Перевалов С.А., Савельев Б.В., Мясоедов Б.Ф., Двоеглазов К.Н., Шадрин А.Ю. // *Радиохимия*. 2019. Т. 61. № 6. С. 661–664.
10. Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Пилушненко К.С., Маликов Д.А., Перевалов С.А., Винокуров С.Е., Савельев Б.В., Мясоедов Б.Ф. // *Радиохимия*. 2019. Т. 61. № 1. С. 3–6.
11. Koizumi M., Ohtsuka K., Isagawa H., Akiyama H., Todokoro A. // *Nucl. Technol.* 1983. Vol. 61. P. 55–70.
12. Дмитриева О.С., Дмитриев М.Г., Двоеглазов К.Н. // X Рос. конф. с междунар. участием. Санкт-Петербург, 26–30.09.2022. М.: Месол, 2022. С. 269.
13. Баранов О.Г., Карпенко А.А., Апальков Г.А., Ильиных Ю.С., Никитин С.С., Бычков С.И. Патент RU2772886 C1. 26.05.2022. URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2772886C1_20220526
14. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Определение периода кристаллической решетки и состава химически осажденных пленок твердых растворов замещения. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2005. С. 14.

PREPARATION OF URANIUM-PLUTONIUM OXIDE SOLID SOLUTION POWDER FROM AMMONIUM URANYL-PLUTONYL CARBONATE IN A LABORATORY MICROWAVE UNIT

O. S. Dmitrieva^{a, *}, M. G. Dmitriev^a, A. Yu. Shadrin^{b, **}, D. A. Kapralov^a, A. S. Kornilov^a,
A. A. Pylaeva^a, and O. N. Nikitin^a

^aResearch Institute of Nuclear Reactors, Zapadnoe shosse, 9, Dimitrovgrad, Ulyanovsk oblast, 433510 Russia

^bScience and Innovations Private Enterprise, Kadashevskaya nab., 32/2, str. 1, Moscow, 115035 Russia

e-mail: *osdmitrieva@niiar.ru, **ashadrin9@yandex.ru

Received June 6, 2023; revised December 1, 2023; accepted December 7, 2023

Abstract—The method of obtaining a solid solution powder of uranium-plutonium oxides (with 38% plutonium content) from the AUPuC pulp of the process (ammonium uranyl-plutonyl carbonate) using microwave radiation in reducing and atmospheric environments was proposed and tested at the laboratory level. For research purposes, the pulp obtained by coprecipitation of uranium and plutonium from nitrate solution (stripping product simulator) was prepared in advance. The process consists of three main stages: oxidation of Pu(IV) to Pu(VI), precipitation, and conversion in a laboratory microwave unit. According to the X-ray phase analysis, the powder obtained in a reducing atmosphere is a solid cubic solution $(U_xPu_{1-x})O_2$. The powder obtained in an atmospheric environment is a mixture of two oxides, PuO_2 and U_3O_8 . Scanning electron microscopy and electron probe microanalysis of the powder obtained in an atmospheric environment showed a fairly uniform distribution of U, Pu, and O in the solid phase.

Keywords: uranium, plutonium, solid solution, microwave radiation

УДК 546.799

КАМНЕЛИТАЯ МАТРИЦА НА ОСНОВЕ СПЛАВА БАЗАЛТА И ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ.

ЧАСТЬ I. СИСТЕМА БАЗАЛТ– M_xO_y ($M = \text{Sr, Ln}$)

© 2024 г. К. В. Мартынов*, В. В. Кулемин, Е. П. Красавина, И. А. Румер, Ю. М. Неволин, С. А. Кулюхин**

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

Получена 22.03.2023, после доработки 19.12.2023, принята к публикации 20.12.2023

Исследованы камнелитые матрицы, полученные в результате сплавления базальта и оксидов Sr, Ln (Ce, Nd, Gd). Установлено, что в результате сплавления базальта с SrO получают матрицы, содержащие в качестве основных фаз стекло и клинопироксен. Стронций частично замещает кальций в клинопироксене, но большей частью обогащает расплав, контактирующий с кристаллизующимся клинопироксеном. При остывании этого расплава образуется стекло, содержащее до 31 мас% SrO. В результате сплавления базальта с оксидами редкоземельных элементов (РЗЭ) M_xO_y : CeO_2 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 , взятых в массовом отношении 4 : 1 и 2 : 1, образуются КЛМ, главными постоянными фазами которых являются стекло и клинопироксен. Кроме того, из базальтового расплава при остывании может кристаллизоваться магнезиоферрит, а в зависимости от массового отношения базальта к M_xO_y могут кристаллизоваться фазы церианита CeO_2 или бритаолита $\text{Ca}(\text{Nd, Gd})_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$.

Ключевые слова: каменное литье, оксид стронция, оксиды лантанидов

DOI: 10.31857/S0033831124010021

Развитие атомной энергетики и увеличение количества реакторов приводят к постоянному образованию и накоплению значительного количества радиоактивных отходов (РАО), различающихся как по радионуклидному составу, так и по уровню удельной активности. Особое внимание уделяется проблеме хранения и захоронения высокоактивных отходов (ВАО). ВАО содержат продукты деления (ПД) ядерного топлива (Cs, Sr, Tc и др.), активированные продукты коррозии материалов оборудования (Fe, Ni, Cr, Mn, Mo, Zr и др.), неизвлеченные компоненты топлива (U, Pu), а также долгоживущие высокотоксичные трансурановые элементы (ТУЭ) (Np, Am, Cm) [1]. В настоящее время в качестве матриц для иммобилизации ВАО используется алюмофосфатное и боросиликатное стекло [2–5], а также рассматриваются разные по составу керамики, включающие искусственные (ортофосфаты Zr, Synroc [6–8]) и природные минералы (пироклор, циркон и др.) [9–14]. Одним из перспективных материалов для иммобилизации ВАО является каменное литье, обладающее радиационной и коррозионной стойкостью, водостойкостью, термостойкостью в интервале 673–773 К, хорошей способностью к формованию [13, 14]. В работах [15, 16] приведены данные по включению различных компонентов РАО в состав ряда горных пород, в работах [17–22] — по включению оксидов Ce, Nd и La, как имитаторов

актинилов, в гранитные матрицы, в работе [16] — по включению до ~5–7 мас% PuO_2 .

В работе [19] исследовано сплавление CeO_2 с гранитом, компонентный состав которого (в пересчете на оксиды) был следующим, мас%: Na_2O 3.55, MgO 3.74, Al_2O_3 17.03, SiO_2 59.28, K_2O 1.83, Fe_2O_3 6.37, CaO 6.74, TiO_2 0.76, SrO 0.07, Rb_2O 0.01, Cr_2O_3 0.13, BaO 0.04, P_2O_5 0.31, ZrO_2 0.02, MnO 0.11, ZnO 0.01. Основными фазами были калиевый полевой шпат (KAlSi_3O_8), кварц и магнезиоферрит. Было установлено, что при плавлении смеси гранита и CeO_2 (5–20 мас%) при температуре 1573 К в течение 1 ч образуется КЛМ, состав которой зависит от содержания CeO_2 в исходной смеси. Расплавленный гранит, содержащий фазы стекла и магнезиоферрита, включает в себя до 8 мас% CeO_2 , при этом избыточное количество Ce остается в виде церианита CeO_2 . Максимальная растворимость CeO_2 в стекломинеральной матрице близка к величине, полученной для PuO_2 (~5–7 мас%) [16]. Скорость выщелачивания Ce^{4+} из стекломинеральной матрицы через 3 дня составила $\sim 3.89 \times 10^{-7}$ г/(м²·сут).

В работах [17, 18] исследовано сплавление Nd_2O_3 с гранитом при температуре 1273 и 1773 К в течение 1 ч на воздухе. В работе [18] Nd_2O_3 сплавливали с гранитом, компонентный состав которого (в пересчете на оксиды) был следующим, мас%: Na_2O 2.35, MgO 0.09, Al_2O_3 15.01, SiO_2 73.73, K_2O 4.64, Fe_2O_3 2.85, CaO 0.47,

TiO₂ 0.14, Y₂O₃ 0.03, Rb₂O 0.05, Cr₂O₃ 0.16, ZnO 0.03, P₂O₅ 0.16, ZrO₂ 0.11, MnO 0.08, SO₃ 0.08, Nb₂O₅ 0.02, ThO₂ 0.01, Ga₂O₃ 0.01. Основными фазами были калиевый полевой шпат (Na, K)AlSi₃O₈ и кварц. При температуре выше 1173 К полевой шпат распадается с образованием SiO₂, K₂O и Al₂O₃, которые могут сформировать в дальнейшем фазу стекла. Авторами установлено, что при плавлении под действием СВЧ-излучения смеси гранита и Nd₂O₃ (2–16 мас%) при температуре 1273 К в течение 1 ч образуется КЛМ, состав которой зависит от содержания Nd₂O₃ в исходной смеси. Фаза стекла включает в себя до 6 мас% Nd₂O₃, при этом избыточное количество Nd образует фазу Nd₂Si₂O₇.

В работе [17] исследовано сплавление Nd₂O₃ с гранитом, компонентный состав которого (в пересчете на оксиды) был следующим, мас%: Na₂O 0.58, MgO 0.07, Al₂O₃ 11.10, SiO₂ 71.59, K₂O 10.23, Fe₂O₃ 2.85, CaO 2.37, TiO₂ 0.26, SrO 0.09, Rb₂O 0.06, Cr₂O₃ 0.22, BaO 0.25, P₂O₅ 0.13, SO₃ 0.09. Основными фазами были калиевый полевой шпат (KAlSi₃O₈) и анортит (CaAl₂Si₂O₈). В результате изучения было установлено, что при плавлении смеси гранита и Nd₂O₃ (10–40 мас%) при температуре 1773 К в течение 1 ч образуется КЛМ, состав которой зависит от содержания Nd₂O₃ в исходной смеси. Фаза стекла включает в себя до 19 мас% Nd₂O₃, при этом избыточное количество Nd образует фазу Nd₂Si₂O₇.

Таким образом, из данных работ [17, 18] следует, что чем выше температура процесса плавления, тем больше количество Nd₂O₃, локализованного в фазе стекла. При этом, независимо от состава гранита и условий плавления, избыточное количество Nd образует фазу Nd₂Si₂O₇.

В работе [20] показано, что загрузка La₂O₃ в базальтовое стекло может быть увеличена до ~46 мас%. Однако когда содержание La₂O₃ достигает 56 мас%, происходит выпадение в осадок фазы апатита (бритолита) CaLa₄(SiO₄)₃O. Структура стекла сохраняется только при низких загрузках La₂O₃, при содержании La₂O₃ выше 26 мас% она разрушается.

Рентгенографический анализ и результаты SEM-EDX, проведенные для стеклокерамических фаз на основе базальта, содержащих Nd, Ce и La (имитаторы Am, Np и U), показали, что растворимость оксидов Ln в базальтовых стеклах была не ниже 36 мас% [21]. В то же время при концентрации Ln, моделирующих поведение актинидов, выше 38 мас% происходит выделение кристаллической фазы оксиапатита (бритолита). Показано, что все образцы имеют хорошую стойкость к выщелачиванию, при этом скорости выщелачивания Nd, Ce и La на 4 порядка ниже, чем скорости выщелачивания Si и Na.

В работах [15, 16, 23] изучалась возможность использования природного базальта в качестве флюса при остекловывании РАО. В частности, была разработана стеклокерамика на основе базальта. В зависимости от состава РАО основными кристаллическими

фазами в стеклокерамике могут быть авгит, шпинели, магнезиоферрит, магнетит, герцинит, псевдобрукит, повеллит, фторапатит и др. Так называемые «боробазальтовые» стеклокерамики представляют собой продукты остекловывания РАО с горными породами и борсодержащими добавками [16, 23]. Они включают сложный набор кристаллических фаз (пироксены, фельдшпатоиды, гематит и др.).

Преимущества применения каменного литья связаны с тем, что, в отличие от исходных горных пород, оно более однородно и практически не содержит газовых включений. При этом в результате сплавления базальта с оксидами металлов возможно образование стеклокерамических матриц, перспективных для долговременной иммобилизации ВАО. В качестве имитаторов актинидов в состоянии окисления 3+ и 4+ часто исследуется поведение таких лантанидов, как Ce, Nd и Gd. В связи с вышесказанным целью данной работы состояла в изучении фазообразования в камнелитых матрицах, полученных в результате сплавления базальта и оксидов Sr, Ln (Ce, Nd, Gd).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали SrO, CeO₂, Nd₂O₃ и Gd₂O₃ марки х.ч. Камнелитые матрицы получали сплавлением порошкообразного базальта с порошкообразными оксидами Sr, Ln (Ln = Ce, Nd, Gd).

Компонентный состав (в пересчете на оксиды) базальта, используемого в работе, следующий, мас%: Na₂O 2.15, MgO 7.85, Al₂O₃ 13.17, SiO₂ 51.3, K₂O 0.85, CaO 10.12, TiO₂ 1.85, MnO 0.18, FeO 11.46, Cr₂O₃ 0.005. Порошок базальта содержал 0.9, 6.1, 45.9 и 47.1% частиц с размерами >1, 1.0–0.5, 0.5–0.1 и <0.1 мм соответственно.

Исходную смесь для сплавления готовили следующим образом. Куски базальта измельчали до порошкообразного состояния с помощью щековой мельницы. С целью выяснения возможности включения в камнелитые матрицы (КЛМ) максимального количества радионуклидов для сплавления готовили исходные порошкообразные смеси, в которых массовое отношение базальта к оксиду металла составляло 4 : 1 и 2 : 1, т.е. содержание оксидов металлов менялось от 20 до 33 мас%.

Плавление проводили в корундовых тиглях на воздухе при медленном нагревании до температуры 1623 К с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Нагревание проводили в муфельной печи марки ЭКПС (Россия). После полного охлаждения из образовавшейся камнелитой матрицы вырезали образцы для проведения физико-химических исследований.

Элементный состав камнелитых матриц, полученных сплавлением базальта с оксидами металлов, изучали методом рентгеноспектрального микроанализа [24, 25]. Элементный состав представлен в форме содержания компонентов (оксидов),

приведенных в сумме к 100%, или в виде кристаллохимических формул. Содержание кислорода рассчитывалось по стехиометрии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведено СЭМ-изображение КЛМ, полученных в результате сплавления базальта с SrO при 1623 К на воздухе в течение 5 ч при исходном массовом отношении базальт/SrO, равном 2 : 1, а в табл. 1 — элементный состав фаз соответствующей матрицы в пересчете на оксиды.

Как видно из рис. 1, в процессе остывания расплава базальта происходит кристаллизация клинопироксена (фаза 3). Кристаллохимическая формула клинопироксена, рассчитанная по результатам РСМА (табл. 1), может быть представлена как $Mg_{0.27}Ca_{0.25}Sr_{0.45}Fe_{0.24}Ti_{0.02}Al_{0.72}Si_{1.83}O_6$. Содержание стронция в клинопироксене, которое отражают приведенная формула и табл. 1 (19 мас% SrO), а также натрия и калия, вероятно, завышено из-за захвата при анализе участков соседнего стекла. Содержание стронция, который изоморфно замещает кальций, в клинопироксене ниже, чем в первичном расплаве, из которого образуется большая часть стекла II образца (фаза 2), содержащего 21 мас% SrO. Излишек стронция при кристаллизации клинопироксена вытесняется в расплав, находящийся в контакте с кристаллами, и обогащает его до содержания SrO 31 мас%, которое фиксируется в стекле I (фаза 1), образуемом из этого расплава и находящемся в интерстициях кристаллов.

В наших исследованиях с SeO_2 состав базальта отличается от состава гранита, исследованного в работе [19]. Главное отличие заключается в том, что базальт, используемый в работе, содержит большие количества оксидов Mg, Ca, Fe и Ti, но уступает по содержанию Cr_2O_3 и K_2O , а также не содержит оксидов Zr, Zn и Sr. Из-за различия составов гранита и базальта при сплавлении последнего с SeO_2 возможно образование фаз, отличающихся по своему составу от установленных в работе [19].

На рис. 2 и 3 приведены СЭМ-изображения КЛМ, полученных в результате сплавления базальта

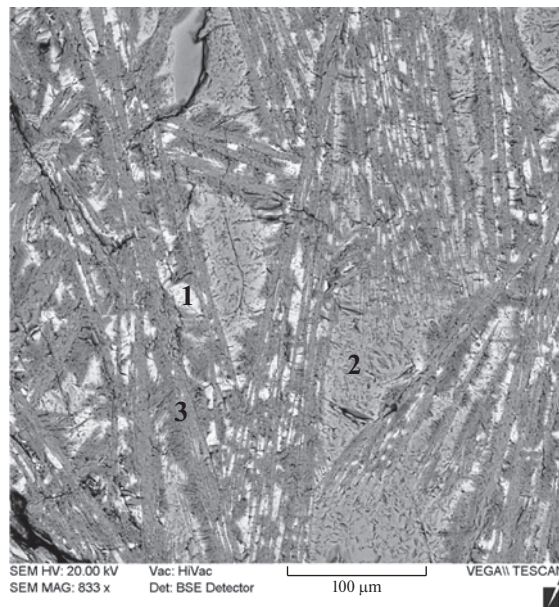


Рис. 1. СЭМ-изображение в обратно-рассеянных электронах КЛМ, полученной при сплавлении базальта с SrO в массовом отношении 2 : 1 при 1623 К в течение 5 ч на воздухе. 1 — стекло I (обогащенное стронцием), 2 — стекло II, 3 — клинопироксен.

с SeO_2 , взятых в массовом отношении 4 : 1 (рис. 2) и 2 : 1 (рис. 3), при 1623 К на воздухе в течение 5 ч, а в табл. 2 — элементный усредненный состав главных фаз этих матриц в пересчете на оксиды.

В результате сплавления базальта с SeO_2 образуются КЛМ, фазовый состав которых зависит от исходного массового отношения базальта и SeO_2 . Так, при массовом отношении базальта и SeO_2 , равном 4 : 1, образуются КЛМ, основными фазами которых являются (рис. 2) клинопироксен $Mg_{0.64}Ca_{0.71}Fe_{0.32}Ce_{0.10}Ti_{0.05}Al_{0.44}Si_{1.68}O_6$ и стекло, содержащее 15 мас% Se_2O_3 (табл. 2). В отдельных участках видно выпадение очень мелких кристаллов церианита и магний-железистой шпинели (магнезиоферрита), происходившее при остывании расплава в результате его пересыщения. В данных участках стекло обеднено тяжелыми металлами, в том числе церием. Это отражается

Таблица 1. Элементный состав фаз КЛМ, полученной в результате сплавления базальта с SrO в массовом отношении 2 : 1 в пересчете на оксиды, приведенный в сумме к 100%

Фаза	Оксид (мас%)								
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO	SrO
Стекло I	2.53	3.54	4.42	41.13	1.08	7.09	1.74	7.42	31.06
Стекло II	1.90	4.90	11.20	43.80	1.10	7.10	1.40	7.30	21.30
Клинопироксен	1.20*	4.40	15.10	45.30	0.90*	5.80	0.80	7.20	19.30*

* Содержания завышены из-за захвата стекла при анализе.

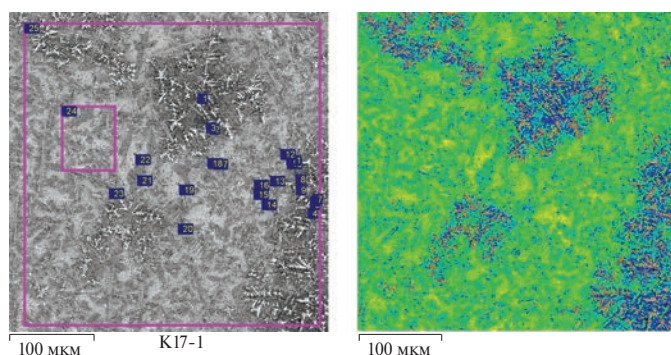


Рис. 2. СЭМ-изображение в обратно-рассеянных электронах образца сплава базальта с CeO_2 , взятых в массовом отношении 4 : 1 (малиновый — церианит, красный — магнезиоферрит, желтый — стекло, зеленый — клинопироксен, синий — стекло, обедненное церием).

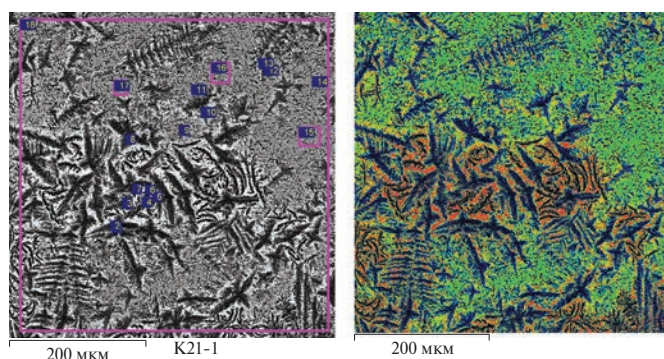


Рис. 3. СЭМ-изображение в обратно-рассеянных электронах образца сплава базальта с CeO_2 , взятых в массовом отношении 2 : 1 (красный — стекло I, зеленый — стекло II, синий — клинопироксен).

изменением цвета или яркости участков на СЭМ-изображениях (рис. 2). Таким образом, церий распределяется между кристаллическим оксидом, стеклом и клинопироксеном. Массовое отношение содержания CeO_2 в стекле и клинопироксене равно приблизительно 2 : 1. Магнезиоферрит практически не содержит церия. Валовое содержание CeO_2 в образце составляет около 14.5 мас% (табл. 2).

При массовом отношении базальта и CeO_2 , равном 2 : 1, образуются КЛМ, содержащие 2 основные фазы (рис. 3): клинопироксен $\text{Mg}_{0.46}\text{Ca}_{0.51}\text{Fe}_{0.34}\text{Ce}_{0.19}\text{Ti}_{0.04}\text{Al}_{0.58}\text{Si}_{1.68}\text{O}_6$, который образует дендритовидные кристаллы, и стекло, содержащее 17 мас% CeO_2 (табл. 2). При кристаллизации

клинопироксен вытесняет церий в расплав, из которого при охлаждении в результате пересыщения выпадает небольшое количество кристаллов церианита, а основная часть превращается в обогащенное церием стекло I, содержащее 26.5 мас% CeO_2 (табл. 2).

Содержание церия в клинопироксене, отраженное в представленной выше кристаллохимической формуле и в табл. 2, вероятно, завышено из-за захвата соседних, богатых церием фаз (церианита и стекла I) при анализе его мелких дендритовидных кристаллов. Об этом говорит и цвет (яркость) клинопироксена на СЭМ-изображениях (рис. 3). Скорее всего, как и для описанной выше КЛМ, оно примерно вдвое ниже. Таким образом, церий в порядке

Таблица 2. Элементный состав КЛМ, полученных в результате сплавления базальта с CeO_2 , взятых в массовом отношении 4 : 1 и 2 : 1, в пересчете на оксиды, приведенный в сумме к 100%

Фаза		Оксид (мас%)										
		Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	Cr_2O_3	MnO	FeO	CeO_2
Базальт : CeO_2 = 4 : 1 (рис. 2)												
Стекло	Среднее	2.38	2.82	14.36	52.24	0.92	5.18	1.94	0.08	0.19	3.86	16.04
	Стандартное отклонение	0.46	0.56	1.09	3.27	0.25	1.00	0.47	0.02	0.12	0.31	3.41
Клинопироксен	Среднее	0.76	10.81	9.47	42.67	0.27	16.67	1.66	0.28	0.24	9.71	7.45
	Стандартное отклонение	0.13	0.81	1.17	3.00	0.13	1.01	0.30	0.11	0.11	1.10	1.84
Валовый состав матрицы		1.79	5.42	11.90	45.36	0.76	8.40	1.47	0.56	0.14	9.74	14.47
Базальт : CeO_2 = 2 : 1 (рис. 3)												
Стекло I	Среднее	1.86	3.22	13.08	43.67	0.65	5.29	1.40	0.07	—	4.26	26.48
	Стандартное отклонение	0.16	0.32	0.80	0.75	0.11	0.41	0.35	0.09	—	0.71	2.12
Стекло II	Среднее	1.62	5.99	12.92	42.96	0.66	8.16	1.62	0.35	—	8.68	17.04
	Стандартное отклонение	0.30	0.72	0.65	1.34	0.11	1.46	0.34	0.23	—	1.29	2.78
Клинопироксен	Среднее	1.34*	7.63	12.09	41.57	0.64*	11.85	1.38	0.28	—	10.00	13.22*
	Стандартное отклонение	0.34	0.85	0.31	1.86	0.08	1.27	0.26	0.14	—	0.92	1.50
Валовый состав матрицы		1.83	5.52	13.45	42.74	0.68	8.04	0.94	0.70	—	8.27	17.82

* Содержания завышены из-за захвата стекла при анализе.

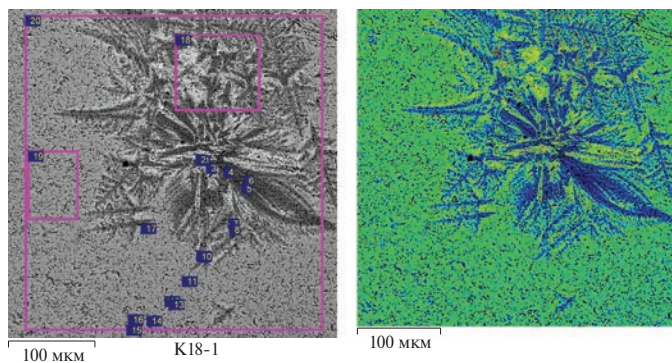


Рис. 4. СЭМ-изображение в обратно-рассеянных электронах образца сплава базальта с Nd_2O_3 , взятого в массовом отношении 4 : 1 (красный — Nd-содержащая кристаллическая фаза, желтый — стекло I (обогащенное неодимом), зеленый — стекло II, синий — клинопироксен).

возрастания содержания распределяется между клинопироксеном, стеклом II, стеклом I и церианитом. Две последние фазы присутствуют в КЛМ в подчиненном количестве. Валовое содержание CeO_2 в образце составляет около 18 мас% (табл. 2).

В наших исследованиях с Nd_2O_3 состав базальта заметно отличается от состава гранитов, исследованных в работах [17, 18]. Главное отличие заключается в том, что базальт содержит большие количества оксидов Mg, Ca, Fe и Ti, но уступает гранитам по содержанию оксидов Si, K и Sr. В результате разницы в составе гранитов и базальта при сплавлении последнего с Nd_2O_3 возможно образование фаз, отличающихся по своему составу от установленных в работах [17, 18].

На рис. 4–7 приведены СЭМ-изображения КЛМ, полученных в результате сплавления базальта с Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}$), взятыми в массовом отношении 4 : 1 (рис. 4 и 6) и 2 : 1 (рис. 5 и 7), при 1623 К на воздухе в течение 5 ч, а в табл. 3 и 4 — элементный состав фаз этих матриц в пересчете на оксиды.

В результате сплавления базальта с Nd_2O_3 образуются КЛМ, на фазовый состав которых влияет исходное массовое отношение базальта и Nd_2O_3 . При массовом отношении базальта и Nd_2O_3 , равном 4 : 1, образуются КЛМ, главными фазами которых являются клинопироксен в форме дендритовидных кристаллов, содержащий изоморфную примесь неодима ($\text{Mg}_{0.51}\text{Ca}_{0.49}\text{Fe}_{0.34}\text{Nd}_{0.21}\text{Ti}_{0.04}\text{Al}_{0.49}\text{Si}_{1.72}\text{O}_6$) и стекло (рис. 4). Стекло I находится в интерстициях кристаллов клинопироксена, обогащенного неодимом до 30 мас% Nd_2O_3 (табл. 3). В нем наблюдаются редкие, очень мелкие кристаллы Nd-содержащей фазы (рис. 4). Большая часть стекла КЛМ (стекло II) содержит 18.5 мас% Nd_2O_3 , что соответствует валовому составу образца (табл. 3).

При массовом отношении базальта и Nd_2O_3 , равном 2 : 1, образуются КЛМ с большим количеством мелких игольчатых кристаллов Ca-Nd бритолиита (рис. 5). Его элементный состав (табл. 4) соответствует кристаллохимической формуле $\text{Ca}_{1.03}\text{Nd}_{4.43}\text{Si}_{2.54}\text{O}_{13}$,

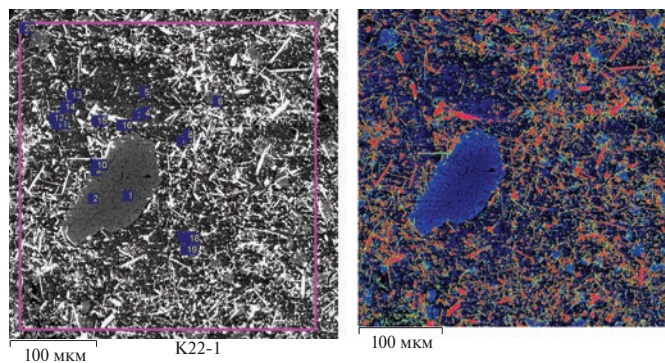


Рис. 5. СЭМ-изображение в обратно-рассеянных электронах образца сплава базальта с Nd_2O_3 , взятого в массовом отношении 2 : 1 (красный — Ca-Nd бритолиит, синий — Cr-шпинель и магнезиоферрит, фиолетовый — клинопироксен и стекло).

близкой к $\text{CaNd}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$. На долю бритолиита, содержащего 77 мас% Nd_2O_3 , приходится большая часть неодима, добавленного в КЛМ. Остаток неодима распределяется между стеклом, содержащим 13 мас% Nd_2O_3 , и клинопироксеном $\text{Mg}_{0.59}\text{Ca}_{0.49}\text{Fe}_{0.21}\text{Nd}_{0.11}\text{Ti}_{0.06}\text{Al}_{0.54}\text{Si}_{1.77}\text{O}_6$, содержащим не более 8 мас% Nd_2O_3 (табл. 4). Кроме описанных выше, в образце КЛМ присутствуют новообразованные изометричные кристаллы магнезиоферрита, образовавшиеся при остывании базальтового расплава, и оплавленное реликтовое зерно Cr-шпинели, не расплавившееся при температуре эксперимента (рис. 5). Обе шпинели практически не содержат неодима.

При сплавлении базальта с Gd_2O_3 образуются КЛМ, на фазовый состав которых также влияет исходное массовое отношение базальта и Gd_2O_3 . При массовом отношении базальта и Gd_2O_3 , равном 4 : 1, главными фазами КЛМ являются стекло, содержащее 19 мас% Gd_2O_3 (табл. 4), и не содержащий гадолиния магнезиоферрит, образующий агрегат мелких изометричных кристаллов (рис. 6). В сильно подчиненном количестве в КЛМ присутствуют мелкие игольчатые кристаллы клинопироксена

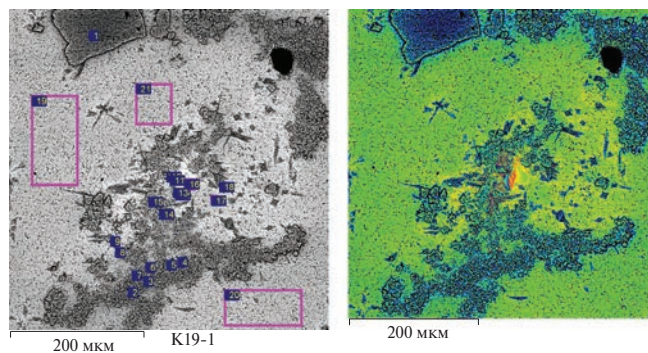


Рис. 6. СЭМ-изображение в обратно-рассеянных электронах образца сплава базальта с Gd_2O_3 , взятого в массовом отношении 4 : 1 (малиновый — Gd-содержащая кристаллическая фаза, желто-зеленый — стекло, синий — Cr-шпинель, магнезиоферрит, клинопироксен).

$Mg_{0.63}Ca_{0.56}Fe_{0.28}Gd_{0.21}Ti_{0.04}Al_{0.44}Si_{1.69}O_6$, которые содержат не более 15 мас% Gd_2O_3 (табл. 4). Вместе с магнезиоферритом кристаллизуется небольшое количество мелкой Gd-содержащей фазы. В образце КЛМ присутствуют крупные, не расплавившиеся зерна Cr-шпинели (рис. 6). Гадолиний в основном сосредоточен в фазах стекла и в меньшем количестве — клинопироксена и Gd-содержащей кристаллической фазы, в то время как фазы шпинели его практически не содержат.

При массовом отношении базальта и Gd_2O_3 , равном 2 : 1, фазовый состав КЛМ аналогичен образцу с неодимом (рис. 7). Игольчатые кристаллы Ca-Gd бритолита $Ca_{0.87}Gd_{3.96}Si_{3.00}O_{13}$ содержат 75 мас% Gd_2O_3 (табл. 5) и концентрируют большую часть гадолиния КЛМ. Стекло и клинопироксен $Mg_{0.62}Ca_{0.51}Fe_{0.23}Al_{0.55}Gd_{0.12}Ti_{0.06}Si_{1.72}O_6$ содержат 8 и 9 мас% Gd_2O_3 соответственно (табл. 5). Изометричные кристаллы магнезиоферрита (рис. 7) гадолиния не содержат.

Таким образом, редкоземельные элементы в КЛМ на основе плавного базальта при их относительно небольшом (менее 20 мас% оксидов) содержании концентрируются в стекле и в меньшем количестве — в клинопироксене в качестве изоморфной примеси. Собственные кристаллические фазы они образуют

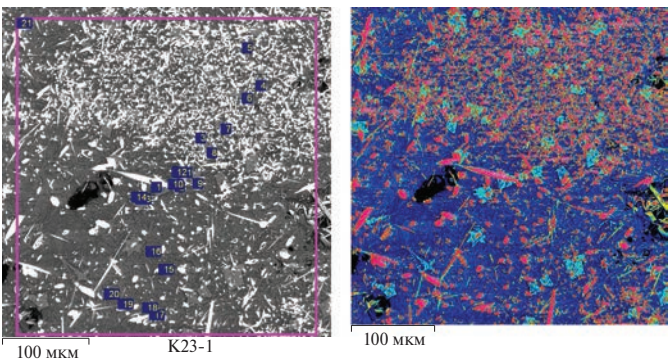


Рис. 7. СЭМ-изображение в обратно-рассеянных электронах образца сплава базальта с Gd_2O_3 , взятых в массовом отношении 2 : 1 (малиновый — Ca-Gd бритолит, голубой — магнезиоферрит, синий — клинопироксен, фиолетовый — стекло).

очень ограниченно. При увеличении общего содержания оксидов в КЛМ до 30 мас% церий локально сильно обогащает стекло, одновременно частично кристаллизуясь в форме церианита, а неодим и гадолиний образуют кристаллы бритолита. Одновременно с этим содержание РЗЭ в стекле уменьшается даже по сравнению с образцами КЛМ, имеющими меньшее валовое содержание оксидов РЗЭ.

Таблица 3. Элементный состав КЛМ, полученных в результате сплавления базальта с Nd_2O_3 , взятых в массовом отношении 4 : 1 и 2 : 1, в пересчете на оксиды, приведенный в сумме к 100%

Фаза		Оксид (мас%)								
		Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	Cr_2O_3	FeO
Базальт : Nd_2O_3 = 4 : 1 (рис. 4)										
Стекло I		2.54	3.52	9.63	43.49	0.85	3.62	1.33	0.31	4.49
Стекло II	Среднее	1.95	6.44	10.61	43.01	0.64	8.31	1.53	0.29	8.77
	Стандартное отклонение	0.22	0.35	0.60	1.56	0.11	0.29	0.20	0.12	0.44
Клинопироксен	Среднее	1.47*	8.43	10.11	41.97	0.57*	11.28	1.36	0.32	10.01
	Стандартное отклонение	0.35	0.79	0.46	1.52	0.16	0.90	0.27	0.18	0.45
Валовый состав матрицы		2.20	6.45	10.22	42.43	0.69	8.70	1.43	0.27	9.09
Базальт : Nd_2O_3 = 2 : 1 (рис. 5)										
Ca-Nd бритолит	Среднее	0.46*	0.33*	0.38*	15.82	0.02*	5.94	0.09*	—	0.13*
	Стандартное отклонение	—	—	0.25	2.42	0.01	0.32	—	—	—
Стекло	Среднее	2.92	3.31	16.39	51.81	1.14	4.88	2.51	—	4.03
	Стандартное отклонение	0.35	0.52	0.88	2.25	0.15	0.36	0.30	—	0.56
Клинопироксен	Среднее	1.38*	10.50	11.87	46.33	0.70*	11.94	1.98	0.17	6.72
	Стандартное отклонение	0.27	3.31	0.44	1.34	0.24	1.84	0.14	—	1.34
Валовый состав матрицы		2.11	6.53	11.64	36.67	0.56	5.84	0.90	2.44	8.79

*Содержания завышены из-за захвата соседних фаз при анализе.

Таблица 4. Элементный состав КЛМ, полученных в результате сплавления базальта с Gd_2O_3 , взятых в массовом отношении 4 : 1 и 2 : 1, в пересчете на оксиды, приведенный в сумме к 100%

Фаза		Оксид (мас%)									
		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Gd ₂ O ₃
Базальт : Gd_2O_3 = 4 : 1 (рис. 6)											
Стекло	Среднее	2.12	5.27	10.83	45.23	0.90	8.65	1.51	0.48	5.85	19.16
	Стандартное отклонение	0.47	0.72	0.80	2.28	0.19	0.70	0.26	0.55	1.01	1.02
Клинопироксен	Среднее	1.22*	10.19	9.16	41.10	0.41*	12.68	1.41	0.25	8.14	15.43*
	Стандартное отклонение	0.32	0.41	0.75	3.98	0.13	0.25	0.24	0.23	1.37	0.08
Базальт : Gd_2O_3 = 2 : 1 (рис. 7)											
Ca-Gd бритоцит	Среднее	0.06*	0.69*	—	18.73	0.02*	5.07	0.13*	0.30*	0.44*	74.56
	Стандартное отклонение	0.06	0.58	—	1.43	—	0.19	—	0.07	0.09	2.01
Стекло	Среднее	2.89	3.56	17.58	54.72	1.21	5.94	2.19	0.06	3.73	8.10
	Стандартное отклонение	0.44	0.42	0.81	4.33	0.29	0.74	0.70	0.04	1.00	2.81
Клинопироксен	Среднее	1.16*	10.74	12.09	44.35	0.58*	12.18	1.89	0.17	7.20	9.65*
	Стандартное отклонение	0.04	0.47	0.52	1.50	0.11	0.87	0.40	0.10	0.51	0.27
Валовый состав матрицы		1.78	5.88	12.23	39.08	0.69	6.56	1.58	0.05	6.38	25.77

*Содержания завышены из-за захвата соседних фаз при анализе.

В заключение необходимо отметить, что в результате сплавления базальта с оксидами Sr, Ln образуются стекломинеральные матрицы, представляющие интерес для изучения возможности иммобилизации как продуктов деления (Sr, Ln), так и актинидов. В перспективе каменное литье может не только быть использовано с успехом в качестве материалов контейнеров для хранения остеклованных БАО, но и заменить стекло в процессах иммобилизации БАО. Однако, учитывая высокое тепловыделение ^{90}Sr , при переходе от имитационных экспериментов к опытам с весовыми количествами радиоактивного стронция необходимы предварительные теплофизические расчеты по оценке температуры матрицы для различных количеств стронция. Поэтому количество ^{90}Sr , которое реально может быть иммобилизовано в каменном литье, может оказаться значительно меньше, поскольку условия хранения матриц определяются в первую очередь температурой поверхности пеналов и контейнеров. Проведение теплофизических расчетов может составить цель отдельного исследования.

БЛАГОДАРНОСТИ

РСМА на СЭМ TescanVega II XMU с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA Energy 450 проводили в Институте экспериментальной минералогии им. Д. С. Коржинского РАН (г. Черноголовка).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данилов С.С. Алюмо-железо-фосфатная стекломатрица для иммобилизации радиоактивных отходов: структура, кристаллизационная, гидролитическая и радиационная устойчивость: Дис. ... к.х.н. М.: ГЕОХИ РАН, 2018. 127 с.
2. Блохин П.А., Дорофеев А.Н., Линге И.И., Меркулов И.А., Сеелев И.Н., Тихомиров Д.В., Уткин С.С., Ханперская А.В. // Радиоактивные отходы. 2019. № 2 (7). С. 49.
3. Stefanovsky S.V., Stefanovsky O.I., Prusakov I.L., Kadyko M.I., Averin A. A., Nikonov B.S. // J. Non-Cryst. Solids. 2019. Vol. 512. P. 81.
4. Pyo J.Y., Lee Ch.W., Park H. S., Yang J.H., Um W., Heo J. // J. Nucl. Mater. 2017. Vol. 493. P. 1.
5. Юдинцев С.В. // Радиохимия. 2021. Т. 63. № 5. С. 403—430. <https://doi.org/10.31857/S0033831121050014>
6. Vance E.R. // MRS Bull. 1994. Vol. 19. N 12. P. 28—32. <https://doi.org/10.1557/S0883769400048661>.

7. Yang D., Xia Y., Wen J., Liang J., Mu P., Wang Z., Li Y., Wang Y. // *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 693. P. 565–572. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.227>
8. Shu X., Fan L., Hou C., Duan T., Wu Y., Chi F., Ma D., Lu X. // *Adv. Appl. Ceram.* 2017. Vol. 116. P. 272–277. <https://doi.org/10.1080/17436753.2017.1295647>
9. *Materials for Nuclear Waste Immobilization* / Eds M.I. Ojovan, N.C. Hyatt. Basel: MDPI, 2019. 220 p.
10. Стефановский С.В., Юдинцев С.В. // *Успехи химии*. 2016. Т. 85. № 9. С. 962.
11. Yudin S., Stefanovsky S., Nikonov B., Stefanovsky O., Nickolskii M., Skvortsov M. // *J. Nucl. Mater.* 2019. Vol. 517. P. 371.
12. Zhang Y.X., Liu S.L., OuYang S.L., Zhang X.F., Zhao Z.W., Jia X., Du Y.S., Deng L., Li B.W. // *Mater. Chem. Phys.* 2020. Vol. 252. Article 123061. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123061>
13. Крапухин В.Б., Кулемин В.В., Красавина Е.П., Лавриков В.А., Кулюхин С.А., Велешко И.Е., Велешко А.Н. // *Экологические системы и приборы*. 2014. № 1. С. 4.
14. Евсеев В.И., Байрон В.Г., Вагин В.В., Крылов В.С. Двухслойные контейнеры для длительного хранения и захоронения радиоактивных отходов // Сайт «Союз контейнеров Санкт-Петербурга». <http://souzlit.pro/58.html> (дата посещения: 14.11.2023)
15. Ершов Б.Г., Минаев А.А., Попов И.Б., Юрик Т.К., Кузнецов Д.Г., Иванов В.В., Ровный С.И., Гужавин В.И. // *Вопр. радиац. безопасности*. 2005. № 1. С. 13.
16. Matyunin Yu.I., Alexeev O.A., Ananina T.N. // *Global 2001 Int. Conf. on Back End of the Fuel Cycle: From Research to Solutions*. Paris, 2001. CD-ROM.
17. Huang X., Shu X., Li L., Chen S., Lu X., Liao B., Xie Y., Chen S., Dong F. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2023. Vol. 332. P. 105–117. <https://doi.org/10.1007/s10967-022-08657-8>
18. Lu X., Chen S., Shu X., Hou Ch., Tan H. // *Philos. Mag. Lett.* 2018. V. 98. N 4. P. 155–160. <https://doi.org/10.1080/09500839.2018.1511068>
19. Li L., Shu X., Tang H., Chen S., Huang W., Wei G., Shao D., Xie Y., Lu X. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2021. Vol. 328. P. 795–803. <https://doi.org/10.1007/s10967-021-07691-2>
20. Tong Q., Huo J., Zhang X., Cui Z., Zhu Y. // *Materials*. 2021. Vol. 14. Article 4709. <https://doi.org/10.3390/ma14164709>
21. Tong Q., Song Liu S., Huo J., Zhang X., Zhu Y., Zhang A. // *J. Non-Cryst. Solids*. 2023. Vol. 600. Article 122043. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.122043>
22. He Y., Shu X., Li L., Wen M., Wei G., Lu Y., Xie Y., Dong F., Chen Sh., Zhang K., Lu X. // *J. Non-Cryst. Solids*. 2023. Vol. 600. Article 122039. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.122039>
23. Кузнецов Д.Г., Иванов В.В., Попов И.Б., Ершов Б.Г. // *Радиохимия*. 2009. Т. 51. С. 63–66.
24. Martynov K.V., Kulemin V.V., Gorbacheva M.P., Kulyukhin S.A. // *Ann. Nucl. Energy*. 2021. Vol. 163. Article 108555. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2021.108555>
25. Kulemin V.V., Martynov K.V., Krasavina E. P., Rumer I. A., Kulyukhin S.A. // *Radiochemistry*. 2022. Vol. 64. N 2. P. 157–162. <https://doi.org/10.1134/S1066362222020060>

STONE-CAST MATRIX BASED ON AN ALLOY OF BASALT AND METAL OXIDES.

PART I. SYSTEM BASALT– M_xO_y ($M = \text{Sr, Ln}$)

K. V. Martynov*, V. V. Kulemin, E. P. Krasavina, I. A. Rumer, Yu. M. Nevolin, and S. A. Kulyukhin**

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr., 31, kopr. 4, Moscow, 119071 Russia
e-mail: *mark0s@mail.ru, **kulyukhin@ipc.rssi.ru*

Received March 22, 2023; revised December 19, 2023; accepted December 20, 2023

Abstract—This work examines stone-cast matrices (SCM) obtained by fusing basalt and Sr, Ln (Ce, Nd, Gd) oxides. It has been established that, as a result of the fusion of basalt with SrO, matrices are obtained containing glass and clinopyroxene as the main phases. Strontium partially replaces calcium in clinopyroxene, but mostly enriches the melt in contact with crystallizing clinopyroxene. When this melt cools, glass is formed containing up to 31 wt% SrO. As a result of the alloying of basalt with oxides of rare earth elements (REE) M_xO_y : CeO_2 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 , taken in a mass ratio of 4 : 1 and 2 : 1, SCM are formed, the main permanent phases of which are glass and clinopyroxene. In addition, magnesioferrite can crystallize from a basaltic melt upon cooling, and, depending on the mass ratio of basalt to M_xO_y , phases of cerianite CeO_2 or britholite $\text{Ca}(\text{Nd,Gd})_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ can crystallize.

Keywords: stone casting, strontium oxide, lanthanide oxides

УДК 546.799

УРАНСОДЕРЖАЩИЕ КАМНЕЛИТЫЕ МАТРИЦЫ

© 2024 г. К. В. Мартынов*, В. В. Кулемин, Е. П. Красавина, И. А. Румер, Г. В. Костикова, Ю. М. Неволин, С. А. Кулюхин**

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

e-mail: *mark0s@mail.ru, **kulyukhin@ipc.rssi.ru

Получена 13.11.2023, после доработки 19.12.2023, принята к публикации 20.12.2023

В работе исследованы камнелитые матрицы (КЛМ), полученные в результате сплавления базальта как с урансодержащим перлитом марки М150, так и с U_3O_8 при температуре 1623 К на воздухе в течение 5 ч. В результате сплавления базальта с перлитом марки М150, не содержащим урана, получают матрицы, содержащие в качестве основных фаз стекло и шпинель. При сплавлении базальта и урансодержащего перлита марки М150 образуются КЛМ, основными фазами которых являются две разные по составу Сг-шпинели, урансодержащее стекло и дендритовидные алюмосиликатные кристаллы. При сплавлении базальта и U_3O_8 , взятых в исходном массовом отношении 1 : 1, образуется КЛМ, основными фазами которой являются UO_3 , CaU_3O_{10} , $(Al, Cr, Fe)_2U_2O_9$, плагиоклаз и урансодержащее стекло. Исследована скорость выщелачивания урана из сплава базальта с урансодержащим перлитом М150, содержащего ~7.2 мас% U, и КЛМ, полученной сплавлением базальта с U_3O_8 и содержащей ~42.5 мас% U, в H_2O после 28 сут контакта при 298 К.

Ключевые слова: каменное литье, триурана октаоксид, перлит, выщелачивание

DOI: 10.31857/S0033831124010039

В работах [1–11] изучалась возможность использования природного базальта в качестве матрицы для иммобилизации актинидов. В работе [3] приведены данные по включению различных компонентов жидких высокоактивных отходов (ВАО), главным образом актинидов, в состав ряда горных пород. В работе [4] показана возможность включения в камнелитые матрицы до ~5–7 мас% PuO_2 . В зависимости от состава РАО основными кристаллическими фазами в стеклокерамике могут быть авгит, шпинели, магнезиоферрит, магнетит, герцинит, псевдобрукит, повеллит, фторапатит и др.

В работах [12–14] изучено распределение U в камнелитых матрицах, полученных в результате сплавления базальта и коллекторов на основе Al_2O_3 и SiO_2 , содержащих U.

Предварительно в работе [12] показано, что в результате сплавления порошкообразных базальта и Al_2O_3 , не содержащей UO_3 , образуются фазы шпинели, обогащенной Mg, Al, Cr и Fe, ильменита, основного плагиоклаза (битовнита) и K-Na алюмосиликатного стекла.

В то же время в результате сплавления базальта и Al_2O_3 , содержащего U, получились камнелитые матрицы (КЛМ), основными фазами которых являются шпинель, плагиоклаз и урансодержащее стекло. Соотношения и размер кристаллов этих фаз отличаются от аналогичной КЛМ без урана [12]. В наиболее концентрированной форме (97 мас% UO_3) уран

выделился в виде оксидной кристаллической фазы, локализованной на не растворившемся в расплаве фрагменте коллектора Al_2O_3 . Помимо локализации на фазе коллектора Al_2O_3 ураном также заметно обогащена фаза титансодержащего сложного оксида, предположительно ильменита. Она содержит до 62 мас% UO_3 . В фазе стекла уран распределен неравномерно, и его содержание находится в диапазоне от ~5 до ~10 мас% UO_3 .

При сплавлении порошкообразных базальта и SiO_2 образуется камнелитая матрица, основными фазами которой являются фаза шпинели, обогащенная Cr и Fe, фаза Mg-Ca алюможелезосиликатного стекла, обогащенного K, Na и Ti, а также фаза кварца, практически не содержащая примесных ионов [13].

С другой стороны, в результате сплавления базальта с SiO_2 , содержащим U, образуются КЛМ, основными фазами которых являются не расплавленные фрагменты SiO_2 , обрамленные дендритовидными кристаллами, и базальтовое стекло с включениями новообразованных кристаллов шпинели. На границе включений SiO_2 присутствуют дендритовидные кристаллы. Также в системе присутствуют два типа стекла: тип I — стекло, образовавшееся из расплава при кристаллизации дендритовидных кристаллов; тип II — базальтовое стекло. При этом в дендритовидных кристаллах урана меньше, чем в фазе базальтового стекла. Фаза шпинели вообще не содержит урана.

Помимо Al_2O_3 и силикагеля в качестве коллекторов могут выступать другие материалы, такие как перлит, в состав которого может входить до 75 мас% SiO_2 и 15 мас% Al_2O_3 . Сплавление базальта с перлитом может быть использовано при решении проблемы иммобилизации перлита насыпных фильтров, применяемых для осветления растворов в процессах гидрометаллургической переработки ОЯТ [15–17]. В данном случае использованный перлит может содержать не только не растворимые примеси и осадки («белые включения», молибдат циркония, остатки оболочек ТВЭЛов и т.д.), но и небольшие количества растворимых соединений актинидов и продуктов деления (ПД), которые остаются в порах перлита. Кроме того, перлитные суспензии представляют опасность с точки зрения взрывопожаробезопасности [16]. В связи с этим изучение сплава перлита, содержащего актиниды и ПД, с базальтом представляет актуальную проблему. В качестве исследуемого элемента был выбран уран, который встречается в различных количествах практически во всех видах РАО, образованных при переработке ОЯТ [18]. В дальнейшем предполагается расширить перечень радионуклидов.

С учетом вышесказанного представляло интерес изучить распределение урана в КЛМ, полученных в результате сплавления базальта и урансодержащего перлита, а также сравнить полученные данные с данными по распределению урана в КЛМ, полученных сплавлением базальта непосредственно с чистым оксидом урана U_3O_8 . Кроме того, необходимо было изучить устойчивость полученных матриц к выщелачиванию урана. Это и составило цель данной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ марки х.ч., дистиллированную воду и перлитовый песок (ПП) марки М150, содержащий 85% гранул размером более 0.16 мм (далее — ПП). Основные компоненты ПП следующие (мас%): SiO_2 (65–75), Al_2O_3 (10–16), K_2O (до 5), Na_2O (до 4), Fe_2O_3 (от долей до 3), MgO (от долей до 1), CaO (до 2), H_2O (2–6). ПП использовали в экспериментах без какой-либо механической обработки.

Импрегнирование гранулированного ПП проводили методом пропитки матриц водными растворами $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ с последующим модифицированием прекурсоров. Объем раствора составлял ~50% свободного объема ПП. Количество $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ в водном растворе соответствовало его содержанию в гранулированном ПП, равному 30 мас%. Модифицирование прекурсоров проводили путем их нагревания на воздухе в течение 5 ч при температуре 973 К. Во всех исследованных композитах и прекурсорах содержание урана составляло ~14.3 мас%.

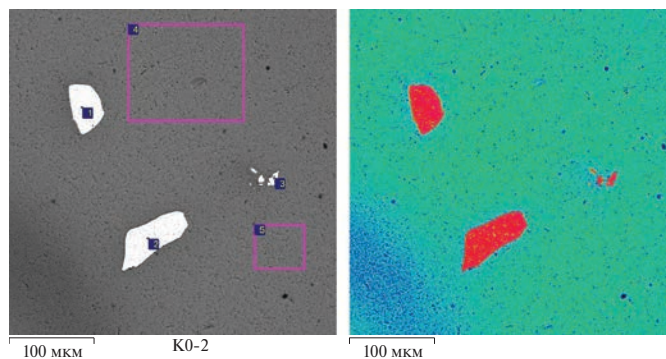


Рис. 1. СЭМ-изображение в обратно-рассеянных электронах образца сплава базальта с ПП, взятых в массовом отношении 1 : 1 (красный — шпинель, зеленый — стекло).

Октаоксид триурана U_3O_8 получали прокаливанием $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при температуре 1073 К на воздухе в течение 8 ч.

В работе исследованы КЛМ, полученные сплавлением порошкообразного базальта с ПП, как чистым, так и содержащим уран, а также с порошкообразным U_3O_8 .

Компонентный состав (в пересчете на оксиды) базальта, используемого в работе, следующий, мас%: Na_2O 2.15, MgO 7.85, Al_2O_3 13.17, SiO_2 51.3, K_2O 0.85, CaO 10.12, TiO_2 1.85, MnO 0.18, FeO 11.46, Cr_2O_3 0.005. Порошок базальта содержал 0.9, 6.1, 45.9 и 47.1% частиц с размерами >1, 1.0–0.5, 0.5–0.1 и <0.1 мм соответственно.

Исходную смесь для сплавления готовили следующим образом. Куски базальта измельчали до порошкообразного состояния с помощью щековой мельницы. Готовили для сплавления порошкообразные исходные смеси, в которых массовое отношение базальта к ПП (или U_3O_8) равнялось 1 : 1. Содержание оксидов металлов менялось от ~7.2 до 50 мас%.

Плавнение проводили в корундовых тиглях на воздухе при медленном нагревании до температуры 1623 К с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Нагревание проводили в муфельной печи марки ЭКПС (Россия). После полного охлаждения из образовавшейся камнелитой матрицы вырезали образцы для проведения физико-химических исследований.

Элементный состав камнелитых матриц, полученных сплавлением базальта с ПП, содержащим уран и без него, и U_3O_8 изучали методом рентгено-спектрального микроанализа [12, 13]. Элементный состав представлен в форме содержания компонентов (оксидов), приведенных в сумме к 100%, или в виде кристаллохимических формул. Содержание кислорода рассчитывали по стехиометрии.

Порошковые рентгенограммы модифицированных прекурсоров ПП, содержащих U(VI), получали на рентгеновском порошковом дифрактометре AERIS фирмы Malvern Panalytical (Нидерланды) при

следующих параметрах: излучение CuK_α (длина волны 1.5418 Å), Ni фильтр, 40 кВ, 15 мА. Для каждого образца порошковые рентгенограммы снимали по 3 раза при скорости сканирования 0.27 с^{-1} и шаге сканирования 2θ , равном 0.011 град.

Эксперименты по выщелачиванию урана из КЛМ, полученных сплавлением урансодержащего ПП или U_3O_8 с базальтом, в H_2O проводили при температуре 298 К в течение 28 и 56 сут в соответствии со стандартом [19]. Для КЛМ, полученных сплавлением урансодержащего перлита с базальтом, образцы, взятые для изучения выщелачивания, имели следующие характеристики: открытая поверхность $\sim 1.89 \text{ см}^2$, масса $\sim 0.67 \text{ г}$, удельное содержание урана $\sim 72 \text{ мг/г}$. Для КЛМ, полученных сплавлением базальта с U_3O_8 , образцы имели следующие характеристики: открытая поверхность $\sim 2.66 \text{ см}^2$, масса $\sim 0.80 \text{ г}$, удельное содержание урана $\sim 425 \text{ мг/г}$.

Содержание урана в выщелатах ($V = 30 \text{ мл}$) определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) на приборе Agilent 7500ce (Agilent Technologies, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены СЭМ-изображения КЛМ, полученных в результате сплавления базальта с ПП, не содержащим урана, при 1623 К на воздухе в течение 5 ч, а в табл. 1 — элементные составы соответствующих матриц в пересчете на оксиды. При сплавлении базальта и перлита в массовом соотношении 1:1, как и при сплавлении базальта с Al_2O_3 [12] и SiO_2 [13], образуется матрица, содержащая фазы шпинели и стекла (рис. 1).

Фазы шпинели обогащены Mg, Cr, Mn и Fe по отношению к фазе стекла. В то же время фаза стекла обогащена Na, Al, Si, K, Ca и Ti. Плавление базальта и перлита приводит к частичному растворению в расплаве Fe—Cr шпинели I, содержащейся в базальте. При остывании расплава образуется Na—K алюмосиликатное стекло и Cr—Fe шпинель II.

Таким образом, в результате сплавления порошкообразных базальта и перлита образуются

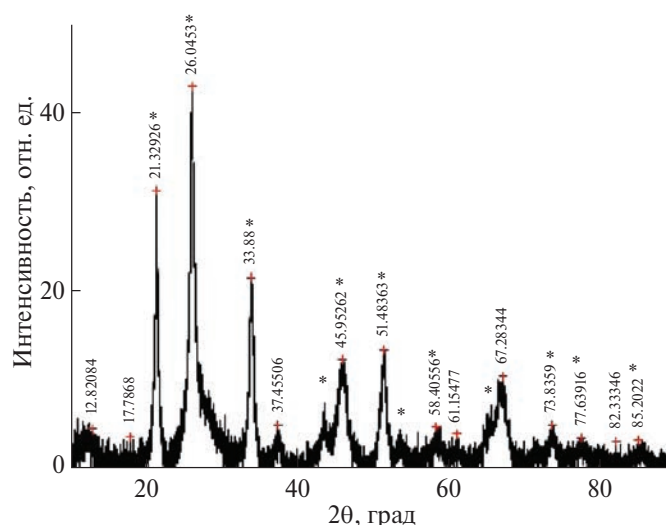


Рис. 2. Порошковая рентгенограмма матрицы ПП марки M150, содержащего 30 мас% $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, после термической обработки на воздухе при 973 К в течение 5 ч (звездочкой обозначены рефлексы UO_3 [20]).

новообразованная фаза шпинели, обогащенная Cr и Fe, а также фаза Na—K алюмосиликатного стекла, обогащенного Ca и Ti.

В работах [12–14] отмечено, что при сплавлении базальта с нитратом U(VI) наблюдается сильное газовыделение, в результате которого происходит образование пористой матрицы с большими кавернами. В то же время показано, что при сплавлении базальта с Al_2O_3 или SiO_2 , содержащими соединения U(VI), происходит образование монолитной матрицы. С учетом результатов работ [12–14] для сплавления с базальтом нами были использованы матрицы на основе ПП марки M150, содержащего соли U(VI).

Исследование порошковых дифрактограмм ПП марки M150, содержащего 30 мас% $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, после прокаливания на воздухе в течение 5 ч при 973 К показало, что уран в составе матриц находится в виде UO_3 (рис. 2) [20].

На рис. 3 приведено СЭМ-изображение КЛМ, полученной в результате сплавления базальта

Таблица 1. Элементный состав КЛМ, полученных в результате сплавления базальта с ПП в массовом отношении 1 : 1, в пересчете на оксиды

Фаза	Номер на рис. 1	Оксид (мас%)										
		Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	Cr_2O_3	MnO	FeO	Сумма
Шпинель I	1	0.25	13.91	6.15	0.48	0.01	0.12	0.18	44.16	0.90	29.60	95.76
	2	—	14.44	7.03	0.21	0.05	—	0.55	41.83	0.69	32.51	97.31
Шпинель II	3	0.50	14.28	6.87	7.49	0.35	0.23	0.69	20.69	0.85	45.43	97.36
Стекло	4	2.74	3.75	12.89	61.45	2.75	6.15	1.19	0.04	0.13	6.01	97.10
	5	2.78	3.81	13.15	62.97	2.56	6.21	1.11	0.10	0.17	6.19	99.05

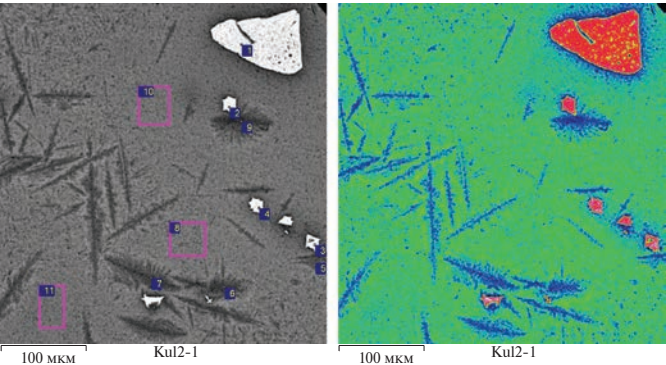


Рис. 3. СЭМ-изображение в обратно-рассеянных электронах образца сплава базальта с урансодержащим ПП, взятых в массовом отношении 1 : 1 (красный — Cr–Fe шпинель, зеленый — стекло, синий — дендритовидные кристаллы).

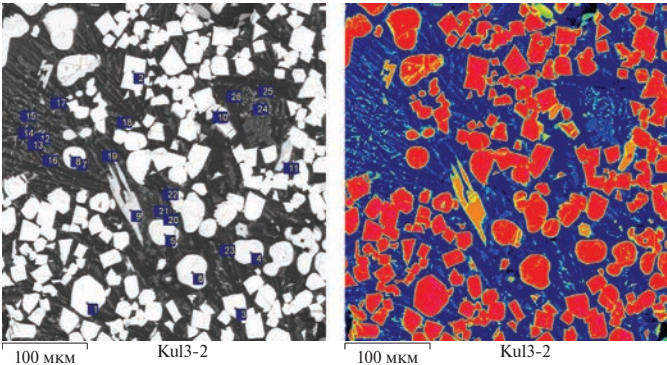


Рис. 4. СЭМ-изображение в обратно-рассеянных электронах сплава базальта с U_3O_8 в массовом отношении 1 : 1 (красный — UO_3 и CaU_3O_{10} , оранжевый — $(Al,Cr,Fe)_2U_2O_9$, синий — титаномагнетит, фиолетовый — плагиоклаз, периклаз и стекло).

с урансодержащим ПП при 1623 К на воздухе в течение 5 ч, а в табл. 2 — элементный состав соответствующей матрицы в пересчете на оксиды.

В результате сплавления базальта с урансодержащим ПП образуются КЛМ, основными фазами которых являются новообразованная Cr–Fe шпинель II, стекло и дендритовидные кристаллы. Реликтовая Fe–Cr шпинель I также сохранилась в КЛМ. Относительно минералогической принадлежности дендритовидных кристаллов и их состава что-то конкретное сказать затруднительно, кроме того, что это алюмосиликат, обогащенный Mg относительно стекла.

Фаза Cr–Fe шпинели II практически не содержит урана. Уран сконцентрирован в фазах стекла и дендритовидных кристаллов. Фазы стекла и дендритовидных кристаллов помимо Al и Si также обогащены

относительно фазы шпинели по Na, K, Ca и Ti. Повышенное содержание урана в алюмосиликатных кристаллах может быть также вызвано эффектом захвата стекла в зону возбуждения образца электронным пучком при РСМА из-за их небольшого размера.

Высокое содержание урана в фазах стекла и дендритовидных кристаллов обусловлено тем фактом, что уран в систему вносили в виде ПП-14.3 мас% U, в котором наблюдается высокое содержание SiO_2 и Al_2O_3 относительно других окислов. Поскольку в дендритовидных кристаллах урана меньше, чем в фазе стекла, можно сделать вывод, что при образовании дендритовидных кристаллов уран отжимается в расплав и обогащает стекло.

С целью выяснения возможности включения максимального количества радионуклидов была

Таблица 2. Элементный состав КЛМ, полученных в результате сплавления базальта с ПП, содержащего уран, в массовом отношении 1 : 1, в пересчете на оксиды

Фаза	Номер на рис. 3	Оксид (мас%)											
		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	UO ₃	Сумма
Шпинель I	1	0.06	16.37	6.5	0.12	0.06	0.16	0.19	39.72	0.44	32.02	0.14	96.13
Шпинель II	2	0	12.29	5.05	0.17	0.11	0.02	0.75	16.31	0.87	51.58	0.27	87.66
	3	0.27	14.65	5.95	0.42	0.03	0.17	0.81	18.23	0.67	52.82	0.05	94.59
	4	0	16.08	6.42	0.23	0.02	0.13	0.72	16.42	0.52	53.34	0	94.65
Стекло	8	2.06	5.13	12.78	55.15	1.64	7.06	1.43	0.08	0.28	7.03	6.3	98.94
	10	2.24	5.18	12.46	54.97	1.67	6.96	1.17	0	0.13	7.07	5.61	97.86
	11	2.5	4.84	13.02	55.22	1.8	7.07	1.54	0.03	0.22	7.03	5.46	98.72
Дендритовидные кристаллы	6	1.71	9.06	11.49	54.17	1.66	7.93	1.09	0.16	0	6.38	3.77	97.63
	7	1.69	10.21	12.13	56.59	1.55	7.93	0.98	0.18	0.16	6.35	4.13	101.9
	9	1.94	11.04	11.33	55.03	1.6	6.83	1.16	0.29	0.26	6.14	3.47	99.08
Смесь кристаллов и стекла	5	2.54	6.95	12.71	58.2	1.9	7.32	1.07	0	0.13	6.19	5.45	102.63

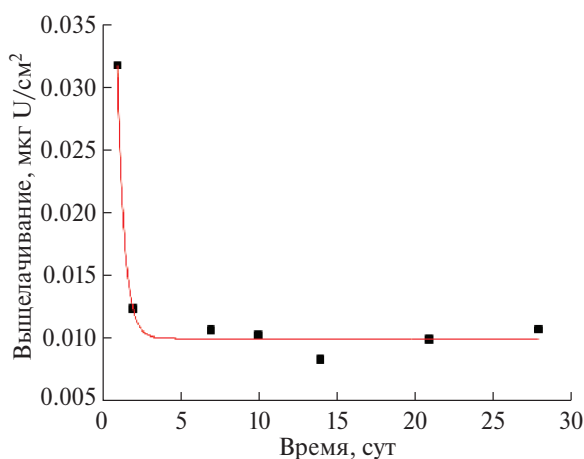


Рис. 5. Кривая выщелачивания урана из КЛ–ПП-7.2 мас% U в воду при 298 К.

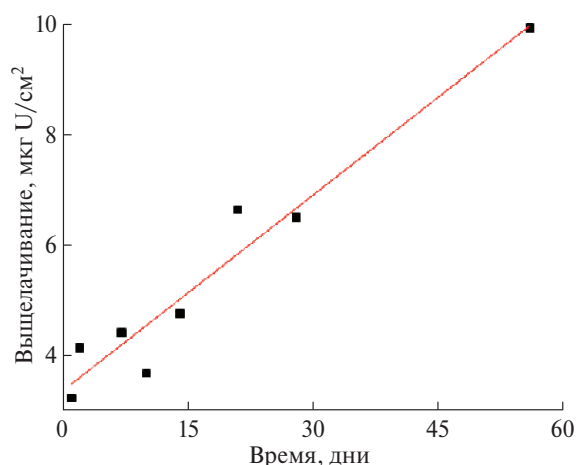


Рис. 6. Кривая выщелачивания урана из КЛМ, полученной в результате сплавления базальта с U_3O_8 , взятых в массовом отношении 1 : 1, в воду при 298 К.

синтезирована КЛМ путем сплавления базальта с U_3O_8 , взятых в массовом отношении 1 : 1. На рис. 4 приведено СЭМ-изображение в обратно-рассеянных электронах КЛМ, полученных в результате сплавления базальта с U_3O_8 при 1623 К на воздухе в течение 5 ч, а в табл. 3 — элементный состав фаз синтезированной матрицы в пересчете на оксиды.

В результате сплавления базальта и U_3O_8 получились КЛМ, основными фазами которых являются кристаллические соединения урана, образующие крупные изометрические или пластинчатые зерна, занимающие не менее 60% образца, плагиоклаз и урансодержащее стекло (рис. 4). Также в матрице в небольших количествах присутствуют Ti-содержащий магнетит и Mg-содержащая фаза, вероятно, периклаз. Их зерна слишком мелкие для выполнения анализа без значительного захвата соседних фаз.

В наиболее концентрированной форме уран выделился в виде оксидной кристаллической фазы UO_3 , а также соединений $Mg_{0.15}Ca_{0.93}Fe_{0.09}U_{2.90}O_{10}$ и $Mg_{0.08}Fe_{0.72}Al_{0.27}Cr_{0.86}Ti_{0.14}U_{2.08}O_9$, близких по составу к CaU_3O_{10} и $(Al,Cr,Fe)_2U_2O_9$. Две последние кристаллические фазы содержат 92 и 80 мас% UO_3 соответственно (табл. 3). Количество стекла, содержащего 21 мас% UO_3 , в образце КЛМ невелико. Плагиоклаз представлен лабрадором $Na_{0.30}Ca_{0.63}Al_{1.50}Si_{2.41}O_8$ и не содержит урана. Титаномагнетит и периклаз также стерильны по отношению к урану.

Таким образом, в результате сплавления базальта и U_3O_8 в массовом соотношении 1 : 1 получена наиболее закристаллизованная КЛМ, основными урансодержащими фазами которой являются кристаллические соединения урана (UO_3 , CaU_3O_{10} и $(Al,Cr,Fe)_2U_2O_9$), составляющие не

Таблица 3. Элементный состав КЛМ, полученных в результате сплавления базальта с U_3O_8 , взятых в массовом отношении 1 : 1, в пересчете на оксиды, приведенные в сумме к 100%

Фаза		Оксид (мас%)										
		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	UO ₃
CaU ₃ O ₁₀	Среднее	0.11*	0.69*	0.12*	0.10*	0.17*	5.75	0.28*	—	0.12*	0.68*	91.97
	Стандартное отклонение	0.01	0.17	—	0.05	0.13	0.44	0.11	—	0.01	0.21	4.40
(Al, Cr, Fe) ₂ U ₂ O ₉	Среднее	0.09*	0.43*	1.88	—	—	0.12*	1.46	8.79	0.05*	6.94	80.25
	Стандартное отклонение	—	0.02	0.06	—	—	—	0.18	0.64	0.01	0.44	2.98
Плагиоклаз	Среднее	3.33	0.71*	27.75	52.49	0.25*	12.83	0.18*	0.11*	0.10	1.66*	0.59
	Стандартное отклонение	0.36	0.72	2.39	1.91	0.10	1.03	0.08	0.17	0.12	0.24	0.83
Стекло	Среднее	2.29	2.96	12.81	50.02	1.42	4.42	1.59	0.16	0.25	3.17	20.90
	Стандартное отклонение	0.13	0.37	1.60	2.47	0.21	0.12	0.85	0.08	0.35	1.17	5.37

* Содержания завышены из-за захвата соседних фаз при анализе.

менее 60% образца и содержащие соответственно 100, 92 и 80 мас% UO_3 , а также стекло, содержащее 21 мас% UO_3 . Кристаллические фазы — плагиоклаз, титаномагнетит и периклаз, слагающие не более 30% образца, урана не содержат.

С целью практического применения полученных матриц представляло интерес изучить выщелачивание урана в воду из КЛМ, полученных сплавлением базальта как с ПП-14.3 мас% U, так и с U_3O_8 .

На рис. 5 и 6 приведены кривые выщелачивания урана из КЛМ—ПП-7.2 мас% U и КЛМ-43 мас% U в воду при 298 К в течение 28 и 56 сут. Замена воды, контактирующей с образцом КЛМ, проводилась через 1, 2, 7, 10, 14, 21, 28 и 56 сут.

Как видно из рис. 5, количество урана, выщелачиваемое водой с 1 см^2 образца КЛМ—ПП-7.2 мас% U, сильно понижается на 2-е сутки и практически не меняется после 3 суток контакта воды с образцом КЛМ.

Скорость выщелачивания U из образца (R , г/($\text{см}^2 \cdot \text{сут}$)) за определенный интервал времени рассчитывали по формуле

$$R = a/(\bar{A}_0 S_\tau), \quad (1)$$

где a — количество радионуклида в водном контактном растворе, отобранном по истечении n -го периода выщелачивания, мкг; $\bar{A}_0$ — удельное содержание радионуклида в образце КЛМ, мкг/г; S — площадь открытой поверхности образца КЛМ, см^2 ; τ — продолжительность периода выщелачивания, сут.

В результате проведенных исследований установлено, что через 28 сут контакта КЛМ—ПП-7.2 мас% U с H_2O при 298 К скорость выщелачивания урана из исследованных образцов составляет $\sim 2.0 \cdot 10^{-8}$ г/($\text{см}^2 \cdot \text{сут}$), что на полтора десятичных порядка ниже значений, которые предъявляются к матричным материалам для захоронения кондиционированных ВАО [21].

На рис. 6 приведена кривая выщелачивания урана из КЛМ-43 мас% U в воду при 298 К в течение 56 сут. Как видно из рис. 6, количество урана, выщелачиваемое водой с 1 см^2 образца, постоянно увеличивается в течение 56 сут контакта воды с образцом КЛМ. Постоянное увеличение количества выщелачиваемого урана связано, по-видимому, с растворимостью соединений UO_3 , $\text{CaU}_3\text{O}_{10}$ и $(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe})_2\text{U}_2\text{O}_9$, представляющих главные фазы КЛМ (рис. 4, табл. 3). Несмотря на низкую растворимость данных соединений урана, полученная КЛМ, содержащая ~43 мас% U, не может быть рекомендована для захоронения ВАО [21]. С другой стороны, снижение содержания U_3O_8 в исходной смеси с базальтом, возможно, позволит получить стекломинеральные матрицы, которые отвечают требованиям захоронения ВАО [21]. Однако это требует дополнительных исследований.

В заключение необходимо отметить, что в результате сплавления базальта с урансодержащим

перлитом образуются стекломинеральные матрицы, представляющие интерес для изучения возможности иммобилизации радионуклидов. В перспективе каменное литье может не только быть использовано с успехом в качестве материалов контейнеров для хранения остеклованных ВАО, но и заменить стекло в процессах иммобилизации ВАО. Кроме того, сплавление перлита с базальтом позволит произвести локализацию использованного перлита насыпных фильтров.

БЛАГОДАРНОСТИ

Анализ выщелатов на содержание урана методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) на приборе Agilent 7500ce (Agilent Technologies, США) проводили в центре коллективного пользования физическими методами исследования в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

РСМА на СЭМ TescanVega II XMU с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA Energy 450 проводили в Институте экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН (г. Черноголовка).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной статьи заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крапухин В.Б., Кулемин В.В., Красавина Е.П., Лавриков В.А., Кулюхин С.А., Велешко И.Е., Велешко А.Н. // Экологические системы и приборы. 2014. № 1. С. 4.
2. Евсеев В.И., Байрон В.Г., Вагин В.В., Крылов В.С. Двухслойные контейнеры для длительного хранения и захоронения радиоактивных отходов // Сайт «Союз литейщиков Санкт-Петербурга». <http://souzlit.pro/58.html> (дата посещения: 14.11.2023).
3. Ершов Б.Г., Минаев А.А., Попов И.Б., Юрик Т.К., Кузнецов Д.Г., Иванов В.В., Ровный С.И., Гужавин В.И. // Вопр. радиац. безопасности. 2005. № 1. С. 13.
4. Matyunin Yu.I., Alexeev O.A., Ananina T.N. // Global 2001 Int. Confer. on Back End of the Fuel Cycle: From Research to Solutions. Paris, 2001. CD-ROM.
5. Huang X., Shu X., Li L., Chen S., Lu X., Liao B., Xie Y., Chen S., Dong F. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2023. V. 332. P. 105–117. <https://doi.org/10.1007/s10967-022-08657-8>
6. Lu X., Chen S., Shu X., Hou Ch., Tan H. // Philos. Mag. Lett. 2018. V. 98. N 4. P. 155–160. <https://doi.org/10.1080/09500839.2018.1511068>
7. Li L., Shu X., Tang H., Chen S., Huang W., Wei G., Shao D., Xie Y., Lu X. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2021. V. 328. P. 795–803. <https://doi.org/10.1007/s10967-021-07691-2>

8. Tong Q., Huo J., Zhang X., Cui Z., Zhu Y. // Materials. 2021. V. 14. Article 4709. <https://doi.org/10.3390/ma14164709>
9. Tong Q., Song Liu S., Huo J., Zhang X., Zhu Y., Zhang A. // J. Non-Cryst. Solids. 2023. Vol. 600. Article 122043. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.122043>
10. He Y., Shu X., Li L., Wen M., Wei G., Lu Y., Xie Y., Dong F., Chen Sh., Zhang K., Lu X. // J. Non-Cryst. Solids. 2023. Vol. 600. Article 122039. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.122039>
11. Кузнецов Д.Г., Иванов В.В., Попов И.Б., Ершов Б.Г. // Радиохимия. 2009. Т. 51. С. 63–66.
12. Martynov K.V., Kulemin V.V., Gorbacheva M.P., Kulyukhin S.A. // Ann. Nucl. Energy. 2021. Vol. 163. Article 108555. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2021.108555>
13. Kulemin V.V., Martynov K.V., Krasavina E. P., Rumer I.A., Kulyukhin S.A. // Radiochemistry. 2022. Vol. 64. N 2. P. 157–162. <https://doi.org/10.1134/S1066362222020060>
14. Кулюхин С.А., Кулемин В.В., Мартынов К.В., Красавина Е.П., Горбачева М.П., Румер И.А., Крапухин В.Б. // Вопр. радиац. безопасности. 2020. № 4. С. 35–43.
15. Патент РФ № 2256966. 2003.
16. Соколов И.П., Шарафутдинов Р.Б. Введение в обеспечение взрывобезопасности объектов ядерного топливного цикла: Труды НТЦ ЯРБ. Ч. 1: Специфика взрывоопасности ОЯТЦ. М.: НТЦ ЯРБ, 2019. 200 с.
17. Chou Y.-S., Singh B., Chen Y.-S., Yen S.-C. // Nucl. Eng. Technol. 2022. Vol. 54. P. 220–225. <https://doi.org/10.1016/j.net.2021.07.021>
18. Praveena N., Jena Hr., Bera S., Kumar R., Jha S. N., Bhattacharyya D. // Prog. Nucl. Energy. 2021. Vol. 131. Article 103579. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2020.103579>
19. ГОСТ Р 52126–2003: Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. М.: Госстандарт России, 2003. 8 с.
20. JCPDS — Int. Centre for Diffraction Data. PDF 01-012-0043, UO_3 .
21. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности» (НП-019-15). Введены приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 25 июня 2015 г. № 242.

URANIUM-CONTAINING STONE-CAST MATRICES

K. V. Martynov*, V. V. Kulemin, E. P. Krasavina, I. A. Rumer, G. V. Kostikova,
Yu. M. Nevolin, and S. A. Kulyukhin**

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr., 31, kopr. 4, Moscow, 119071 Russia*

*e-mail: *mark0s@mail.ru, **kulyukhin@ipc.rssi.ru*

Received November 13, 2023; revised December 19, 2023; accepted December 20, 2023

Abstract—This work examines stone-cast matrices (SCM) obtained by fusing basalt with both uranium-containing pearlite grade M150 and U_3O_8 at a temperature of 1623 K in air for 5 h. As a result of fusing basalt with uranium-free M150 grade pearlite, matrices are obtained containing glass and spinel as the main phases. When basalt and uranium-containing pearlite of grade M150 are fused, SCMs are formed, the main phases of which are two Cr-spinels of different compositions, uranium-containing glass, and dendritic aluminosilicate crystals. When basalt and U_3O_8 taken in the initial mass ratio of 1:1 are alloyed, SCM is formed, the main phases of which are UO_3 , $\text{CaU}_3\text{O}_{10}$, $(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe})_2\text{U}_2\text{O}_9$, plagioclase, and uranium-containing glass. The rate of uranium leaching from a basalt alloy with uranium-containing pearlite M150 containing ~7.2 wt% U and SCM obtained by fusing basalt with U_3O_8 and containing ~42.5 wt% U, in H_2O after 28 days of contact at 298 K was studied.

Keywords: stone casting, triuranium octoxide, perlite, leaching

УДК 546.799

КАМНЕЛИТАЯ МАТРИЦА НА ОСНОВЕ СПЛАВА БАЗАЛЬТА И ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ.

ЧАСТЬ II. СИСТЕМА БАЗАЛЬТ–ZrO₂

© 2024 г. К. В. Мартынов*, В. В. Кулемин, Е. П. Красавина, И. А. Румер,
Г. В. Костикова, С. А. Кулюхин**

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

Получена 18.05.2023, после доработки 27.11.2023, принята к публикации 04.12.2023

Исследовано фазообразование в камнелитых матрицах (КЛМ), полученных в результате взаимодействия расплавленного базальта с ZrO₂ при 1623 К в течение 5 ч на воздухе. Базальт, расплавленный при вышеуказанных условиях, в качестве основных фаз содержит две шпинели (реликтовую и новообразованную), клинопироксен состава Mg_{0.66}Ca_{0.60}Fe_{0.26}Ti_{0.05}Al_{0.66}Si_{1.80}O₆ и стекло. При сплавлении базальта с ZrO₂, взятых в массовом отношении 1 : 1, образуются КЛМ, содержащие в качестве основных фаз циркон (ZrSiO₄), стекло и бадделеит (ZrO₂). Цирконий сконцентрирован в основном в двух фазах — цирконе и бадделеите. Скорость выщелачивания Zr из синтезированной КЛМ в H₂O после 28 сут составляет ~1.0 × 10⁻⁹ г/(см²·сут).

Ключевые слова: камнелитая матрица, базальт, оксид циркония, выщелачивание

DOI: 10.31857/S0033831124010042

Одним из проблемных элементов, требующих специального внимания в процессах переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), является цирконий. Цирконий входит в состав конструкционных материалов (оболочки ТВЭЛов из Zr-содержащих сплавов) [1, 2] и нового толерантного металлического U–Zr топлива [3, 4], а также является продуктом деления (ПД) ядерного топлива [5].

Термохимические методы обработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) рассматриваются как начальная операция в схеме переработки ОЯТ как современных, так и перспективных реакторов [6–9]. На данном этапе одновременно с окислительной перекристаллизацией ОЯТ возможно термохимическое охрупчивание циркониевой оболочки ТВЭЛов реакторных установок типа ВВЭР и РБМК. Оболочка ТВЭЛа после термохимического охрупчивания может быть разрушена с 10–20-кратно меньшим усилием, чем оболочка, не прошедшая охрупчивание [10]. В результате частичного охрупчивания образуется радиоактивный ZrO₂, который при дальнейшем растворении ОЯТ выпадает в виде гидратированного осадка состава ZrO₂ × nH₂O. Следует отметить, что в результате окисления сплава Zr–Nb происходит образование ZrO₂ и Nb₂O₅, которые также должны быть отделены от металлической фазы Zr–Nb и направлены на захоронение в составе матриц из стекла или керамики. Сплав Zr–Nb предполагается направлять на переплавку в печах ИПХТ или проводить его

очистку в расплавах хлоридов щелочей для будущего применения [11].

Высокотемпературное окисление сплава U-10 мас% Zr в окислительной атмосфере приводит к образованию ZrO₂ и U₃O₈ [11–13]. Растворение данной смеси в HNO₃ может быть проведено в более мягких условиях, чем это практикуется при растворении не окисленного оксидного ОЯТ [14]. В результате растворения смеси оксидов будет образовываться осадок ZrO₂ · nH₂O, который также необходимо будет направить на захоронение в составе среднеактивных (САО) или высокоактивных (ВАО) отходов.

В настоящее время в качестве матриц для иммобилизации ВАО используют стекло [15–17], а также разрабатывают разные по составу керамики (ортофосфаты Zr, СИНРОК [15]) и минералы (пироксид, циркон и др.) [15–17]. В качестве одного из перспективных материалов для иммобилизации ВАО и САО рассматривается каменное литье (КЛ), обладающее радиационной и коррозионной стойкостью, водостойкостью, термостойкостью, хорошей способностью к формованию [18, 19]. В работах [19, 20] изучалась возможность использования природного базальта в качестве флюса при остекловывании РАО. Преимущества применения КЛ связаны с тем, что, в отличие от исходных горных пород, оно более однородно и практически не содержит газовых включений. В работе [21] показана возможность включения в камнелитые матрицы до ~5–7 мас% PuO₂.

Следует отметить, что ZrO_2 , присутствующий в виде отдельной фазы в составе стекла или каменного литья, может являться коллектором для иммобилизации актинидов и лантанидов в виде $(Zr, An, Ln)O_2$ [22].

В связи с вышесказанным цель данной работы состояла в изучении фазообразования в камнелитых матрицах, полученных в результате сплавления базальта и ZrO_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ZrO_2 марки х.ч. Компонентный состав (в пересчете на оксиды) базальта, используемого в работе, следующий, мас%: Na_2O 2.15, MgO 7.85, Al_2O_3 13.17, SiO_2 51.3, K_2O 0.85, CaO 10.12, TiO_2 1.85, MnO 0.18, FeO 11.46, Cr_2O_3 0.005. Куски базальта измельчали до порошкообразного состояния с помощью щековой мельницы. Порошок базальта содержал 0.9, 6.1, 45.9 и 47.1% частиц с размерами >1 , $1.0-0.5$, $0.5-0.1$ и <0.1 мм соответственно.

С целью выяснения возможности включения максимального количества ZrO_2 была синтезирована КЛМ путем сплавления исходных смесей, в которых массовое отношение базальта к ZrO_2 составляло 1 : 1. Плавление проводили в корундовых тиглях на воздухе при медленном нагревании до температуры 1623 К с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Нагревание проводили в муфельной печи марки ЭКПС (Россия). После полного охлаждения из образовавшейся камнелитой матрицы вырезали образцы для проведения физико-химических исследований.

Элементный состав камнелитых матриц, полученных сплавлением базальта с оксидами металлов на воздухе при 1623 К в течение 5 ч, изучали методом рентгеноспектрального микроанализа, представленным в работах [23, 24]. Элементный состав представлен в форме содержания компонентов (оксидов). Содержание кислорода рассчитывали по стехиометрии.

Эксперименты по выщелачиванию Zr из камнелитой матрицы, полученной сплавлением ZrO_2 с базальтом, в H_2O проводили при температуре 298 К в течение 28 сут в соответствии

Таблица 1. Элементный состав базальта, расплавленного на воздухе при 1623 К в течение 5 ч, в пересчете на оксиды

Фаза	Номер на рис. 1	Оксид (мас%)										
		Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	Cr_2O_3	MnO	FeO	Сумма
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Cr–Fe шпинель	1	0.11	12.46	5.41	0.29	0.01	0.05	0.42	28.58	0.26	45.45	93.04
Fe шпинель + стекло	2	1.59	11.65	13.56	26.64	0.43	1.55	2.29	0.33	0.37	55.16	113.58
	3	2.6	4.76	14.87	45.4	1.11	3.51	1.8	0.19	0.2	29.22	103.66
	7	3.97	4.94	18.42	55.61	1.24	3.9	2.27	0.26	0.25	21.78	112.64
	Среднее*	2.47	6.47	14.20	38.70	0.84	2.72	1.93	0.24	0.25	32.18	100
Клинопироксен	Стандартное отклонение	1.19	3.93	2.51	14.69	0.44	1.26	0.28	0.07	0.09	17.52	—
	5	0.86	14.09	10.51	50.29	0.17	17.96	2.12	0.16	0.18	9.98	106.31
	6	1.54	12.98	13.48	57.03	0.67	14.64	1.91	—	0.23	7.57	110.05
	9	1.06	12.06	13.01	53.08	0.41	16.87	2.28	—	0.27	10.05	109.1
Стекло	Среднее	1.06	12.01	11.36	49.24	0.38	15.19	1.94	0.15	0.21	8.47	100
	Стандартное отклонение	0.35	1.02	1.60	3.39	0.25	1.69	0.19	—	0.05	1.41	—
	4	2.94	2.26	16.97	65.33	1.45	6.24	2.0	—	—	3.19	100.37
	8	3.02	3.25	17.96	64.56	1.26	7.22	2.05	0.07	0.09	4.27	103.75
Стекло	10	3.36	2.71	19.24	65.22	1.38	6.96	2.14	0.08	0.2	4.35	105.64
	11	3.44	3.45	17.66	67.41	1.21	7.23	1.81	0.07	0.28	4.91	107.47
	12	3.18	3.22	17.2	63.39	1.3	7.35	1.79	—	0.04	4.71	102.17
	13	2.9	3.48	17.37	62.38	1.16	7.8	1.74	0.19	0.16	4.79	101.98
Стекло	Среднее	3.03	2.95	17.11	62.45	1.25	6.88	1.85	0.10	0.15	4.22	100
	Стандартное отклонение	0.22	0.48	0.82	1.74	0.11	0.52	0.16	0.06	0.09	0.63	—
Валовый состав по образцу	14	2.36	7.55	14.26	54.67	0.91	10.25	1.98	0.08	0.18	10.37	102.6

* Средние значения приведены в сумме к 100%.

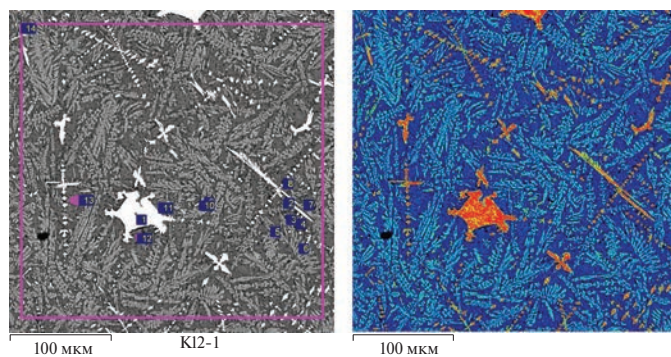


Рис. 1. СЭМ-изображение в обратно-рассеянных электронах базальта, расплавленного на воздухе при 1623 К в течение 5 ч (желто-красный — шпинель, голубой — клинопироксен, синий — стекло).

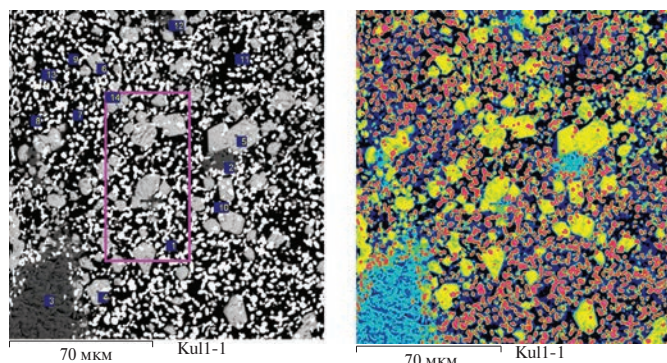


Рис. 2. СЭМ-изображение в обратно-рассеянных электронах образца сплава базальта с ZrO_2 , взятых в массовом отношении 1 : 1 (красный — бадделит, желтый — циркон, синий — шпинель, черный — стекло).

с методикой [25]. Открытая поверхность образцов каменного литья составляла $\sim 1.785 \text{ см}^2$. Масса образцов, взятых для изучения выщелачивания Zr водой, составляла $\sim 0.355 \text{ г}$ при удельном содержании Zr $\sim 37 \text{ мг/г}$. Содержание Zr в выщелатах ($V = 30 \text{ мл}$) определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) на приборе Agilent 7500ce (Agilent Technologies, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведено СЭМ-изображение в обратно-рассеянных электронах в виде черно-белого спектра с точками (участками) анализов (слева) и цветового спектра (справа) исходного базальта, расплавленного на воздухе при 1623 К в течение 5 ч, а в табл. 1 — элементный состав фаз КЛМ в пересчете на оксиды.

Как видно из табл. 1, основными фазами расплавленного базальта являются две шпинели разного состава, клинопироксен и стекло. Практически весь хром сосредоточен в составе реликтовой Cr–Fe-шпинели, образующей крупные (50 мкм) изометричные зерна. Железо, помимо Cr–Fe-шпинели, входит в состав расположенных цепочками удлиненных кристаллов новообразованной Fe шпинели, практически не содержащей хрома, но содержащей титан. Клинопироксен $Mg_{0.66}Ca_{0.60}Fe_{0.26}Ti_{0.05}Al_{0.66}Si_{1.80}O_6$ и стекло также содержат примеси железа и титана.

На рис. 2 приведено СЭМ-изображение в обратно-рассеянных электронах образцов сплава базальта с ZrO_2 , взятых в массовом отношении 1 : 1, а в табл. 2 — элементный состав фаз КЛМ в пересчете на оксиды.

Как видно из табл. 2, основными фазами КЛМ, полученной в результате сплавления базальта с ZrO_2 , взятых в массовом отношении 1 : 1, являются циркон ($ZrSiO_4$), стекло и бадделит (ZrO_2). Цирконий сконцентрирован в основном в двух фазах — цирконе и бадделеите. Небольшое количество циркония содержится в стекле. Фазы шпинели циркония не содержат.

С целью практического применения полученных матриц представляло интерес изучить выщелачивание Zr в воду из КЛМ, полученной сплавлением базальта с ZrO_2 , взятых в исходном массовом отношении 1 : 1, при 1623 К в течение 5 ч на воздухе. На рис. 3 приведена кривая выщелачивания Zr из КЛМ в воду при 298 К в течение 28 сут. Как видно из зависимости, количество Zr, выщелачиваемое водой с 1 см^2 образца, сильно понижается на 2-е сутки и практически не меняется после 7 сут контакта воды с образцом КЛМ.

Скорость выщелачивания Zr из образца (R , $\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$) за определенный интервал времени рассчитывали по формуле:

$$R = a/(\bar{A}_0 S \tau), \quad (1)$$

где a — количество Zr в водном контактном растворе, отобранном по истечении n -го периода выщелачивания, мкг; $\bar{A}_0$ — удельное содержание Zr в образце КЛМ, мкг/г; S — площадь открытой поверхности

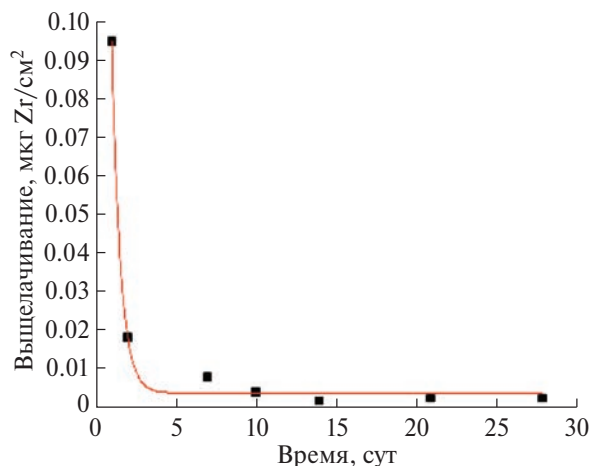


Рис. 3. Кривая выщелачивания Zr в воду при 298 К из КЛМ, полученной сплавлением базальта с ZrO_2 , взятых в исходном массовом отношении 1 : 1, при 1623 К в течение 5 ч на воздухе.

Таблица 2. Элементный состав КЛМ, полученной в результате сплавления базальта с ZrO_2 , взятых в массовом отношении 1 : 1, в пересчете на оксиды

Фаза	Номер на рис. 2	Оксид (мас%)											
		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	ZrO ₂	Сумма
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Бадделеит	1	0.05	0.24	0.36	1.13	0.01	0.8	0.34	—	0.25	0.76	99.34	103.28
Стекло	7	0.88	10.23	13.06	39.08	0.21	19.62	1.79	—	0.31	6.81	6.09	98.09
	9	0.71	10.03	12.22	38.15	0.07	19.66	2.56	0.03	0.3	7.16	10.79	101.69
	11	0.46	10.49	11.61	39.13	0.05	21.44	2.63	0.07	0.01	7.9	3.5	97.29
	13	0.41	10.58	10.9	35.01	—	19.56	2	0.03	0.06	7	15.73	101.28
	Среднее	0.62	10.37	11.99	37.99	0.11	20.15	2.25	0.04	0.17	7.25	9.06	100
	Стандартное отклонение	0.22	0.25	0.92	1.94	0.09	0.91	0.41	0.02	0.16	0.48	5.39	—
Циркон	4	—	0.05	0.14	29.91	—	—	0.28	0.18	—	0.39	68.65	99.61
	5	—	0.27	0.01	30.64	0.05	—	0.01	0.32	—	0.07	68.37	99.75
	6	—	0.02	0.35	29.1	—	0.16	—	—	0.13	0.03	68.96	98.75
	Среднее	—	0.11	0.17	29.97	0.05	0.16	0.15	0.25	0.13	0.16	68.85	100
	Стандартное отклонение	—	0.14	0.17	0.77	—	—	0.19	0.10	—	0.20	0.30	—
Fe шпинель	2	—	16.27	12.51	0.22	0.01	—	0.96	1.96	0.43	56.79	0.22	89.37
	12	0.2	17.57	14.97	1.89	0.02	0.06	1.37	0.27	0.48	54.36	3.46	94.65
	Среднее	0.22	18.36	14.91	1.14	0.02	0.07	1.26	1.21	0.49	60.32	2.00	100
	Стандартное отклонение	—	0.92	1.74	1.18	0.01	—	0.29	1.20	0.04	1.72	2.29	—
Cr–Fe шпинель	3	—	16.8	7.94	0.2	—	—	0.18	37.31	0.42	32.15	0.22	95.21
Валовый состав по образцу	14	1.42	2.39	5.26	23.8	0.49	3.61	0.92	0.03	0.1	2.57	56.69	97.27

образца КЛМ, см²; τ — продолжительность периода выщелачивания, сутки.

Замену воды, контактирующей с образцом КЛМ, проводили через 1, 2, 7, 10, 14, 21 и 28 сут. В результате проведенных исследований установлено, что через 28 сут контакта КЛМ с H_2O при 298 К скорость выщелачивания Zr из исследованных образцов составляет $\sim 1.0 \times 10^{-9}$ г/(см²·сут). Этот факт подчеркивает инконгруэнтный характер растворения (выщелачивания) КЛМ, содержащей цирконий, благодаря которому менее растворимые фазы циркония обеспечивают его минимальный выход в выщелат, что отражается на значении скорости выщелачивания, рассчитанной по выходу циркония.

Если сравнивать полученные результаты с данными работы [26] по скоростям выщелачивания на 28-е сутки допированных плутонием и америцием циркона [Pu 2.9×10^{-7} , Am 6.4×10^{-6} г/(см²·сут)] и бадделеита [Pu 6.4×10^{-6} , Am 1.4×10^{-6} г/(см²·сут)] в деионизированной воде при комнатной температуре, то частично разница в результатах может быть

объяснена изолирующим влиянием алюмосиликатного стекла на контакт выщелачивающего раствора и циркониевых фаз.

В заключение необходимо отметить, что в перспективе матрицы из каменного литья, помещенные в контейнеры из каменного литья, с успехом могут быть использованы в процессах иммобилизации РАО.

БЛАГОДАРНОСТИ

Анализ выщелатов на содержание циркония методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой проводили в центре коллективного пользования физическими методами исследования в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

РСМА на СЭМ TescanVega II XMU с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA Energy 450 проводили в Институте экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН (г. Черноголовка).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сафонов Д.В. Структурно-фазовое состояние оболочечных материалов в условиях эксплуатации, сухого хранения, а также проектной аварии: Дис. ... к.т.н. М.: Курчатовский ин-т, 2021. 150 с.
2. Desquines J., Drouan D., Guilbert S., Lacote P. // J. Nucl. Mater. 2016. Vol. 469. P. 20–31. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.11.008>
3. State-of-the-Art Report on Light Water Reactor Accident-Tolerant Fuels: OECD/NEA Report N 7317. 2018. 372 p.
4. Блинова И.Е., Соколова И.Д. // Атом. техника за рубежом. 2021. № 4. С. 3–21.
5. Moto S. // J. Nucl. Mater. 1986. Vol. 140. № 1. P. 19–27.
6. Неволин Ю.М. Газофазная окислительная конверсия оксидного, нитридного и карбидного отработавшего ядерного топлива: Дис. ... к.х.н. М.: МГУ, 2020. 193 с.
7. Hong S.-M., Jang H., Noh S., Kang H.W., Cho Y.-Z. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2021. Vol. 330. P. 695–705. <https://doi.org/10.1007/s10967-021-07972-w>
8. Advances in Nuclear Fuel Chemistry / Ed. M.H.A. Piro. Duxford: Woodhead, 2020. 672 p.
9. State-of-the-Art Report on the Progress of Nuclear Fuel Cycle Chemistry: OECD/NEA Report N 7267. 2018. 304 p.
10. Металиди М.М., Шаповалов С.В., Исмаилов Р.В., Скриплёв М.И., Безносюк В.И., Фёдоров Ю.С. // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 1. С. 86–89.
11. Ермолин В.С., Логунов М.В., Ворошилов Ю.А., Конников А.В., Лукин С.А. // Вопр. радиац. безопасности. 2021. № 4. С. 21–33.
12. Matsui T., Yamada T., Ikai Y., Naito K. // J. Nucl. Mater. 1993. Vol. 199. N 2. P. 143–148.
13. Rama Rao G.A., Venugopal V., Sood D.D. // J. Nucl. Mater. 1994. Vol. 209. N 2. P. 161–168.
14. Карелин В.А., Страшко А.Н. Технология переработки облученного ядерного топлива. Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 2018. 89 с.
15. Юдинцев С.В. // Радиохимия. 2021. Т. 63. № 5. С. 403–430. <https://doi.org/10.31857/S0033831121050014>
16. Materials for Nuclear Waste Immobilization / Eds. M.I. Ojovan, N.C. Hyatt. Basel: MDPI, 2019. 220 p.
17. Стефановский С.В., Юдинцев С.В. // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 9. С. 962–994.
18. Крапухин В.Б., Кулемин В.В., Красавина Е.П., Лавриков В.А., Кулюхин С.А., Велешко И.Е., Велешко А.Н. // Экологические системы и приборы. 2014. № 1. С. 4–11.
19. Ершов Б.Г., Минаев А.А., Попов И.Б., Юрик Т.К., Кузнецов Д.Г., Иванов В.В., Ровный С.И., Гужавин В.И. // Вопр. радиац. безопасности. 2005. № 1. С. 13–22.
20. Кузнецов Д.Г., Иванов В.В., Попов И.Б., Ершов Б.Г. // Радиохимия. 2012. Т. 54. № 2. С. 193–197.
21. Matyunin Yu.I., Alexeev O.A., Ananina T.N. // GLOBAL 2001 Int. Conf. on Back End of the Fuel Cycle: From Research to Solutions. Paris, 2001. CD-ROM.
22. Патент РФ № 2432631. 2010.
23. Martynov K.V., Kulemin V.V., Gorbacheva M.P., Kulyukhin S.A. // Ann. Nucl. Energy. 2021. Vol. 163. Article 108555. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2021.108555>
24. Kulemin V.V., Martynov K.V., Krasavina E.P., Rumer I.A., Kulyukhin S.A. // Radiochemistry. 2022. Vol. 64. N 2. P. 157–162. <https://doi.org/10.1134/S1066362222020060>
25. ГОСТ Р 52126–2003: Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. М.: Госстандарт России, 2003. 8 с.
26. Бураков Б.Е., Андерсон Е.Б., Заморянская М.В., Гарбузов В.М., Кицай А.А., Цирлин В.А., Алексеев А.Ю. // Тр. Радиевого ин-та им. В.Г. Хлопина. 2006. Т. XI. С. 65–104.

STONE-CAST MATRIX BASED ON ALLOY OF BASALT AND METAL OXIDES. PART II. BASALT–ZrO₂ SYSTEM

K. V. Martynov, V. V. Kulemin*, E. P. Krasavina, I. A. Rumer,
G. V. Kostikova, and S. A. Kulyukhin

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr., 31, kopr. 4, Moscow, 119071 Russia

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

Received May 18, 2023; revised November 27, 2023; accepted December 4, 2023

Abstract—Phase formation in stone-cast matrices (SCMs) obtained as a result of the interaction of molten basalt with ZrO₂ at 1623 K for 5 h on air was studied. Basalt melted under the above conditions contains two spinels (relict and newly formed), clinopyroxene of the composition Mg_{0.66}Ca_{0.60}Fe_{0.26}Ti_{0.05}Al_{0.66}Si_{1.80}O₆, and glass as the main phases. When basalt is fused with ZrO₂, taken in a mass ratio of 1 : 1, SCMs containing zircon (ZrSiO₄), glass, and baddeleyite (ZrO₂) as the main phases are formed. Zirconium is concentrated mainly in two phases, zircon and baddeleyite. The rate of Zr leaching from the synthesized SCMs into H₂O after 28 days is ~1.0 × 10^{−9} g/(cm² day).

Keywords: stone-cast matrix, basalt, zirconium oxide, leaching

УДК 621.039.738

СРАВНЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ СХЕМЫ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПУРЕКС-ПРОЦЕССА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 30- И 45%-НОГО ТБФ В ИЗОПАРАФИНАХ

© 2024 г. А. А. Наумов*, Н. Д. Голецкий, Е. А. Пузилов, М. В. Мамчич, А. С. Кудинов

Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мушинский пр., д. 28

*e-mail: naumov@khlopin.ru

Получена 18.05.2023, после доработки 25.12.2023, принята к публикации 29.12.2023.

Приведены результаты испытаний на стенде центробежных экстракторов схемы первого экстракционного цикла в защитных перчаточных боксах на модельных растворах ОЯТ с использованием экстракционной системы на основе 30- и 45%-ного ТБФ в изопарафинах. Показано, что повышение концентрации ТБФ до 45% приводит к ухудшению показателей качества продуктов, полученных по аналогичной схеме при испытаниях с использованием экстракционной системы на основе 30%-ного ТБФ в Изопаре L на модельных растворах ОЯТ. Сопоставление экспериментальных и рассчитанных по математической модели профилей распределения компонентов по ступеням показало удовлетворительное совпадение значений концентраций азотной кислоты и уранилнитрата. Вместе с тем выявлена необходимость доработки математической модели экстракции циркония, технеция и нептуния с учетом их взаимодействия с комплексообразователями.

Ключевые слова: переработка отработавшего ядерного топлива, первый экстракционный цикл, экстракция, трибутилфосфат, Изопар M/L

DOI: 10.31857/S0033831124010054

В работе [1] была предложена схема модифицированного Пурекс-процесса (рис. 1) с использованием повышенной с 30 до 45% концентрации трибутилфосфата (ТБФ) в Изопаре М. Преимуществом увеличения концентрации ТБФ в первом экстракционном цикле является повышение производительности установки, что дает снижение объема высокоактивного рафината, поступающего на операции упаривания и остекловывания. Ранее было показано [1], что верхний предел концентрации ТБФ составляет 45%, поскольку работа экстракционного оборудования возможна с разницей плотностей водной и органических фаз, образующихся в каскадах блоков, не менее 5%. Расчеты профилей экстракционных блоков по унифицированной математической модели [2, 3] показали преимущества схемы с повышенной концентрацией ТБФ по сравнению с классическим вариантом схемы с использованием 30%-ного ТБФ в предельных углеводородах по таким показателям, как извлечение Zr и Tc из высокоактивного рафината и локализация этих элементов в соответствующие резектракты. Извлечение циркония позволяет избежать осадкообразования при упаривании высокоактивного рафината, при этом технеций соэкстрагируется с цирконием.

Настоящая работа является продолжением исследований в направлении применения единого экстрагента при обращении с отработавшим ядерным топливом (ОЯТ) и высокоактивным рафинатом [4, 5].

Повышенная концентрация ТБФ позволяет сократить количество используемого высаливателя (нитрата железа) при фракционировании высокоактивного рафината на операции группового извлечения трансплутониевых и редкоземельных элементов. Целью данной работы является сопоставление результатов динамических испытаний модифицированной схемы обращения с ОЯТ с использованием 30- и 45%-ного ТБФ в изопарафинах для подтверждения принципиальной возможности перехода на повышенную концентрацию ТБФ, а также проверка адекватности математической модели путем сравнения профилей распределения компонентов по ступеням экстракционного каскада с полученными экспериментальными данными.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе для проведения исследований использовали реактивы: азотную кислоту (Реахим), бихромат калия, гидразингидрат, ванадат аммония, гидрокарбонат натрия, цирконилнитрат, уранилнитрат марки х.ч., ацетогидроксамовую кислоту (АГК) производства Радиевого института, перекись водорода квалификации ос.ч., надуксусную кислоту 36–40 мас% (Merck CAS79–21–0). Азотнокислые растворы молибдена получали растворением в 6–9 моль/л HNO_3 молибденовой проволоки при 20–50°C [6]. В качестве индикаторных меток использовали ^{239}Pu ,

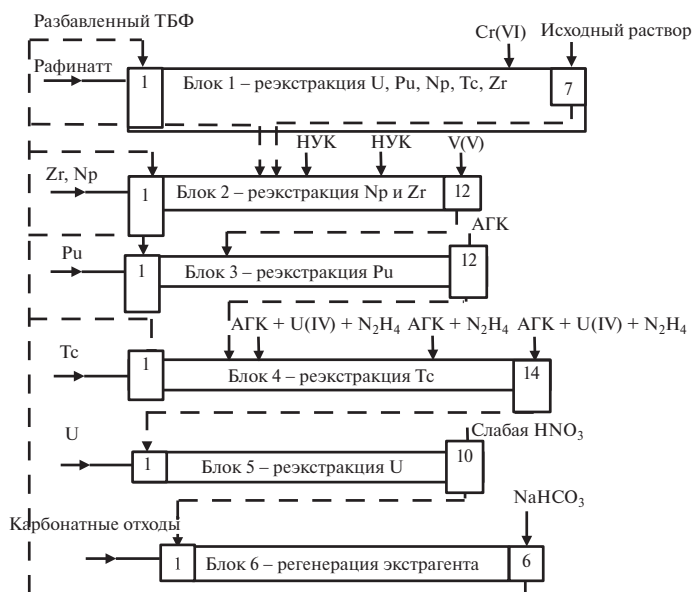


Рис. 1. Принципиальная схема испытаний переработки ОЯТ.

^{237}Np , ^{239}Np , $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ и ^{99}Tc . ТБФ чистотой не менее 99.5% («Химпром», Волгоград) очищали перманганатно-щелочной обработкой [7]. Разбавители Изопар М и L (ExxonMobil Chemical) очищали по стандартной методике — промывкой с концентрированной серной кислотой, затем щелочью и водой [8]. Следует отметить, что замена углеводородного разбавителя с Изопара L на Изопар М существенно не влияет на коэффициенты распределения компонентов.

Уран(IV) получали на проточных переменноточных электролизерах.

Концентрацию азотной кислоты определяли прямым титрованием с индикатором бромкрезоловый синий, а в присутствии солей урана — объемным титрованием раствором гидроксида натрия с индикатором в среде 2% NaF [9]. Концентрацию урана определяли ванадометрическим титрованием [10]. Концентрацию Мо определяли стандартным роданидным спектрофотометрическим методом [11] на спектрофотометре UNICO 1201. Концентрацию циркония определяли спектрофотометрическим методом с ализариновым красным S [12].

Для оперативного контроля распределения ^{99}Tc использовали радиоактивную метку $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ с последующим контролем концентрации ^{99}Tc стандартным спектрофотометрическим методом с тиомочевинной [13].

Концентрацию радиоактивных элементов ^{239}Np и $^{99\text{m}}\text{Tc}$ определяли радиометрически по γ -спектру [14] на сцинтилляционном гамма-спектрометре МКГБ-1 РАДЭК с блоком детектирования БДЭГ-80 № DU-LC7-RI, сцинтиллятор NaI 63 × 63. Концентрацию ^{239}Pu определяли радиометрически по α -спектру [15] на спектрометре Canberra Model 7401.

Относительная погрешность описания экспериментальных данных визуального титрования составляет не более 5%, спектрофотометрических измерений — до 10%, радиометрических — 10%.

Динамические испытания технологической схемы проводили на автоматизированном стенде центробежных экстракторов МЦЭ-30-12, работающих в противоточном режиме и обвязанных полиэтиленовыми линиями в блоки согласно технологической схеме, представленной на рис. 1. Камера смешения экстрактора имеет объем 5 мл, а камера разделения — 15 мл. В условиях экспериментов среднее время контакта фаз в камере смешения составляло 20–40 с, а в камере разделения — от 60 до 120 с. Взаимный унос фаз составляет не более 0.02 об%. Стенд оснащен весовыми дозаторами реагентов (14 шт.), дозаторами радиоактивного исходного раствора (2 шт.), системой дозирования органической фазы с ее повторным использованием после регенерации, пробоотборными бесконтактными высокочастотными кондуктометрами «Краб» (2 шт.) и проточными гамма-абсорбциометрами (3 шт.).

В качестве объекта динамических испытаний использовали схему модифицированного Пурекс-процесса (рис. 1). Схема предусматривает извлечение U, Pu, Np, Tc и Zr соэкстракцией последнего с Cr(VI) на головном блоке. Дальнейшие операции с экстрактом предусматривают последовательные операции реэкстракции Zr и Np(V), стабилизированного надуксусной кислотой (НУК) в присутствии ванадия (V) для повышения порога осадкообразования пероксидов актинидов, реэкстракцию Pu ацетогидроксамовой кислотой, реэкстракцию Tc(IV), предварительно восстановленного с помощью U(IV), реэкстракцию урана подкисленной водой и окончательную регенерацию экстрагента гидрокарбонатом натрия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Динамические испытания на основе 30- и 45%-ного ТБФ в Изопаре L/M

Для испытаний схемы первого экстракционного цикла в разных режимах использовали растворы 30- и 45%-ного ТБФ в Изопаре L и M соответственно. В качестве исходного модельного раствора ОЯТ для испытаний обоих режимов схемы использовали: 2 моль/л HNO_3 , 550 г/л U, 2.6 г/л Zr, 0.4 г/л Mo, 30 мг/л Pu, 50 мг/л Np, 1.74 МБк/л ^{239}Np , 660 мг/л Tc, 1.31 МБк/л $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Состав имитирует раствор ОЯТ ВВЭР-1000 с выгоранием 50 ГВт-сут/т после операции осаждения молибдата циркония на операции растворении и фильтрации ОЯТ. Продолжительность динамических экспериментов составила по 12 ч каждый, что было достаточно для выхода на стационарный режим на основании постоянства концентраций компонентов в отбираемых пробах в последние 3 ч работы установки.

Таблица 1. Показатели эффективности процесса переработки ОЯТ

Поток	Выход компонента в продукт, %											
	Схема с 30%-ным ТБФ						Схема с 45%-ным ТБФ					
	U	Pu	Np	Zr	Tc	Mo	U	Pu	Np	Zr	Tc	Mo
Исходный раствор ОЯТ	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Рафинат	0.1	<0.01	<0.01	10	0.7	99.9	0.1	<0.01	<0.01	2.2	<0.01	94
Реекстракт Np	<0.1	<0.1	97.5	90	8.4	<0.1	<0.1	0.1	73.1	98	48.8	6
Реекстракт Pu	<1	99.8	2	—	0.6	—	<0.1	97.9	25.1	0.3	0.9	—
Реекстракт Tc	<0.1	<0.5	<0.15	—	91	—	0.3	1.5	1.8	0.1	50.3	—
Реекстракт U	99.8	—	—	—	—	—	99.7	—	—	—	—	—

Сравнение показателей режимов работы первого экстракционного цикла модельных растворов ОЯТ приведено в табл. 1. При сравнении режимов технологической схемы с использованием 30- и 45%-ного ТБФ в Изопаре L и M установлено, что распределение компонентов по продуктам технологической схемы имеет схожий характер. В обоих вариантах уран, молибден и цирконий локализуются эффективно каждый в своем продукте. Стоит отметить, что в случае 45%-ного ТБФ содержание циркония в рафинате снижается в 5 раз, что положительно скажется при дальнейшем фракционировании высокоактивного рафината, например с помощью ТОДГА в полярном разбавителе [16]. С использованием такого экстрагента цирконий обычно распределяется во всех технологических продуктах. В случае использования 30%-ного ТБФ в Изопаре L удается эффективно локализовать нептуний на 97.5% в свой продукт, что обусловлено его стабилизацией надуксусной кислотой в форме Np(V). Однако при использовании 45%-ного ТБФ результат несколько иной и только 73.1% нептуния выводится на втором блоке. По всей видимости, это обусловлено стабилизацией части нептуния в форме Np(VI), которая образуется при окислении нептуния бихроматом калия на первом блоке, а также за счет более высоких коэффициентов распределения по сравнению с 30%-ным ТБФ. Таким образом, Np(VI), вероятно, в значительной части остается в экстракте и не успевает полностью прореагировать на втором блоке с надуксусной кислотой и перейти в форму Np(V), что приводит к выведению 25.1% нептуния с реекстрактом плутония.

В случае 30%-ного ТБФ удалось вывести до 91% Tc на блоке реекстракции технеция и только 8.4% на блоке реекстракции Np и Zr. С ростом концентрации ТБФ вывести из процесса технеций на втором блоке становится труднее, что было подтверждено в опыте с 45%-ным ТБФ (табл. 3).

При использовании 45%-ного ТБФ также возникают сложности с реекстракцией плутония и нептуния на третьем блоке, что приводит к необходимости увеличения подачи реекстрагирующего раствора АГК.

Таким образом, увеличение концентрации ТБФ негативно сказывается практически на всех продуктах, кроме урана, молибдена и циркония, что приводит к необходимости понизить концентрацию ТБФ

с 45 до 40%. Предположительно, это позволит обеспечить показатели реекстракции компонентов на соответствующих блоках. Для этого были проведены сравнительные расчеты экспериментальных и расчетных профилей по математической модели.

Анализ результатов проведенных динамических испытаний с использованием экстракционных систем на основе 30- и 45%-ного ТБФ показал, что даже при воспроизведении кислотных профилей и сохранении свободной доли экстрагента при насыщении ураном по блокам с увеличением концентрации ТБФ до 45% несколько увеличивается содержание плутония в реекстракте технеция, а нептуний не удается локализовать в реекстракте Zr и Np, так как значительная его часть реекстрагируется совместно с плутонием и около 2% переходит в реекстракт технеция. Кроме того, было выявлено, что до половины количества технеция реекстрагируется совместно с нептунием и цирконием. Единственным преимуществом является снижение концентрации циркония в рафинате в 5 раз, что позволяет снизить риски осадкообразования при последующем обращении с высокоактивным рафинатом. Таким образом, применение 30%-ного ТБФ в изопаре L более полно решает поставленные задачи исследуемой схемы по локализации нептуния до 98% на втором блоке и технеция до 90% на четвертом блоке.

Сравнение расчетных и экспериментальных профилей распределения компонентов

На рис. 2 приведено сопоставление расчетного и экспериментального распределения HNO_3 и уранилнитрата по ступеням 1-го блока в водной и органической фазах в опытах с 30 (а, б) и 45%-ным (в, г) ТБФ. Совпадение расчетных и экспериментальных значений концентраций азотной кислоты можно признать удовлетворительным в обоих опытах с учетом того, что в ходе опыта с 45%-ным ТБФ значения концентрации HNO_3 в рафинате варьировались от 0.1 до 0.7 моль/л, а в экстракте — от 0.3 до 0.5 моль/л. Вместе с тем концентрация уранилнитрата в экстракте U, Pu, Np на головном блоке в ходе опыта практически соответствовала рассчитанному по балансу значению 151 г/л. Расчетные профили распределения технеция по ступеням 1-го блока в водной фазе качественно отражают изменение его концентрации

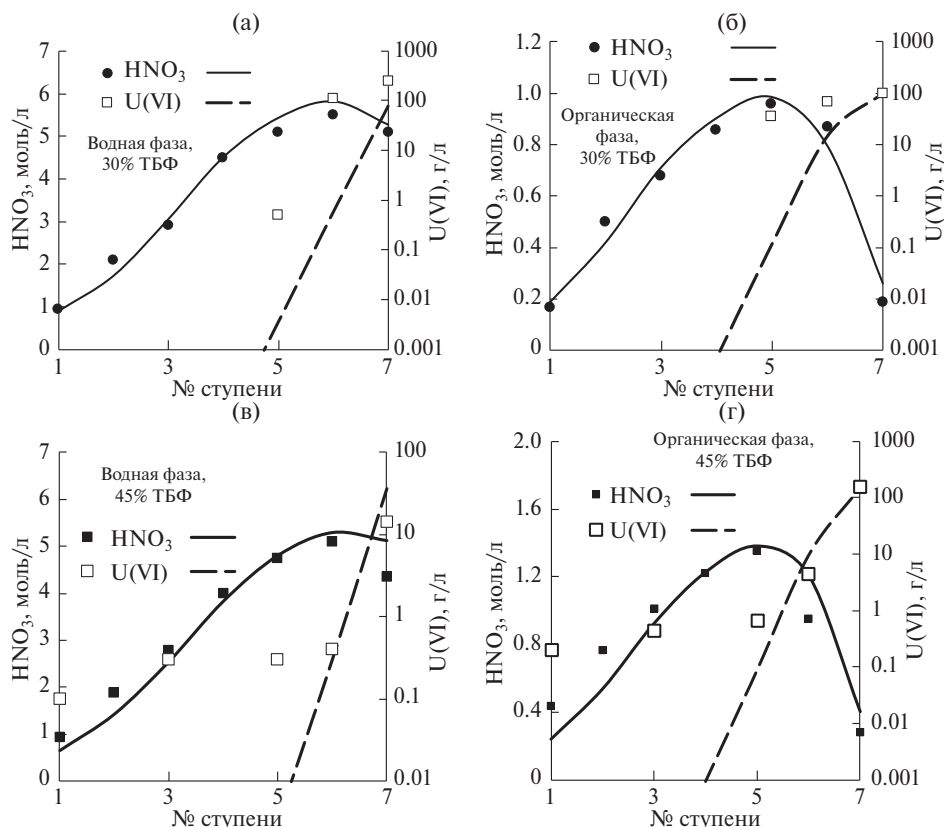


Рис. 2. Сопоставление расчетного и экспериментального распределения HNO_3 и U(VI) по ступеням 1-го блока в водной и органической фазах в опытах с 30- (а, б) и 45%-ным (в, г) ТБФ. Точки — эксперимент, линии — расчет.

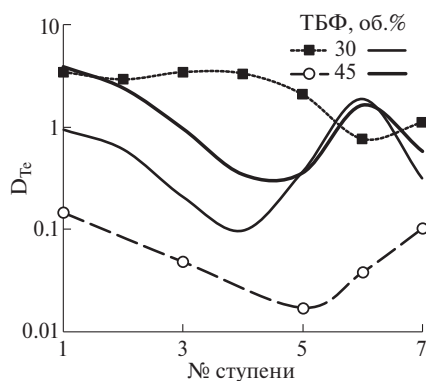


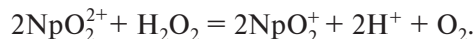
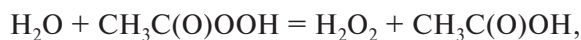
Рис. 3. Расчетные и экспериментальные значения коэффициентов распределения технеция по ступеням 1-го блока в опытах с 30- и 45%-ным ТБФ.

в обоих опытах. Однако расчетные значения коэффициентов распределения T_c для 30%-ного ТБФ существенно ниже, а для 45%-ного ТБФ — выше экспериментальных (рис. 3), что может быть вызвано различием в распределении циркония и хрома (VI), оказывающих сильное влияние на экстракцию технеция [17].

Зависимости расчетных и экспериментальных профилей распределения азотной кислоты и уранилнитрата по ступеням 2-го блока (рис. 4) демонстрируют удовлетворительную сходимость. Зависимости для

30- и 45%-ного ТБФ идут практически параллельно друг другу, причем для 45%-ного ТБФ характерно более низкое содержание азотной кислоты и уранилнитрата в водной фазе и более высокое — в органической.

Приведенные на рис. 5, а значения коэффициентов распределения Np на ступенях 2-го блока в опыте с 30%-ным ТБФ лежат существенно ниже рассчитанных по модели значений для Np(IV) и Np(VI) (без учета процессов окисления-восстановления), что свидетельствует об успешном восстановлении Np(VI) до слабоэкстрагируемой формы Np(V) с помощью надуксусной кислоты по уравнениям [18]:



Вместе с тем в опыте с 45%-ным ТБФ значения коэффициентов распределения Np оказались почти на порядок выше, чем в опыте с 30%-ным ТБФ, и достаточно близки к расчетным значениям для Np(IV) . Вероятно, это связано с тем, что на первом блоке Np экстрагируется в форме Np(IV) , не успевая переходить в Np(VI) . Об этом свидетельствуют значения коэффициентов распределения Np на первом блоке, которые в эксперименте с 30%-ным ТБФ были близки к 1.0, что характерно для Np(VI) [19], в то время как в опыте с 45%-ным ТБФ

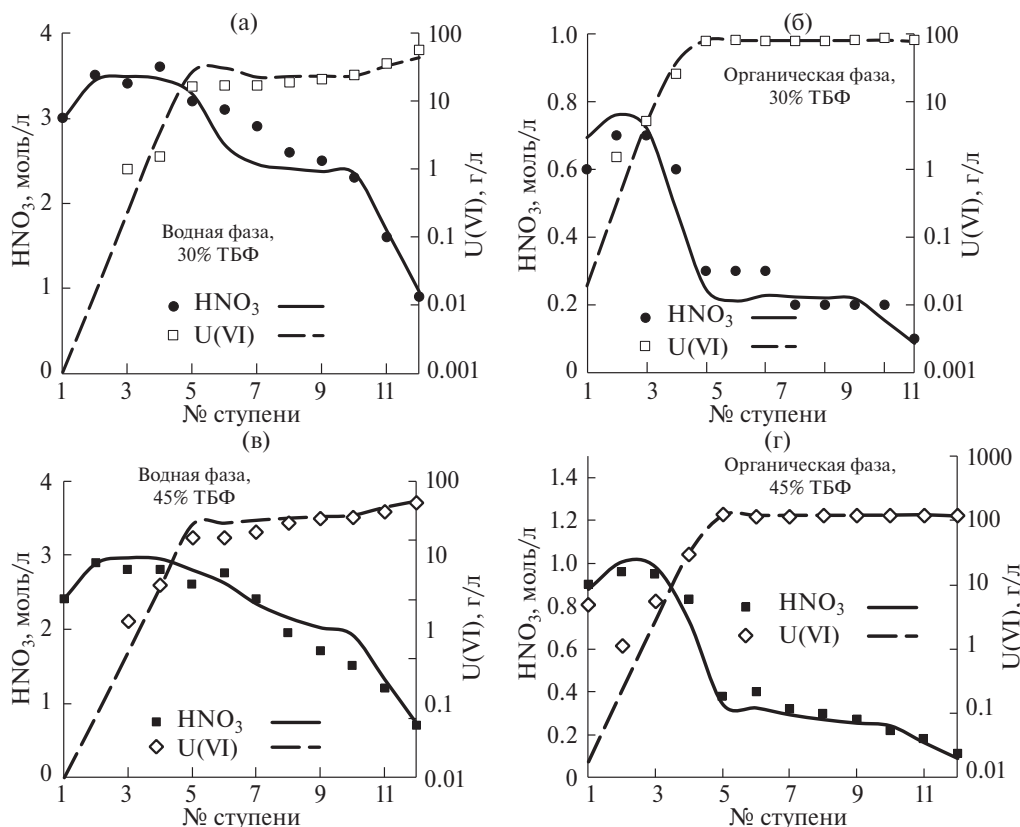


Рис. 4. Расчетное и экспериментальное распределение HNO_3 и U(VI) по ступеням 2-го блока в водной и органической фазах в опытах с 30- (а, б) и 45%-ным (в, г) ТБФ. Точки — эксперимент, линии — расчет.

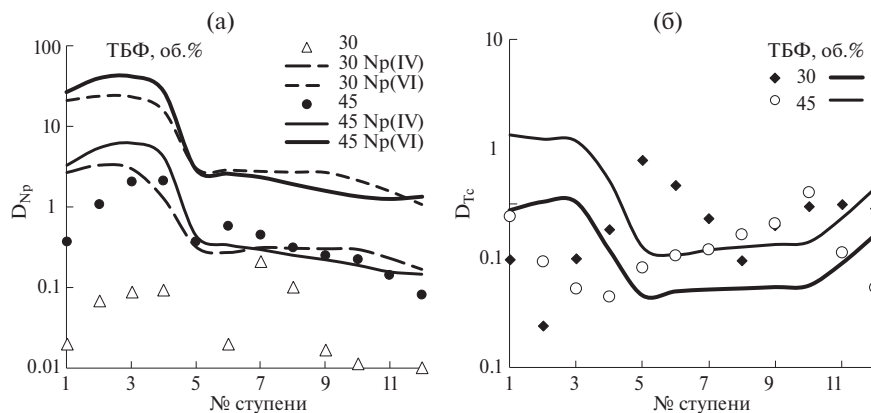


Рис. 5. Расчетные и экспериментальные значения коэффициентов распределения нептуния (а) и технеция (б) на ступенях 2-го блока в опытах с 30- и 45%-ным ТБФ.

коэффициенты распределения Np оказались ниже 0.5, что более близко к значениям коэффициентов распределения Np(IV) (рис. 5, а).

Значения коэффициентов распределения Tc на ступенях 2-го блока в среднем близки к рассчитанным по модели значениям, однако характер их зависимости от номера ступени не совпадает с расчетным (рис. 5, б), что, вероятно, связано с распределением циркония по ступеням 2-го блока. Представляется целесообразным изменить для 45%-ного ТБФ порядок выведения компонентов

из экстракта, предусмотрев на втором экстракционном блоке совместную реэкстракцию циркония и технеция за счет увеличения концентрации азотной кислоты и расхода реэкстрагирующего раствора. При этом вывод нептуния предполагается перенести в 4-й блок после блока реэкстракции плутония [18].

На рис. 6 сопоставлено экспериментальное и расчетное распределение урана, плутония и технеция по ступеням в водной фазе 3-го блока. Из него следует, что повышение концентрации ТБФ до 45% не ухудшает реэкстракцию плутония, концентрация

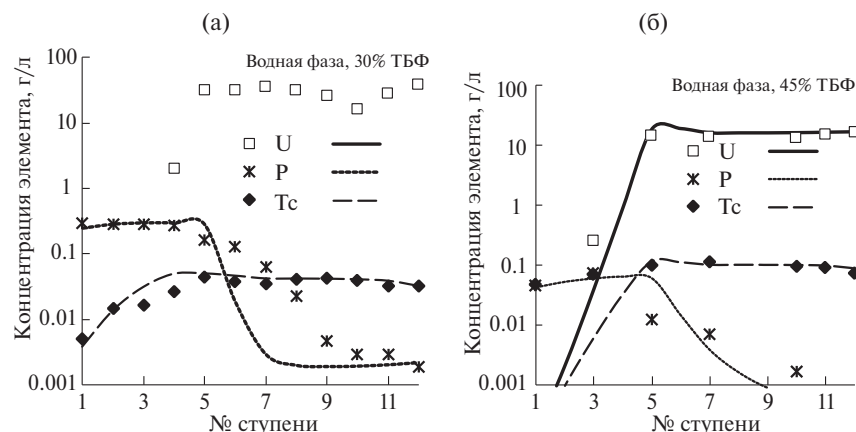


Рис. 6. Расчетное и экспериментальное распределение U, Pu и Tc по ступеням 3-го блока в водной фазе в опытах с 30- (а) и 45%-ным (б) ТБФ.

которого в водной фазе снижается до 1–2 мг/л, а в органической — до 0.1 мг/л к 10-й ступени блока.

Распределение азотной кислоты, урана и технеция по ступеням в водной фазе 4-го блока (рис. 7) показывает, что в опыте с 45%-ным ТБФ реэкстракция технеция проходила значительно хуже. Это может быть связано с более высокой по сравнению с опытом с 30%-ным ТБФ концентрацией азотной кислоты в водной фазе ступеней блока, препятствующей эффективному восстановлению Tc(VII) до Tc(IV).

Таким образом, сопоставление результатов динамических испытаний на 30- и 45%-ном ТБФ с результатами математического моделирования профилей распределения макрокомпонентов позволило выявить различия в механизмах экстракции и реэкстракции нептуния. При использовании 30%-ного ТБФ коэффициенты распределения нептуния на первом блоке в два раза выше по сравнению с 45%-ным ТБФ, что косвенно подтверждает переход нептуния в Np(VI). При этом на втором блоке Np(VI) стабилизируется НУК в форме Np(V), поскольку на ступенях второго

Таблица 2. Показатели работы второго блока

Поток	Модифицированный Пурекс-процесс, 40%-ный ТБФ, %				
	U(VI)	Pu(IV)	Np(IV)	Zr(IV)	Tc
Экстракт U, Pu, Np, Tc и Zr	100	100	100	100	100
Реэкстракт Zr и Np	<0.04	<0.3	96.8	100	12
Экстракт U, Pu и Tc	99.96	99.7	3.2	0	88

блока коэффициенты распределения нептуния на порядок ниже, чем должны быть у валентной формы Np(IV). Однако в случае 45%-ным ТБФ аналогичных валентных переходов Np(IV) в Np(VI) и затем в Np(V) не наблюдается, что, в свою очередь, подтверждается низкой эффективностью его реэкстракции на втором блоке (до 75%), а также совпадением экспериментальных и расчетных значений коэффициентов распределения Np(IV) на этом блоке. Вероятно, это обусловлено ростом коэффициентов распределения Np(IV)

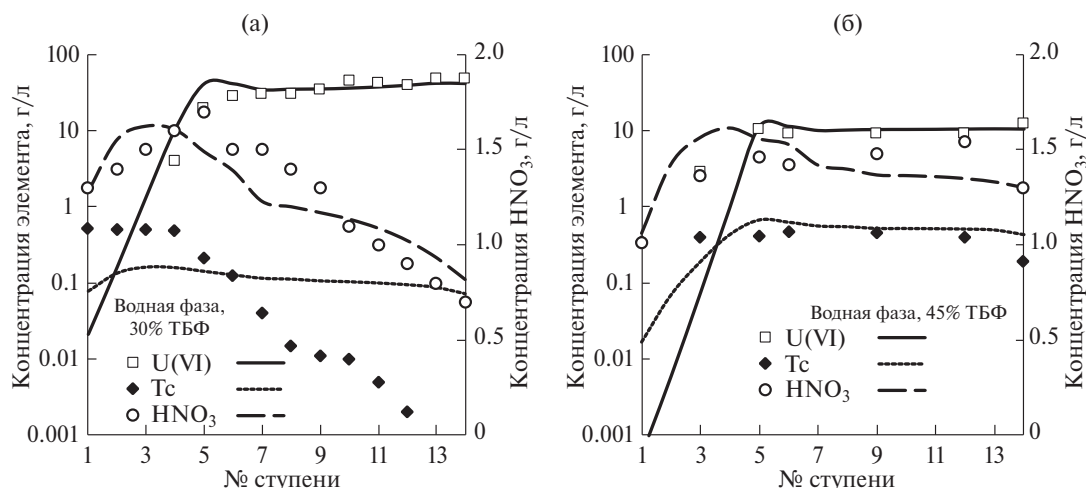


Рис. 7. Расчетное и экспериментальное распределение U, HNO и Tc по ступеням 4-го блока в водной фазе в опытах с 30- (а) и 45%-ным (б) ТБФ.

с ростом концентрации ТБФ, что приводит к тому, что в таких условиях нептуний быстрее экстрагируется, чем успевает перейти в Np(VI) .

В связи с этим были проведены оптимизационные расчеты реэкстракции нептуния на втором блоке с концентрацией ТБФ, пониженной до 40% (табл. 2).

По полученным расчетным данным (табл. 2) можно ожидать, что локализация нептуния и циркония будет проходить не хуже, чем с использованием 30%-ного ТБФ, что в дальнейшем потребует проведения дополнительных динамических испытаний такого режима.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты динамических испытаний с использованием экстракционной системы на основе 45%-ного ТБФ показали принципиальную работоспособность модифицированной схемы, однако качество получаемых продуктов не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к первому экстракционному циклу Пурекс-процесса. Лучшие результаты по локализации в свои продукты (97.5% нептуния, 99.8% плутония, 91% технеция) достигнуты при использовании 30%-ного ТБФ в Изопаре М.

Сопоставление рассчитанных и экспериментальных профилей распределения компонентов по ступеням экстракционных блоков продемонстрировало применимость математической модели как для 30-, так и для 45%-ного ТБФ в части макрокомпонентов. Вместе с тем модель экстракции микрокомпонентов нуждается в доработке с учетом их взаимодействия с комплексообразователями.

Дальнейшие исследования в данном направлении будут посвящены динамическим испытаниям с пониженной до 40% концентрацией ТБФ, так как расчеты показывают принципиально схожие показатели по локализации нептуния, циркония и технеция с динамическими испытаниями на 30%-ном ТБФ. При этом 40%-ный ТБФ может быть использован как для переработки растворов ОЯТ, так и при обращении с высокоактивным рафинатом.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают признательность доктору технических наук, профессору Б. Я. Зильберману за вклад в развитие идеи модифицированного Пурекс-процесса и помощь в работе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета организаций. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной статьи заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Наумов А.А., Голецкий Н.Д., Пузиков Е.А., Мамчик М.В., Кудинов А.С., Сорока П.И. // Радиохимия. 2023. Т. 65. № 2. С. 179–187.
2. Пузиков Е.А., Зильберман Б.Я., Голецкий Н.Д., Блажева И.В., Кудинов А.С. // Радиохимия. 2019. Т. 61. № 5. С. 397–403.
3. Пузиков Е.А., Зильберман Б.Я., Голецкий Н.Д., Блажева И.В., Кудинов А.С. // Радиохимия. 2020. Т. 62. № 4. С. 329–335.
4. Zilberman B.Ya., Goletskiy N.D., Puzikov E.A., Naumov A.A., Kamaeva E.A., Kudinov A.S., Petrov Yu.Yu., Aksyutin P.V., Alekseenko V.N., Skurydina E.S. // Solvent Extr. Ion Exch. 2019. Vol. 37. N 6. P. 1–11.
5. Фёдоров Ю.С., Куляко Ю.М., Блажева И.В., Голецкий Н.Д., Зильбермана Б.Я., Металиди М.М., Петров Ю.Ю., Рябкова Н.В., Винокуров С.Е., Трофимов Т.И., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 3. С. 229–233.
6. Esbelin E., Gareil P., Masson M., Emenc J.L. // Anal. Chim. Acta. 2001. Vol. 433. N 2. P. 299–310.
7. Blake C.A., Davis J.V., Scmitt J.M. // Nucl. Sci. Eng. 1963. Vol. 17. P. 626–637.
8. Мазуренко Е.А. Справочник по экстракции. Киев: Техника, 1972. 447 с.
9. Пономарёв В.Д., Иванова Л.И., Самокиш И.И., Зинченко Л.М., Небовидова З.П., Касьяненко С.И., Калашикова Н.А. Практикум по аналитической химии / Под ред. В. Д. Пономарева, Л. И. Ивановой. М.: Высш. шк., 1983. С. 271.
10. Марков В.К., Виноградов А.В., Елинсон С.В., Клыгин А.Е., Моисеев И.В. Уран, методы его определения. М: Атомиздат, 1960. С. 163–164.
11. Упор Э., Мохай М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. М.: Мир, 1985. 359 с.
12. Елинсон С.В., Петров К.И. Цирконий. Химические и физические методы анализа. М.: Атомиздат, 1960. 212 с.
13. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М.: Наука, 1966. 166 с.
14. Маргулис У.Л., Марей А.Н., Тарасенко Н.В., Ютуккенберг Ю.М. Дозиметрические и радиометрические методики / Под ред. Н. Г. Гусева. М.: Атомиздат, 1966. 444 с.
15. Бекман И.Н. Плутоний: Учеб. пособие. М.: МГУ, 2010. 165 с.
16. Мамчик М.В., Голецкий Н.Д., Ткаченко Л.И., Визный А.Н., Наумов А.А., Белова Е.В., Пузиков Е.А., Зильберман Б.Я. // Радиохимия. 2021. Т. 63. № 4. С. 372–380.
17. Пузиков Е.А., Зильберман Б.Я., Фёдоров Ю.С., Блажева И.В., Криницын А.П., Сытник Л.В., Рябков Д.В., Голецкий Н.Д. // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 3. С. 233–240.
18. Zielen A.J., Sullivan J.C., Cohen D., Hindman J.C. // J. Am. Chem. Soc. 1958. Vol. 80. N 21. P. 5632–5635.
19. Зильберман Б.Я., Фёдоров Ю.С., Пузиков Е.А., Блажева И.В. Создание базы данных и адаптация математической модели Пурекс-процесса для условий переработки высоковыгоревшего ОЯТ АЭС: Препринт НПО РИ. N264. СПб., 2009. 80 с.

COMPARISON OF DYNAMIC TESTS OF THE MODIFIED PUREX PROCESS FLOWSHEET USING 30 AND 45% TBP IN ISOPARAFIN

A. A. Naumov*, N. D. Goletskii, E. A. Puzikov, M. V. Mamchich, and A. S. Kudinov

Khlopin Radium Institute, 2 Murinskii pr., 28, St. Petersburg, 194021 Russia

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

Received May 18, 2023; revised December 25, 2023; accepted December 29, 2023

Abstract—Results of centrifugal contactor rig trials of the flowsheet of the first solvent extraction cycle in protective glove boxes using simulated solutions of spent nuclear fuel and 30 and 45% TBP in isoparaffin as a solvent are compared. It was shown that an increase in the TBP concentration to 45% resulted in deterioration of the quality of the products obtained by the same flowsheets with 30% TBP in Isopar L as a solvent. Comparison of experimental and computer simulated profiles of component distribution across the stages of extraction units demonstrated satisfactory agreement in nitric acid and uranium concentrations. At the same time, it was found that simulation model of zirconium, technetium, and neptunium extraction requires improvement considering interaction of these elements with complexing agents.

Keywords: nuclear fuel reprocessing, first extraction cycle, extraction, tributyl phosphate, Isopar M/L

УДК 621.039.73

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ВЫСОКОАКТИВНОГО РАФИНАТА ПУРЕКС-ПРОЦЕССА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 40%-НОГО ТБФ В ИЗОПАРАФИНЕ В ПРИСУТСТВИИ ВЫСАЛИВАТЕЛЯ НИТРАТА МАГНИЯ

© 2024 г. М. В. Мамчич*, А. А. Наумов, Н. Д. Голецкий, Е. А. Пузиков, А. Н. Визный, А. В. Бизин, А. И. Медведева

Радиевый институт им. В. Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д. 28

*e-mail: mamchich@khlopin.ru

Получена 05.09.2023, после доработки 04.12.2023, принята к публикации 11.12.2023

Проведены стендовые испытания на стенде центробежных экстракторов схемы фракционирования на модельном растворе и на растворах высокоактивного рафината, полученного при переработке ОЯТ ВВЭР-1000 с выгоранием 47 МВт·сут/т, с использованием экстракционной системы на основе 40%-ного ТБФ в Изопаре М и нитрата магния в качестве высаливателя. Показано выведение в рафинат Cs, Sr, Zr и Mo. В реэкстракт ТПЭ и РЗЭ полностью выведены РЗЭ, Am и Cm. Сравнение результатов данных экспериментов с результатами испытаний, проведенных ранее с использованием нитрата железа [1], показало, что очистка фракции ТПЭ и РЗЭ от Cs с использованием нитрата магния выше (коэффициент очистки ~10000), чем при использовании нитрата железа (коэффициент очистки >7500).

Ключевые слова: высокоактивный рафинат, фракционирование, экстракция, трибутилфосфат, Изопар М, нитрат магния

DOI: 10.31857/S0033831124010061

В работе [1] в «горячих» камерах на смесителях-отстойниках были проведены динамические испытания схемы фракционирования с использованием 50%-ного ТБФ в Изопаре М в присутствии до 80 г/л нитрата железа в качестве высаливателя с целью группового выделения трансплутониевых и редкоземельных элементов (ТПЭ и РЗЭ) из высокоактивного рафината переработки ВВЭР-1000. В результате удаления ТПЭ и РЗЭ из высокоактивного рафината Пурекс-процесса образуется раствор, содержащий $^{137,134}\text{Cs}$ и ^{90}Sr с высаливателем, который может быть отвергнут в стеклоподобные или керамические матрицы. После выдержки и хранения в течение 300 лет и распада ^{137}Cs и ^{90}Sr такие матрицы можно будет отнести к удаляемым радиоактивным отходам 3-го класса [2]. Несмотря на достаточно эффективный высаливающий эффект нитрата железа (III), его применение имеет ряд недостатков, например склонность к гидролизу при pH выше 2, что может привести к осадкообразованию, а также сложность включения больших количеств железа в классические боросиликатные или алюмофосфатные стекла. Хорошо исследованные альтернативы, такие как нитрат натрия, нитрат аммония и нитрат алюминия, также не подходят. Нитрат натрия обладает более слабым высаливающим эффектом, поэтому требуется его большее количество, что чрезмерно повышает солевой фон рафината и вызывает затруднения на стадии упаривания. Нитрат аммония взрывоопасен на стадии упаривания, а нитрат алюминия требует введения ртути на стадии

растворения, что затрудняет дальнейшее обращение с получаемым рафинатом для разделения Cs и Sr. В связи с этим было решено перейти к нитрату магния, который устойчив к осадкообразованию и лучше включается в различные матрицы для захоронения РАО, поскольку может являться основой керамических матриц для захоронения на основе фосфата магния: CsMgPO_4 [3] и KMgPO_4 [4].

Данная работа посвящена возможности реализации процесса фракционирования с использованием нитрата магния в качестве высаливателя. Задачей работы является проведение динамических испытаний схемы фракционирования ВАО с получением фракций цезия и стронция и редкоземельных и трансплутониевых элементов с использованием экстракционной системы на основе 40%-ного ТБФ в Изопаре М и нитрата магния в качестве высаливателя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований использовали реактивы квалификации х.ч. и ч.д.а. Для испытаний на «теплом» модельном растворе в качестве исходного раствора был взят разбавленный в 40 раз и откорректированный по составу внесением РЗЭ и Mg рафинат переработки ОЯТ ВВЭР-1000 с глубиной выгорания 47.3 ГВт·сут/(т U). Для испытаний на высокоактивном растворе использовали рафинат аналогичного выгорания, который корректировали

путем внесения раствора РЗЭ, а избыток кислоты нейтрализовали внесением $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Концентрацию азотной кислоты определяли объемным титрованием раствором NaOH с индикатором в среде 2% NaF [5].

Активные растворы разбавляли до величин активности, допустимых для работ в помещении III класса. Содержание α -излучающих нуклидов (изотопы Am , Cm) исследовали на α -спектрометре Canberra Model 7401. γ -Спектрометрические исследования (изотопы ^{137}Cs , ^{134}Cs , ^{155}Eu , ^{154}Eu , ^{241}Am и ^{243}Am) проводили с применением γ -спектрометра Canberra с HPGe -детектором GC1018 и многоканальным анализатором DSO-1000 [6].

Концентрацию РЗЭ определяли методом ICP-OES на спектрометре Prodigy Plus.

Относительная погрешность полученных экспериментальных данных визуального титрования составляет не более 5%, спектрофотометрических измерений — до 10%, радиометрических — 10%.

Динамические испытания технологических схем проводили на автоматизированном стенде центробежных экстракторов МЦЭ-30–12, размещенном в тяжелом пятисекционном боксе по первому классу радиационной опасности с обеспечением пробоотборов копирующими манипуляторами. Центробежные экстракторы работали в противоточном режиме и были обвязаны полиэтиленовыми линиями в блоки согласно технологической схеме, представленной на рис. 1. Камера смешения экстрактора имеет объем 5 мл, камера разделения — 15 мл, общий объем ступени — 30 мл. В условиях экспериментов среднее время контакта фаз в камере смешения составляло 20–40 с, в камере разделения — от 60 до 120 с. Взаимный унос фаз составлял не более 0.02 об%. Стенд оснащен системой дозирования, включающей в себя дозаторы реагентов (8 шт.), дозаторы радиоактивного исходного раствора (2 шт.), дозаторы органической фазы (4 шт.) с ее замкнутым оборотом и пробоотборные бесконтактные высокочастотные кондуктометры «Краб». Управление стендом осуществляется с пульта оператора через контроллеры, размещенные в помещении «чистой» операторской.

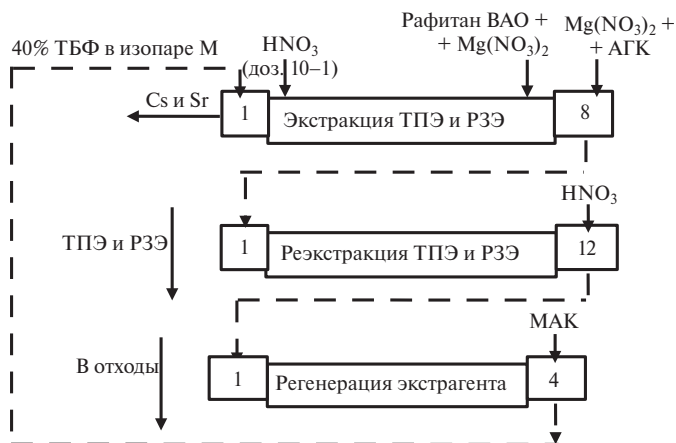


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема фракционирования высокоактивного рафината.

В качестве объекта динамических испытаний использовали схему фракционирования высокоактивного рафината (рис. 1). Схема предусматривает извлечение фракции ТПЭ и РЗЭ на головном блоке из исходного раствора, содержащего 0.5 моль/л азотной кислоты и 36 г/л нитрата магния (1.5 моль/л), отмывку экстрагента от Cs , Sr раствором 36 г/л нитрата магния, а также от Mo и Zr за счет введения в промывной раствор 15 г/л ацетогидроксамовой кислоты (АГК). Для предотвращения осадкообразования гидролизующихся катионов металлов в рафинате в начале блока экстрагент промывают раствором 3 моль/л азотной кислоты. Реэкстракция фракции ТПЭ и РЗЭ осуществляется на втором блоке раствором слабой азотной кислоты (0.05 моль/л). На последнем блоке осуществляется регенерация экстрагента раствором 50 г/л метиламинкарбоната (МАК), который на центробежных экстракторах используется вместо карбоната натрия для предотвращения пенообразования в ступенях центробежного экстрактора. При регенерации экстрагента на смешительно-отстойном экстракторе МАК можно заменить на карбонат или гидрокарбонат натрия.

Таблица 1. Составы и расходы технологических потоков фракционирования ВАО

Характеристика потока	Содержание компонентов									
	HNO_3 , моль/л	$\Sigma\text{РЗЭ}$, г/л	^{137}Cs , Бк/л	^{90}Sr , Бк/л	^{154}Eu , Бк/л	^{241}Am , Бк/л	^{244}Cm , Бк/л	Mg , г/л	Zr , мг/л	Mo , мг/л
Исходный рафинат ОЯТ	3	1.9	4.6×10^{11}	1.5×10^{11}	1.3×10^{10}	1×10^{10}	1.7×10^{10}	—	1	415
Исходный раствор	0.5	2.95	4.6×10^{10}	1.5×10^{10}	1.5×10^9	1×10^9	8.6×10^6	36	140	410
Рафинат	0.1	<0.1	2.6×10^{10}	8.6×10^9	3.1×10^5	5.6×10^5	9.1×10^3	28	65	192
Экстракт ТПЭ и РЗЭ	0.33	0.34	5.9×10^5	4.5×10^5	1.6×10^8	1.1×10^8	9.4×10^5	<0.1	<1	<1
Реэкстракт ТПЭ и РЗЭ	0.5	0.76	1.5×10^6	9.3×10^5	3.6×10^8	1.8×10^8	1.5×10^6	<0.1	<1	<1

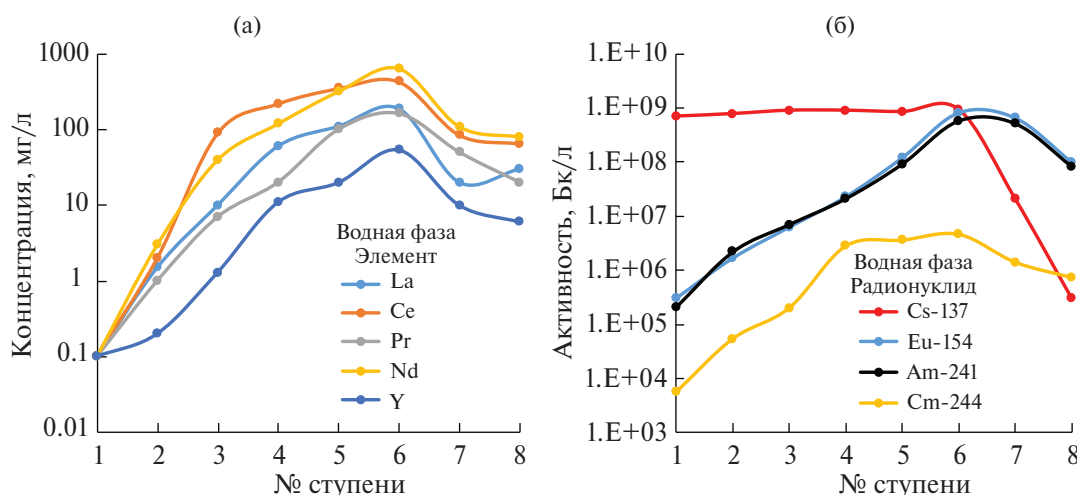


Рис. 2. Профили распределения РЗЭ по ступеням первого экстракционного блока от номера ступени. ^{137}Cs и т.д. везде.

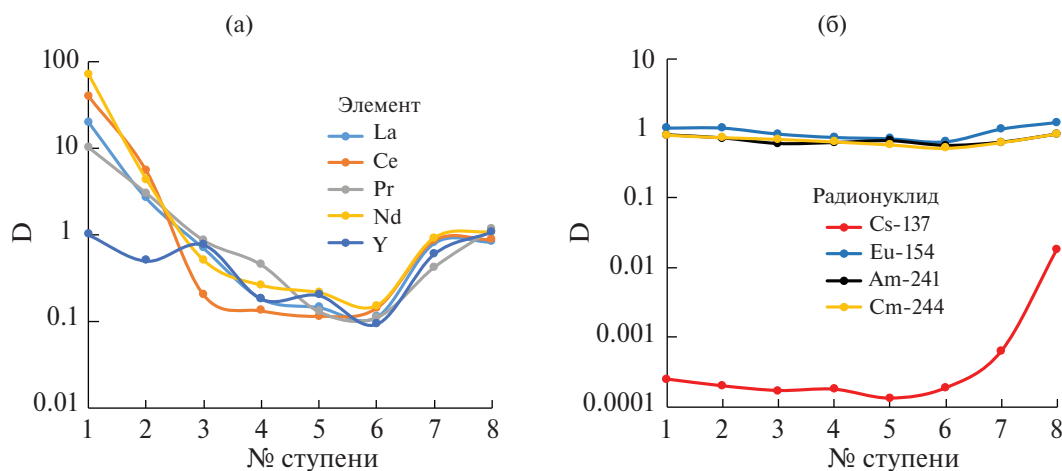


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения ТПЭ, ^{154}Eu и ^{137}Cs от номера ступени.

Таблица 2. Составы и расходы технологических потоков фракционирования ВАО

Характеристика потока	Содержание компонентов									
	HNO_3 , моль/л	$\Sigma\text{РЗЭ}$, г/л	^{137}Cs , Бк/л	^{90}Sr , Бк/л	^{154}Eu , Бк/л	^{241}Am , Бк/л	^{244}Cm , Бк/л	Mg, г/л	Zr, мг/л	Mo, мг/л
Исходный раствор	05	2.98	1.8×10^{11}	6.8×10^{10}	4.2×10^9	4.2×10^9	8.8×10^9	36	142	407
Рафинат	0.1	<0.1	8.8×10^{10}	3.4×10^{10}	5.1×10^4	4.3×10^4	4.0×10^5	28	65	191
Экстракт ТПЭ и РЗЭ	0.33	0.36	5.9×10^5	2.7×10^5	1.6×10^8	1.1×10^8	9.4×10^5	<0.1	<1	<1
Реэстракт ТПЭ и РЗЭ	0.5	0.74	7.2×10^6	2.2×10^6	7.5×10^8	7.3×10^8	1.5×10^9	<0.1	<1	<1

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Стендовые экстракционные испытания на модельных растворах

Для проверки работоспособности схемы, представленной на рис. 1, проводили испытания на модельном «теплом» растворе. Состав исходного высокоактивного раствора и составы технологических

потоков представлены в табл. 1. Продолжительность динамического эксперимента составила 12 ч.

На основании результатов анализа почечного пробоотбора были построены профили распределения РЗЭ, ^{154}Eu , ^{241}Am , ^{244}Cm и ^{137}Cs по ступеням первого экстракционного блока (рис. 2), а также зависимости их коэффициентов распределения от номера ступени первого экстракционного блока (рис. 3).

Таблица 3. Содержание компонентов по технологической схеме, %

Код продукта	La	Ce	Pr	Nd	Y	Mg	Zr	Mo	β-Спектр, ⁹⁰ Sr
Рафинат	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.2	101	99	101	99
Реэкстракт ТПЭ и РЗЭ	99	101	102	99	100	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Код продукта	γ-Спектр					α-Спектр			
	¹³⁷ Cs	¹³⁴ Cs	¹⁵⁴ Eu	¹⁵⁵ Eu	²⁴¹ Am	²⁴³ Am	²⁴⁴ Cm	Σα	
Рафинат	99	104	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	
Реэкстракт ТПЭ и РЗЭ	<0.1	<0.1	99	99.5	102	99	99	100	

В ходе динамических испытаний технологии фракционирования ТПЭ и РЗЭ раствором ТБФ в Изопаре М на «теплом» модельном рафинате Am, Cm и РЗЭ были извлечены на 99.99%. Степень очистки ТПЭ и РЗЭ от Cs и Sr составила около 10000, от Mg — 370, от Zr — 150, от Mo — 410. Потери РЗЭ с рафинатом — менее 0.1%. В рафинат выводится 99.99% цезия, стронция и магния. Исходя из графиков, представленных на рис. 3, коэффициенты распределения Eu, Am и Cm имеют схожие значения и равны примерно 1 во всем блоке. Отличие в характере зависимости коэффициентов распределения макроколичеств РЗЭ от ТПЭ, вероятно, связано с высокой погрешностью определения концентрации РЗЭ при снижении их содержания в водной фазе в 100–1000 раз.

Стендовые экстракционные испытания на реальных растворах

Следующим этапом работы являлась проверка схемы на реальном высокоактивном рафинате от переработки ОЯТ ВВЭР-1000. Состав исходного высокоактивного раствора и составы технологических потоков представлены в табл. 2. Продолжительность динамического эксперимента составила 14 ч. Содержания компонентов по технологической схеме приведены в табл. 3.

В ходе динамических испытаний технологии фракционирования ТПЭ и РЗЭ на высокоактивном рафинате были подтверждены данные, которые были получены во время испытаний на «теплом» растворе. Из результатов, представленных в табл. 3, следует, что в рафинат выводится более 99% цезия и стронция, а ТПЭ и РЗЭ полностью выводятся в реэкстракт ТПЭ и РЗЭ. Сравнение вышеуказанных результатов с результатами испытаний, проведенными ранее с использованием нитрата железа [1], показало, что очистка фракции ТПЭ и РЗЭ от Cs с использованием нитрата магния выше (коэффициент очистки ~10000), чем при использовании нитрата железа (коэффициент очистки >7500).

Для отверждения выделенной фракции ТПЭ и РЗЭ могут быть рассмотрены керамические матрицы, которые подлежат захоронению в глубинных формациях.

В качестве альтернативного варианта обращения с фракцией ТПЭ и РЗЭ рассматривается глубокое фракционирование с отделением ТПЭ от РЗЭ, например

с помощью ТОДГА в «легком» разбавителе [7]. Фракция ТПЭ и РЗЭ не содержит таких осколочных элементов, как цирконий и палладий, поскольку они выводятся совместно с цезий-стронциевой фракцией. В связи с этим нивелируются недостатки схемы фракционирования ТПЭ от РЗЭ с ТОДГА, связанные с необходимостью локализации циркония, а также регенерации экстракционной смеси от палладия. Последующее разделение америция от кюрия сорбционным или экстракционным методами позволит в перспективе проводить трансмутацию америция в быстром реакторе БН-1200 [8].

Высокоактивный рафинат, содержащий Cs и Sr может быть отвержден напрямую. Однако предпочтительным вариантом является экстракционное выделение цезия и стронция с использованием краун-эфиров, что обеспечит дополнительную очистку от ТПЭ. Суммарная очистка цезий-стронциевой фракции от ТПЭ (не менее чем в 10⁶ раз) [9] позволит после отверждения осуществить контролируемое приповерхностное хранение полученной матрицы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате испытаний схемы фракционирования на «теплом» и реальном растворах ВАО было выведено в рафинат более 99% Cs, Sr, Zr и Mo. В реэкстракт ТПЭ и РЗЭ были полностью выведены РЗЭ, Am и Cm. Итоговый коэффициент очистки фракции Cs и Sr от альфа-радионуклидов составила 10000, а фракции ТПЭ и РЗЭ от Cs и Sr — 10000, от Mg — 370, от Zr — 150, от Mo — 410.

Результаты динамических испытаний процесса фракционирования на растворах высокоактивного рафината, полученного при переработке ОЯТ ВВЭР-1000 с выгоранием 47 МВт·сут/т, с использованием экстракционной системы на основе 40%-ного ТБФ и высаливателя нитрата магния показали преимущество по фракционированию высокоактивного рафината с локализацией ТПЭ и РЗЭ в отдельную фракцию по сравнению с аналогичной схемой, но с нитратом железа(III) в качестве высаливателя и с использованием 50%-ного ТБФ в Изопаре М. Таким образом, при оптимизации схемы удалось повысить очистку от долгоживущих альфа-излучателей со снижением общей концентрации ТБФ в Изопаре М и повышением безопасности технологического процесса

при фракционировании высокоактивного рафината путем исключения нитрата железа, склонного к гидролизу при технологических нарушениях работы экстракционного оборудования, на нитрат магния.

Полученные фракции цезия и стронция с высадителем нитратом магния могут быть отверждены в керамические матрицы на основе фосфатов [3] с последующей изоляцией в глубинные геологические формации как удаляемые РАО 2-го класса [2] или при длительной выдержке от 300 до 400 лет после распада основной массы ^{137}Cs и ^{90}Sr как удаляемые РАО 3-го класса [2] и направлены на приповерхностное захоронение. Фракция ТПЭ и РЗЭ может быть отверждена в боросиликатные или керамические матрицы с последующим захоронением как удаляемые РАО 2-го класса с захоронением в глубинные геологические формации. В качестве альтернативного варианта обращения с ТПЭ и РЗЭ предлагается отделение америция и кюрия от РЗЭ по экстракционной схеме на основе ТОДГА в легком разбавителе [7], после чего минорные актиниды могут быть подвержены трансмутации на быстрых реакторах типа БН-1200 [8]. В целом такой подход обращения с высокоактивным рафинатом может позволить уйти от глубинного захоронения РАО.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета организаций. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zilberman B.Ya., Goletskiy N.D., Puzikov E.A., Naumov A.A., Kamaeva E.A., Kudinov A.S., Petrov Yu.Yu., Aksyutin P.V., Alekseenko V.N., Skurydina E.S. // Solvent Extr. Ion Exch. 2019. Vol. 37. N 6. P. 1–11.
2. Постановление Правительства РФ от 19 октября 2012 г. № 1069 «О критериях отнесения твердых, жидких и газообразных отходов к радиоактивным отходам, критериях отнесения радиоактивных отходов к особым радиоактивным отходам и к удаляемым радиоактивным отходам и критериях классификации удаляемых радиоактивных отходов» (с изменениями и дополнениями).
3. Заринов А.Р., Слюнчев О.М., Ровный С.И., Петьков В.И. // Хим. технология. 2007. Т. 8. № 2. С. 82–86.
4. Куликова С.А., Белова К.Ю., Винокуров С.Е. // X Рос. конф. с международным участием «Радиохимия-2022» (26–30 сентября 2022 г., Санкт-Петербург): Сб. тез. М.: Адмирал Принт, 2022. С. 264.
5. Практикум по аналитической химии / Под ред. В.Д. Пономарева, Л.И. Ивановой. М.: Высш. шк., 1983. 271 с.
6. Маргулис У.Л., Марей А.Н., Тарасенко Н.В., Ютукенберг Ю.М. Дозиметрические и радиометрические методики / Под ред. Н. Г. Гусева. М.: Атомиздат, 1966. 444 с.
7. Мамчич М.В., Голецкий Н.Д., Ткаченко Л.И., Визный А.Н., Наумов А.А., Белова Е.В., Пузиков Е.А., Зильберман Б.Я. // Радиохимия. 2021. Т. 63. № 4. С. 372–380.
8. Баловнев А.В., Давыдов В.К., Жирнов А.П., Моисеев А.В., Солдатов Е. О. // Вопр. атом. науки и техники. 2023. № 1. С. 91–104.
9. Широков А.И., Ворошилов Ю.А., Лукин С.А., Логунов М.В., Конников А.В., Бугров К.В., Миндеров А.В., Чадов С.М., Макаров О.Н. // X Рос. конф. с международным участием «Радиохимия-2022» (26–30 сентября 2022 г., Санкт-Петербург): Сб. тез. М.: Адмирал Принт, 2022. С. 364.

PARTITIONING OF THE HIGH-LEVEL RADIOACTIVE WASTE FROM THE PUREX PROCESS BY 40% TBP IN ISOPARAFFIN USING MAGNESIUM NITRATE AS A SALTING-OUT AGENT

M. V. Mamchich*, A. A. Naumov, N. D. Goletskii, E. A. Puzikov, A. N. Viznyi, A. V. Bizin, and A. I. Medvedeva

*Khlopin Radium Institute, 2-i Murinskii pr., 28, St. Petersburg, 194021 Russia
e-mail: mamchich@khlopin.ru

Received September 5, 2023; revised December 4, 2023; accepted December 11, 2023

Abstract—Centrifugal contactor rig trials of the partitioning flowsheet were carried out using simulated and real high level waste solutions obtained by reprocessing of WWER-100 spent nuclear fuel with burn-up of 47 MW day/t. 40% TBP in Isopar M was used as a solvent with magnesium nitrate as a salting-out agent. Complete removal of Cs, Sr, Zr and Mo to raffinate was achieved. Rare earth elements, Am and Cm were totally concentrated in TPE and REE product. Comparison of the results of this work with previous trials with iron (III) nitrate as a salting-out agent [1] demonstrated that using magnesium nitrate as a salting-out agent resulted in higher decontamination factors of TPE and REE fraction from Cs (~10000) than using iron (III) nitrate (>7500).

Keywords: high-level radioactive waste, Purex process HLW, extraction, tributyl phosphate, Isopar M, magnesium nitrate

УДК 621.039.59+544–971

СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ВОДНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕД ОТ ТБФ И КИСЛЫХ ПРОДУКТОВ ЕГО РАЗЛОЖЕНИЯ

© 2024 г. В. В. Кулемин*, Г. В. Костикова, С. А. Кулюхин

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

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

Получена 01.09.2023, после доработки 15.12.2023, принята к публикации 21.12.2023

Исследована сорбционная очистка водных растворов от ТБФ на полимерном сорбенте Полисорб-1, а также 70%-ного раствора ТБФ в додекане от бутилфосфорных кислот с применением слоистых двойных оксидов и гидроксидов Mg-Al. Установлено, что применение полимерного сорбента Полисорб-1 позволяет провести очистку водных растворов от ТБФ в статическом и динамическом режимах, применение сорбента СДГ-Mg-Al-ЦД-ОН — очистку растворов ТБФ в додекане от кислых продуктов разложения и гидролиза ТБФ.

Ключевые слова: трибутилфосфат, дибутилфосфат, монобутилфосфат, растворы, Полисорб-1, слоистые двойные гидроксиды, слоистые двойные оксиды, циклодекстрин

DOI: 10.31857/S0033831124010072

Одной из главных проблем при гидрометаллургической переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) является очистка водных растворов экстракционной технологии от трибутилфосфата (ТБФ) и очистка растворов ТБФ от его кислых продуктов разложения — ди- и монобутилфосфорной кислоты.

В настоящее время разработаны многочисленные процессы очистки водных растворов от ТБФ с использованием процессов флотации, сорбции, экстракции, а также комбинированные процессы извлечения [1]. Для сорбционной очистки водных растворов от ТБФ предложено использовать золу, глину, активированные угли АГ-3 и ОПУ в качестве сорбентов ТБФ. Обработку ведут при температуре 20°C и pH 1–2 при расходе абсорбента 20 г/л. Показано, что такая обработка обеспечивает снижение концентрации ТБФ в растворе с 150 до 10 мг/л. Следует отметить, что, несмотря на простоту и экономичность, данный процесс не позволяет регенерировать ТБФ. В работе [2] для очистки водных сред от органических веществ, в частности ТБФ, использованы неионогенные макропористые смолы (сополимеры полистирола с дивинилбензолом) Amberlite XAD-2, XAD-4 и XAD-7. Анализ их структуры показывает, что данные сорбенты способны поглощать только молекулы органических веществ за счет дисперсионного взаимодействия, при этом сорбция ионов металлов, в частности урана и плутония, должна быть незначительной. Однако данный вывод требует экспериментального подтверждения. В настоящей работе в качестве полимерных материалов использовали сорбент Полисорб-1, синтез которого описан в экспериментальной части.

Другой, не менее важной, задачей является очистка органических растворов ТБФ от его кислых продуктов разложения — ди- и монобутилфосфорной кислот [1, 3]. Данные кислоты обладают высокой комплексообразующей способностью по отношению к ионам урана и плутония. При этом, в отличие от ТБФ, они имеют высокую растворимость в водных растворах, что приводит к заметным потерям целевых компонентов в процессах экстракции. В работе [4] представлен способ очистки ТБФ от бутилфосфорных кислот, основанный на вымывании из отработанного ТБФ растворимых в воде натриевых солей бутилфосфорных кислот. Очистку осуществляют путем двух- или трехкратной обработки технического ТБФ 5%-ным раствором соды при комнатной температуре с последующим отделением ТБФ от водной фазы, содержащей натриевые соли бутилфосфорных кислот. Однако вследствие плохого разделения водной и органической фаз потери ТБФ при таком способе очистки составляют 30–40%, причем в случае очистки содовым раствором ТБФ, загрязненного твердыми взвешиваемыми, образуются плохо расслаивающиеся эмульсии и потери экстрагента достигают 80–90%. В работе [5] очистку ТБФ от бутилфосфорных кислот осуществляют с помощью водного раствора соли Fe(III), содержащей 2.2–3.2 г-экв Fe на 1 моль бутилфосфорных кислот. Процесс проводят при pH среды 1.5–3.0 и комнатной температуре с последующим отделением образовавшихся железных солей бутилфосфорных кислот фильтрованием, отделением ТБФ от водной фазы и возвращением последней в технологический процесс. Данный способ позволяет снизить потери

ТБФ до 27%. При уменьшении pH водного раствора менее 1.5 снижается эффективность очистки экстрагента, поскольку в кислых средах равновесие бутилфосфорная кислота — соль бутилфосфорной кислоты сдвигается влево. С другой стороны, при увеличении pH более 3.0 происходит гидролиз Fe(III) в водных растворах, в результате которого выпадает осадок, и эффективность очистки также снижается.

В работах [6–13] представлены данные об использовании слоистых двойных гидроксидов (СДГ) и слоистых двойных оксидов (СДО) для очистки водных растворов от токсичных примесей, включая различные анионы и органические соединения. Так, в работе [8] приведены данные по локализации фенола из водных растворов на твердых матрицах СДГ Zn-Al и Mg-Al, содержащих β -циклодекстрин (β -ЦД) в межслоевом пространстве. Показано, что СДГ-Mg-Al, содержащий β -ЦД, эффективно адсорбирует нафталин, антрацен, ферроцен и другие органические соединения из водных растворов, а СДГ-Zn-Al, содержащий β -ЦД, — фенол, нитробензол, фенилаланин и другие органические соединения. Исходя из этого, СДГ-Mg-Al, содержащий β -ЦД, вероятно, может быть использован для удаления бутилфосфорных кислот из экстракционных смесей, содержащих ТБФ. В результате удаления бутилфосфорных кислот можно будет получать чистые растворы ТБФ.

В связи с вышесказанным цель работы состояла в изучении сорбционной очистки водных растворов от ТБФ с помощью полимерного сорбента Полисорб-1 и экстракционных систем на основе ТБФ от кислых продуктов его разложения с помощью СДГ-Mg-Al-ЦД.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все соли, щелочи и кислоты, использовавшиеся в работе, были марки х.ч. β -Циклодекстрин с минимальным содержанием 98% (Sigma, США) использовали без предварительной очистки. Молекулярная масса β -ЦД равняется 1134.99 г/моль. При проведении анализов использовались реактивы марки ч.д.а.

В работе использован образец Полисорб-1, полученный сополимеризацией 60% стирола и 40% дивинилбензола в присутствии 100% по отношению к общей массе мономеров инертного разбавителя — бензина БР-1 в качестве порообразователя. Размер гранул составлял 0.25–0.30 мм. Образец промывали ацетоном для удаления непрореагировавших мономеров, воды и инертного разбавителя. После промывки сорбент сушили при 100°C.

Удельная поверхность образца, определенная методом БЭТ по низкотемпературной сорбции N₂ (при –196°C), составила 330 м²/г.

Предварительно пористую структуру образца Полисорб-1 исследовали методом малоуглового рассеивания рентгеновских лучей с использованием CuK α -излучения, монохроматизированного Ni-фильтром. Рассеянное излучение регистрировали с помощью

сцинтилляционного счетчика и амплитудного анализатора. Измерения производили в интервале углов от 3 до 600 мин. Установлено, что для адсорбции ТБФ доступно ~80% от общей поверхности пор образцов.

Сорбент СДО-Mg-Al получали прокаливанием при температуре ~825 К в течение 2 ч на воздухе СДГ-Mg-Al-CO₃, синтезированного по методике работы [14].

Сорбент СДГ-Mg-Al-ОН получали методом обратимой дегидратации СДО-Mg-Al в деионизированной воде и 1.0 моль/л NaOH [15]. Обратимая дегидратация СДО в СДГ подразумевает восстановление гидроструктуры СДГ при помещении СДО в водный раствор. При этом происходит заполнение межслоевого пространства СДГ анионами и соединениями, находящимися в водном растворе [15].

Сорбент СДГ-Mg-Al-ЦД-ОН получали несколькими методами: 1) путем обратимой дегидратации СДО-Mg-Al, полученного из соответствующих СДГ-Mg-Al с CO₃²⁻ или OH⁻ в межслоевом пространстве, в 10⁻³ моль/л водном растворе β -ЦД при T : Ж = 1 : 100 (обозначение — СДГ-Mg-Al-ЦД-ОН^I); 2) путем одновременного добавления раствора 1.0 моль/л NaOH и раствора 10⁻² моль/л β -ЦД в водный раствор нитратов Mg и Al, взятых в мольном отношении 3 : 1; и 3) путем сливания раствора 1.0 моль/л NaOH и смешанного водного раствора 10⁻² моль/л β -ЦД и нитратов Mg и Al, взятых в мольном отношении 3 : 1. Образовавшиеся осадки СДГ-Mg-Al-ЦД-ОН промывали водой и сушили при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния.

Количество β -ЦД в составе СДГ-Mg-Al-ЦД-ОН определяли по разности между исходным и конечным количеством β -ЦД в жидкой фазе. Определение β -ЦД проводили по методике, приведенной в работе [16].

Установлено, что при обратимой дегидратации СДО-Mg-Al, полученного из соответствующих СДГ-Mg-Al с CO₃²⁻ или OH⁻ в межслоевом пространстве, в 10⁻³ моль/л водном растворе β -ЦД при T : Ж = 1 : 100 в состав СДГ-Mg-Al-ЦД-ОН входит не более 0.5 мас% β -ЦД. В то же время при смешении растворов 1.0 моль/л NaOH, 10⁻² моль/л β -ЦД и нитратов Mg и Al в состав СДГ-Mg-Al-ЦД-ОН входит ~7.6 мас% β -ЦД. При этом количество β -ЦД, перешедшее из раствора в состав СДГ, не зависит от условий сливания растворов. В связи с этим в экспериментах использовали смесь СДГ-Mg-Al-ЦД-ОН, полученных методом смешения растворов (обозначение — СДГ-Mg-Al-ЦД-ОН^{II}).

Спектры поглощения снимали на спектрофотометре Spresord M40 в кварцевых кюветках с толщиной рабочего пространства 0.1–5 см.

Эксперименты по изучению кинетики сорбции ТБФ из водных сред в статических условиях на сорбенте Полисорб-1 проводили перемешиванием смеси сорбента с водной фазой в стеклянных колбах с помощью аппарата для встряхивания колб. Предварительно определяли интенсивность перемешивания, достаточную

для равномерного распределения раствора и сорбента в колбе. Для этого находили время достижения сорбционного равновесия в системе водный раствор ТБФ–сорбент при различной частоте встряхивания. Начиная с определенной интенсивности встряхивания (80 двойных колебаний в минуту) время достижения равновесия (2.5 ч) становилось постоянным. Соответствующая частота встряхивания была выбрана как достаточная для равномерного распределения раствора и сорбента в колбе. В стеклянные колбы с 1.5 г Полисорба-1 заливали по 250 мл водного раствора, содержащего 70–365 мг/дм³ ТБФ, и перемешивали суспензии в течение различного времени с помощью аппарата для встряхивания при установленной ранее частоте встряхивания. Через определенное время перемешивание прекращали и отделяли сорбенты от маточных растворов фильтрованием через стеклянный фильтр. Отфильтрованные растворы анализировали на содержание ТБФ. Зная концентрацию ТБФ в растворе, определяли величину удельной адсорбции для каждого времени перемешивания.

Концентрацию ТБФ в растворе определяли по содержанию фосфора следующим образом. Органическую фазу из водного раствора экстрагировали CCl_4 , который затем отгоняли потоком сухого воздуха. Остаток подвергали мокрому сжиганию в смеси 3 мл концентрированной HNO_3 и 0.5 мл концентрированной H_2SO_4 в колбе с обратным холодильником. После окончания процесса сжигания обратный холодильник промывали дистиллированной водой и содержимое колбы упаривали до минимального объема (0.05–0.1 мл). После охлаждения стенки колбы обмывали водой с последующей нейтрализацией смеси кислот раствором аммиака. После этого в колбу добавляли 10 мл 6 моль/л HNO_3 и образовавшуюся смесь нагревали в течение 2–3 мин для разложения нитрозилсерной кислоты и перевода метафосфата в ортофосфорную кислоту. Далее определяли содержание фосфат-иона фотометрически по окраске фосфорванадиймолибденовой кислоты [17].

Концентрацию ТБФ определяли по содержанию фосфора по формуле

$$[\text{ТБФ}] = 8.58A/V, \quad (1)$$

где A — количество фосфора, найденное с помощью градуировочного графика по величине оптической плотности, мг; V — объем пробы, дм³; 8.58 — коэффициент расчета количества фосфора на ТБФ.

Погрешности измерений оценивали с помощью распределения Стюдента. Экспериментальные данные обрабатывали методом наименьших квадратов. Сравнение полученных экспериментальных зависимостей друг с другом проводили с помощью регрессионного анализа.

Эксперименты по сорбции ТБФ из водного раствора в динамическом режиме проводили следующим образом. Навеску сорбента (0.7 г) помещали в колонку ($\phi_{\text{внутр}}$ 1 см, высота слоя сорбента — 3 см) и через нее пропускали азотнокислый раствор ТБФ. Скорость пропускания раствора ТБФ находилась

в диапазоне от 0.09 до 1.8 см³/(см²·мин). Температура раствора составляла 20°C.

Эксперименты по удалению кислых примесей из 70%-ного ТБФ в додекане с использованием разработанных СДГ и СДО проводили следующим образом. К 25 мл 70%-ного ТБФ в додекане добавляли 500 мг воздушно-сухого СДГ (или СДО) ($T : Ж = 1 : 50$). Суспензию интенсивно перемешивали в течение 4 ч при комнатной температуре и отделяли центрифугированием твердую фазу от маточного раствора. Осадок промывали 2 раза додеканом. Объединяли полученные промывочные и маточный растворы в одну фракцию. Для определения суммарной концентрации кислых примесей (бутилфосфорной и дибутилфосфорной кислот) в исходном растворе ТБФ и растворе после сорбции использовали метод потенциометрического титрования с комбинированным стеклянным электродом на рН-метре-ионометре Экотест-120. Титрование проводили в стеклянном стакане (50 мл) с перемешиванием аликвоты анализируемого раствора и 20 мл дистиллированной воды магнитной мешалкой, в качестве титранта использовали 0.01 моль/л NaOH. Суммарную концентрацию кислых примесей рассчитывали по интегральной (в координатах $\text{pH}-V$) и по дифференциальной (в координатах $\text{DpH}/\text{DV}-V$) кривым титрования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны кинетические зависимости адсорбции ТБФ на Полисорбе-1.

Уравнение кинетики сорбции после преобразования можно представить в виде [18, с. 232]

$$-\lg(1 - F) = -\lg B_1 + \mu_1^2 D \tau / (2.303 R^2). \quad (2)$$

Из уравнения (2) видно, что кинетические зависимости $-\lg(1 - F) = f(\tau)$ удовлетворяют уравнению прямой линии (рис. 2). С помощью метода наименьших квадратов были определены уравнения линейных зависимостей.

Определив значение B_1 , по справочным таблицам [19, с. 188], мы можем найти значение критерия Био (Bi), который определяет характер кинетики адсорбции. При $Bi \leq 0.1$ имеет место внешнелдиффузионная кинетика адсорбции, т.е. стадия внешней диффузии является наиболее медленной и определяющей, при $0.1 < Bi < 10$ кинетика адсорбции имеет смешанный характер (стадии внешней и внутренней диффузии соразмерны), при $Bi \geq 10$ кинетика адсорбции является внутридиффузионной (стадия внутренней диффузии является наиболее медленной и определяющей) [18, с. 272]. Параметр m_1 определяется с помощью критерия Био по справочным таблицам [19, с. 177]. При этом, зная тангенс угла наклона кинетической прямой, мы можем определить не только характер кинетики адсорбции, но также и значения коэффициента внутренней диффузии (D) и критерия Био (Bi).

Коэффициент внешнего массопереноса (β) определяли по формуле

$$\beta = I / (C_0 - C_p), \quad (3)$$

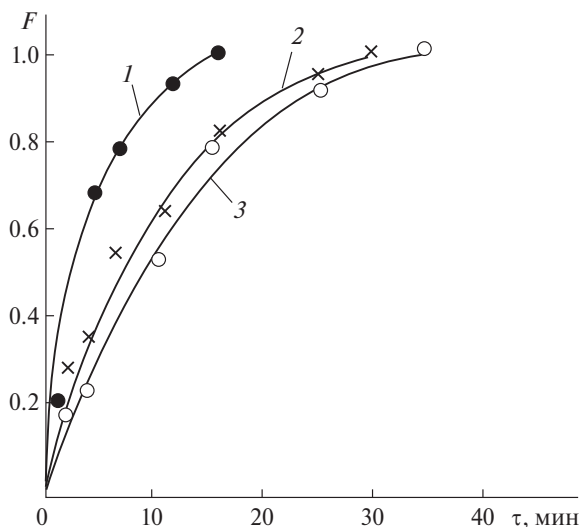


Рис. 1. Кинетические зависимости $F = f(\tau)$ адсорбции ТБФ из водного раствора на сорбенте Полисорб-1. $[\text{HNO}_3] = 0$, $[\text{U(VI)}] = 0$. Температура 20°C . Исходная концентрация ТБФ C_0 , мг/дм³: 1 – 365, 2 – 170, 3 – 70. $F = a/a_p$, где a – удельная адсорбция в определенный момент времени, a_p – равновесная удельная адсорбция.

где I – поток сорбируемого вещества через внешнюю поверхность зерна сорбента, C_0 – исходная концентрация органического вещества, C_p – равновесная концентрация органического вещества. Величина I может быть рассчитана по уравнению

$$I = V(C_0 - C_p)/(\tau_p S_y N_3), \quad (4)$$

где τ_p – время достижения равновесия; V – объем раствора, из которого производится сорбция; $S_y = 4\pi R^2$ – усредненная поверхность зерна сорбента; R – усредненный радиус зерна; $N_3 = m(1 - 0.48)/(\rho V_1)$ – усредненное количество зерен сорбента; m – масса навески сорбента; ρ – насыпной вес сорбента; $V_1 = 4\pi R^3/3$ – усредненный объем зерна сорбента.

Таким образом, получаем

$$\beta = \rho VR/(1.56\tau_p m). \quad (5)$$

В табл. 1 приведены значения D , β и Bi в зависимости от концентраций HNO_3 , U(VI) и исходной концентрации ТБФ при адсорбции ТБФ на сорбенте Полисорб-1. Как видно из табл. 1, коэффициенты b и D уменьшаются до некоторого предела с увеличением концентраций HNO_3 и U(VI) в водном растворе. Замедление внешней диффузии сорбируемого вещества, по-видимому, происходит за счет столкновений молекул ТБФ с ионами UO_2^{2+} и NO_3^- (размером H^+ можно пренебречь) в водном растворе. Снижение внутренней диффузии объясняется, по-видимому, также столкновением органического вещества с вышеуказанными ионами непосредственно на границе зерна адсорбента с водной средой, на внешней поверхности сорбента и в порах последнего. Из приведенных данных видно, что кинетика адсорбции при $[\text{HNO}_3] = [\text{U(VI)}] = 0$ является смешанной. При поглощении ТБФ из растворов HNO_3 с увеличением

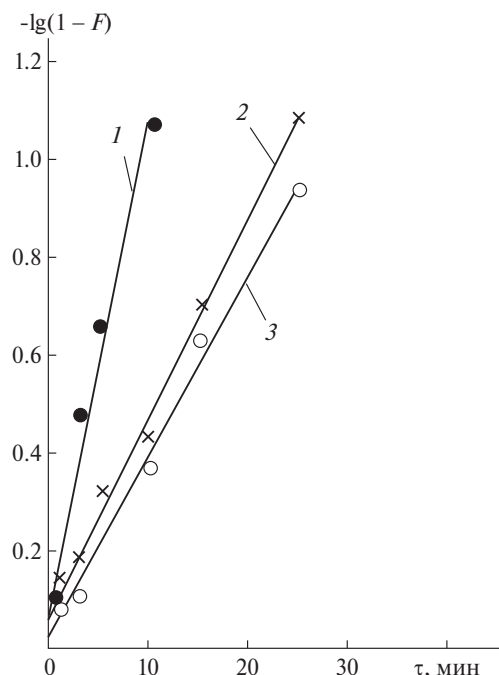


Рис. 2. Кинетические зависимости $-\lg(1 - F) = f(\tau)$ адсорбции ТБФ из водного раствора на сорбенте Полисорб-1. $[\text{HNO}_3] = 0$, $[\text{U(VI)}] = 0$. Температура 20°C . Исходная концентрация ТБФ C_0 , мг/дм³: 1 – 365, 2 – 170, 3 – 70.

концентрации последней кинетика из смешанной становится внутридиффузионной, т.е. стадия внутренней диффузии является определяющей. Это объясняется, возможно, более быстрым уменьшением внутренней диффузии по сравнению с внешней. При адсорбции ТБФ из водных растворов уранилнитрата кинетика адсорбции не меняет своего характера вплоть до $[\text{U(VI)}] = 80$ г/дм³ и остается.

Учитывая возможность практического применения полученных результатов, мы исследовали сорбцию ТБФ в динамическом режиме.

В табл. 2 приведены данные по очистке водного раствора от ТБФ в динамическом режиме при различных скоростях фильтрации. Как видно из табл. 2, при очистке водной среды от ТБФ в динамических условиях при скоростях фильтрации до ≤ 0.53 см³/(см²·мин) резкое повышение концентрации ТБФ в фильтрате наблюдается только, когда количество ТБФ, поступившего с водным раствором на сорбент, составляет $G \sim 0.3$ г ТБФ/г сорбента. При G , не превышающем ~ 0.3 г ТБФ/г, концентрация ТБФ в фильтрате не превышает 5–7 мг/дм³. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что оптимальной скоростью фильтрации является 0.53 см³/(см²·мин), что соответствует ~ 10 к.о./ч (время контакта фаз ~ 6 мин).

В табл. 3 приведены данные по адсорбции ТБФ на сорбенте Полисорб-1 из водных растворов в зависимости от содержания в исходном растворе HNO_3 и $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Из табл. 3 видно, что фильтрование

Таблица 1. Данные по кинетике адсорбции ТБФ на сорбенте Полисорб-1 из водных растворов

[HNO ₃], моль/дм ³	[U], г/ дм ³	C ₀ , мг/ дм ³	D × 10 ¹⁰ , м ² /с	b × 10 ² , м/с	Ві
0	0	365	1.039	2.09	8.0
0	0	170	0.772	1.25	2.7
0	0	70	0.675	1.25	1.9
0.1	0	310	0.292	1.05	8.9
0.1	0	170	0.122	0.52	6.0
0.1	0	70	0.104	0.35	18.7
0.5	0	310	0.082	0.21	49.1
0.5	0	170	0.077	0.21	52.8
0.5	0	70	0.075	0.21	17.4
1.0	0	303	0.076	0.21	25.1
1.0	0	170	0.076	0.21	72.7
1.0	0	70	0.076	0.21	40.5
0	20	235	0.576	0.52	0.9
0	20	170	0.430	0.52	1.7
0	20	70	0.395	0.52	1.2
0	40	225	0.202	0.36	3.5
0	40	170	0.185	0.35	2.9
0	40	70	0.160	0.35	2.5
0	80	50	0.105	0.18	3.0

азотнокислых растворов, содержащих ТБФ, через колонку с сорбентом Полисорб-1 со скоростью фильтрации 0.53 см³/(см²·мин) позволяет снизить концентрацию ТБФ в растворе до 7–11 мг/дм³. После достижения количества ТБФ, поступившего с водным раствором на сорбент, ~0.27–0.3 г ТБФ/г сорбента концентрация ТБФ в фильтрате начинается резко увеличиваться, что требует регенерации сорбента.

В табл. 4 приведены данные по адсорбции ТБФ на сорбенте Полисорб-1 из азотнокислого раствора в зависимости от температуры раствора. Из приведенных данных видно, что при увеличении

Таблица 2. Данные по очистке водного раствора от ТБФ в динамическом режиме при различных скоростях фильтрации ([HNO₃] = [U(VI)] = 0; C₀ = 260 мг/дм³; T = 20°C)

Объем фильтрата, к.о.	G, г ТБФ/ г сорбента	Концентрация ТБФ в фильтрате (мг/дм ³) при скорости фильтрования (см ³ /(см ² ·мин))			
		0.09	0.53	0.95	1.8
42.46	0.040	<5	<5	6	5
84.93	0.080	<5	<5	<5	6
127.39	0.120	<5	7	<5	7
169.85	0.160	<5	<5	7	8
212.31	0.200	<5	<5	8	13
254.78	0.240	<5	6	10	20
297.24	0.280	6	<5	15	27
339.70	0.320	<5	7	23	30
382.17	0.360	19	20	—	—
424.63	0.400	23	25	—	—
467.10	0.440	35	40	—	—

Примечание: G — количество ТБФ, поступившего с водным раствором на сорбент; к.о. — количество колоночных объемов.

температуры азотнокислого раствора от 30 до 70°C содержание органической фазы в фильтрате увеличивается незначительно при различной загрузке ТБФ на сорбенте. При загрузке 0.2–0.3 г ТБФ на 1 г сорбента содержание органической фазы в растворе находится в диапазоне 8–10 мг/дм³.

Таким образом, применение полимерного сорбента Полисорб-1 позволяет провести очистку азотнокислых растворов от ТБФ в статическом и динамическом режимах. В наших дальнейших работах будут детально рассмотрены схемы регенерации сорбента Полисорб-1 от ТБФ методами вакуумной дистилляции и отгонки острым паром.

Таблица 3. Данные по адсорбции ТБФ в динамическом режиме на сорбенте Полисорб-1 из водных растворов в зависимости от содержания в исходном растворе HNO₃ и UO₂(NO₃)₂

Объем фильтрата, к.о.	Состав исходного раствора									
	[HNO ₃] = 3 моль/дм ³ , C ₀ = 265 мг/дм ³		[HNO ₃] = 1.0 моль/дм ³ , C ₀ = 350 мг/дм ³		[HNO ₃] = 0.1 моль/дм ³ , C ₀ = 430 мг/дм ³		UO ₂ (NO ₃) ₂ = 100 г/дм ³ , C ₀ = 220 мг/дм ³		UO ₂ (NO ₃) ₂ = 200 г/дм ³ , C ₀ = 220 мг/дм ³	
	G, г/г	C _ф , мг/дм ³	G, г/г	C _ф , мг/дм ³	G, г/г	C _ф , мг/дм ³	G, г/г	C _ф , мг/дм ³	G, г/г	C _ф , мг/дм ³
42.46	0.04	<5	—	—	0.06	<5	0.03	<5	0.03	<5
84.93	0.08	6	—	—	0.12	<5	0.06	<5	0.06	<5
127.39	0.12	8	0.15	5	0.18	6	0.09	6	0.09	5
169.85	0.16	6	—	—	0.24	5	0.12	7	0.12	8
212.31	0.20	7	0.25	7	0.30	7	0.15	5	0.15	6
254.78	0.24	8	0.30	11	0.36	15	0.18	8	0.18	9
297.24	0.28	9	0.35	21	0.42	25	0.21	10	0.21	8
339.70	0.32	15	0.40	80	0.48	60	0.24	9	0.24	9
382.17	0.36	25	0.45	160	0.54	150	0.27	10	0.27	9
424.63	0.40	35	—	—	0.60	200	0.30	29	0.30	25
467.10	0.44	43	—	—	—	—	0.33	45	0.33	40

Примечание: G — количество ТБФ, поступившего с водным раствором на сорбент; C₀ — исходная концентрация; C_ф — концентрация ТБФ в фильтрате; к.о. — количество колоночных объемов.

Таблица 4. Данные по адсорбции ТБФ в динамическом режиме на сорбенте Полисорб-1 из 0.1 моль/л HNO_3 , содержащей 410 мг/дм³ ТБФ, в зависимости от температуры раствора. Скорость фильтрования — 0.53 см³/(см²·мин)

Объем фильтрата, к.о.	G , г ТБФ/г сорбента	Концентрация ТБФ в фильтрате (мг/дм ³) при температуре раствора, °С		
		30	50	70
169.85	0.23	7	6	8
212.31	0.29	5	7	7
254.78	0.31	9	8	10
297.24	0.41	15	17	19
339.70	0.45	30	30	40
382.17	0.53	80	87	95
424.63	0.59	170	190	195

Примечание: G — количество ТБФ, поступившего с водным раствором на сорбент; к.о. — количество колоночных объемов.

Помимо исследования выделения ТБФ из водных растворов нами была исследована возможность сорбционной очистки растворов ТБФ от кислых примесей (бутилфосфорной и дибутилфосфорной кислот) в органическом растворителе — додекане. В качестве сорбентов были исследованы СДО-Mg-Al, СДГ-Mg-Al-ОН и СДГ-Mg-Al-ЦД-ОН. Методика экспериментов представлена выше.

В табл. 5 приведены данные по содержанию кислых примесей ($[\text{H}^+]$, моль/л) и степени их извлечения сорбентами (E , %) после контакта жидкой и твердой фаз в течение 4 ч.

Из полученных результатов можно сделать следующий вывод. Использование сорбента СДГ-Mg-Al-ЦД-ОН позволяет полностью удалить из ТБФ кислые примеси за 4 ч контакта жидкой и твердой фаз при $T : Ж = 1 : 50$ и исходной концентрации кислых примесей 0.0274 моль/л. Использование СДО-Mg-Al и СДГ-Mg-Al-ОН не является достаточно эффективным, так как в обоих случаях приводит к удалению лишь примерно половины кислых примесей после контакта с жидкой фазой в течение 4 ч.

Таблица 5. Содержание кислых примесей ($[\text{H}^+]$, моль/л) и степень их извлечения сорбентом (E , %) в исследованных образцах после контакта в течение 4 ч

Образец	$[\text{H}^+]$, моль/л	E , %
Исходный ТБФ	0.0274	—
ТБФ после сорбции на СДО-Mg-Al	0.0135	49.3
ТБФ после сорбции на СДГ-Mg-Al-ОН	0.0149	54.4
ТБФ после сорбции на СДГ-Mg-Al-ЦД-ОН	—	~100

В заключение можно сделать вывод о том, что использование полимерного сорбента Полисорб-1 позволяет провести очистку водных растворов от ТБФ, в то время как применение сорбента СДГ-Mg-Al-ЦД-ОН — очистку растворов ТБФ в додекане от кислых продуктов разложения и гидролиза ТБФ.

ВЫВОДЫ

1. Полисорб-1 позволяет очистить водные среды от ТБФ при температуре раствора, не превышающей 70°C, до содержания органического вещества не более 10–11 мг/дм³ при загрузке 0.2–0.3 г ТБФ/г сорбента.

2. Коэффициенты внутренней диффузии и внешнего массопереноса уменьшаются до некоторого предела с увеличением концентраций азотной кислоты и урана в водных средах.

3. При поглощении ТБФ из растворов HNO_3 с увеличением концентрации последней кинетика из смешаннодиффузионной становится внутридиффузионной.

4. При адсорбции ТБФ из водных растворов уранилнитрата кинетика адсорбции не меняет своего характера вплоть до $[\text{U(VI)}] = 80$ г/дм³ и остается смешанной.

5. Использование сорбента СДГ-Mg-Al-ЦД-ОН позволяет провести эффективную очистку растворов ТБФ в додекане от кислых продуктов разложения и гидролиза ТБФ (степень очистки более 99.99%).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конников А.В. Трибутилфосфат во фторорганических разбавителях для экстракционного выделения актинидов из азотнокислых растворов: Дис. ... к.т.н. Озерск: Маяк, 2018. 130 с.
2. Navratil J.D. // J. Nucl. Sci. Technol. 1981. Vol. 18. N 7. P. 561–562.
3. Tedder D.W., Horwitz E.P. // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. Vol. 44. N 3. P. 606–613.
4. Корпусов Г.В., Ескевич И.В., Жиров Е.П. // Экстракция. Теория, применение, аппаратура. М.: Госатомиздат, 1962. Вып. 1. С. 126.
5. Локотанов В.Ю., Петренко В.И., Шамсутдинова Л.Я. А.с. 910643. 1980 // Б.И. 1982. № 9.
6. Yu S., Wang X., Chen Z., Wang J., Wang S., Hayat T., Wang X. // J. Hazard. Mater. 2017. Vol. 321. P. 111–120.
7. Bo A., Sarina S., Liu H., Zheng Z., Xiao Q., Gu Y., Ayoko G. A., Zhu H. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. Vol. 8. N 25. P. 16503–16510.
8. Xue X., Gu Q., Pan G., Liang J., Huang G., Sun G., Ma S., Yang X. // Inorg. Chem. 2014. Vol. 53. N 3. P. 1521–1529.

9. *Shan R.-r., Yan L.-g., Yang Y.-m., Yu S.-j., Yu H.-q., Zhu B.-c., Du B.* // J. Ind. Eng. Chem. 2015. Vol. 21. P. 561–568.
10. *Ahmed I.M., Gasser M.S.* // Appl. Surf. Sci. 2012. Vol. 259. P. 650–656.
11. *Lei C., Zhu X., Zhu B., Jiang C., Le Y., Yu J.* // J. Hazard. Mater. 2017. Vol. 321. P. 801–811.
12. *Benselka-Hadj A.N., Bentouami A., Derriche Z., Bettahar N., de Ménorval L.-C.* // Chem. Eng. J. 2011. Vol. 169. N 1–3. P. 231–238.
13. *Красавина Е.П., Кулюхин С.А.* // Хим. технология. 2018. Т. 19. № 7. С. 290–295.
14. *Климович И.В.* Синтетические аналоги гидроталькита в процессах локализации радиоактивных элементов из растворов // Дис. ... к.х.н. М.: ИФХЭ РАН, 2013. 182 с.
15. *Majoni S., Hossenlopp J.M.* // J. Phys. Chem. A. 2010. Vol. 114. N 49. P. 12858–12869.
16. *Измерение концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны* // Сб. методических указаний Гос. системы сан.-эпид. нормирования РФ, МУК 4.1.803–4.1.878–99. Вып. 35. М.: Минздрав России, 1999.
17. *ГОСТ 18309–2014: Вода. Методы определения фосфорсодержащих веществ (с поправкой).* Введ. 01.01.2016. М.: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации, Стандартинформ, 2015. 21 с.
18. *Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.* Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
19. *Лыков А.В.* Теория теплопроводности. М.: Гос. изд-во технико-теоретической литературы, 1952. 392 с.

SORPTION DECONTAMINATION OF AQUEOUS AND ORGANIC MEDIA FROM TBP AND ACIDIC PRODUCTS OF ITS DECOMPOSITION

V. V. Kulemin*, G. V. Kostikova, S. A. Kulyukhin

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,
Russian Academy of Sciences, Leninskii pr., 31, korp. 4, Moscow, 119071 Russia
e-mail: kulemin@ipc.rssi.ru

Received September 1, 2022; revised December 15, 2023; accepted December 21, 2023

Abstract—The processes of sorption decontamination of aqueous solutions from TBP on the polymeric sorbent Polysorb-1, as well as of a 70% solution of TBP in dodecane from butylphosphoric acids using layered double oxides and Mg-Al hydroxides were studied. It has been established that the use of the polymeric sorbent Polysorb-1 makes it possible to decontaminate aqueous solutions from TBP in static and dynamic modes, and the use of the LDH-Mg-Al-CD-OH sorbent allows the decontamination of TBP solutions in dodecane from acid products of decomposition and hydrolysis of TBP.

Keywords: tributyl phosphate, dibutyl phosphate, monobutyl phosphate, solutions, Polysorb-1, layered double hydroxides, layered double oxides, cyclodextrin

УДК 621.039.59+544–971

СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ОТ ТРИБУТИЛФОСФАТА И ГЕКСАХЛОРБУТАДИЕНА

© 2024 г. В. В. Кулемин*, С. А. Кулюхин

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

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

Получена 09.10.2023, после доработки 20.12.2023, принята к публикации 26.12.2023

Исследована возможность применения полимерного сорбента Полисорб-1 для очистки азотнокислых растворов от фосфорорганических соединений, включая трибутилфосфат (ТБФ), и гексахлорбутадиена (ГХБД). Показано, что очистка азотнокислых растворов, содержащих фосфорорганические соединения, ГХБД, U(VI) и Pu(IV), сорбентом Полисорб-1 в динамических условиях позволяет снизить содержание фосфора до ~ 2 мг/дм³ и менее, а ГХБД — до 0.05 мг/дм³ и менее. При этом сорбции U(VI) и Pu(IV) на данном сорбенте не происходит. Рассмотрены схемы регенерации сорбента Полисорб-1 от ТБФ и ГХБД методами вакуумной дистилляции и отгонкой острым паром. Оптимальная температура процесса выбрана равной 170°C.

Ключевые слова: трибутилфосфат, гексахлорбутадиен, фосфорорганические вещества, растворы, азотная кислота, Полисорб-1

DOI: 10.31857/S0033831124010082

Одной из важных проблем при гидрометаллургической переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) является очистка водных растворов экстракционной технологии от фосфора в виде трибутилфосфата (ТБФ) и продуктов его разложения.

В настоящее время очистку водных растворов от ТБФ проводят с помощью флотации, сорбции, экстракции, а также комбинированных процессов извлечения [1]. Для сорбционной очистки водных растворов от ТБФ в качестве сорбентов предложено использовать золу, глину, активированные угли АГ-3, полимерные материалы. В отличие от большинства сорбентов полимеры на основе сополимеров стирола с дивинилбензолом не имеют ионообменных групп [2]. Анализ их структуры показывает, что данные сорбенты способны поглощать только молекулы органических веществ за счет дисперсионного взаимодействия, при этом сорбция ионов металлов, в частности урана и плутония, должна быть незначительной. Однако данный вывод требует экспериментального подтверждения.

Помимо ТБФ водные технологические растворы могут быть загрязнены другими органическими веществами, например гексахлорбутадиеном (ГХБД), который используется в экстракционных системах [1, 3, 4]. Для разделения органической и водной фаз могут быть использованы аппараты-сепараторы, разработанные во ВНИИНМ [5]. Сепараторы с регулярной зернистой загрузкой предназначены в основном для очистки экстрагентов от “эмульсионного загрязнения”. Данные об их использовании для очистки водных растворов от органической фазы в работе не приведены.

В связи с вышесказанным цель работы состояла в исследовании возможности сорбционной очистки водных растворов, содержащих уран и плутоний, от ТБФ и ГХБД с помощью полимерного сорбента Полисорб-1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований использован образец Полисорб-1, полученный сополимеризацией 60% стирола и 40% дивинилбензола в присутствии 100% (по отношению к общей массе мономеров) инертного разбавителя — бензина БР-1 — в качестве порообразователя. Размер гранул составлял 0.25–0.30 мм. Образец промывали ацетоном для удаления непрореагировавших мономеров, воды и инертного разбавителя. После промывки сорбент сушили при 100°C.

Удельная поверхность образца, определенная методом БЭТ по низкотемпературной сорбции N₂ (при –196°C), составила 330 м²/г.

Исследование пористой структуры образца Полисорб-1 методом малоуглового рассеивания рентгеновских лучей на CuK_α-излучении, монохроматизированном Ni-фильтром, показало, что для адсорбции ТБФ доступно $\sim 80\%$ от общей поверхности пор образцов.

Эксперименты по определению статической емкости полимерного сорбента Полисорб-1 по отношению к ТБФ и ГХБД проводили следующим образом. Навески сорбента помещали в стеклянные бюксы, в которые затем заливали ТБФ или ГХБД. Сорбенты выдерживали в контакте с ТБФ или

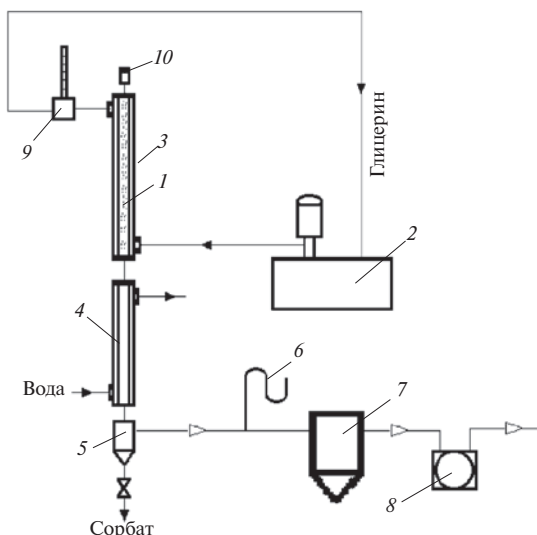


Рис. 1. Схема установки для регенерации сорбента вакуумной дистилляцией: 1 — колонка, 2 — термостат, 3 — внешний обогревательный контур колонки, 4 — холодильник, 5 — приемник конденсата, 6 — U-образный манометр, 7 — ресивер, 8 — вакуумный насос, 9 — термометр, 10 — заглушка.

ГХБД различное время, после чего их переносили на стеклянный фильтр. Сначала давали стечь с гранул сорбента избытком ТБФ и ГХБД. Затем для удаления не сорбированных ТБФ или ГХБД из пор сорбента проводили выдержку влажных гранул полимера под вакуумом при комнатной температуре. Контроль за полной удалением органических веществ осуществляли гравиметрически, измеряя вес стеклянного фильтра с сорбентом. Измерение веса стеклянного фильтра с сорбентом проводили с точностью до 0.0001 г. После достижения постоянного веса сорбент извлекали из фильтра, перемешивали, отбирали точную навеску и промывали ее ацетоном до полного удаления ТБФ и ГХБД. Определяли содержание ТБФ и ГХБД в сорбенте для каждого времени контакта исходных количеств сорбента Полисорб-1 и растворов органических соединений. Начиная с определенного времени контакта содержание органического вещества в сорбенте становилось постоянным. Данный факт указывал на насыщение полимерного сорбента ТБФ или ГХБД. Количество органического вещества на единицу массы сухого полимерного сорбента принимали за его емкость насыщения в данном органическом веществе.

Помимо определения емкости насыщения сорбента Полисорб-1 ТБФ и ГХБД в работе также исследовали процессы удаления фосфорсодержащих соединений и ГХБД из азотнокислых растворов, содержащих U(VI) и Pu(IV). Эксперименты по сорбции органических соединений из азотнокислых растворов в динамических условиях проводили следующим образом. Навеску сорбента (1.5 г) помещали в колонку ($\varnothing_{\text{внутр}}$ 1.5 см, высота слоя сорбента 2.8 см) и через нее пропускали азотнокислый раствор, содержащий

фосфорорганические соединения и ГХБД. Скорость пропускания раствора составляла $0.42 \text{ см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$. Температура раствора составляла 20°C .

Общее количество фосфора в исследованных растворах определяли после разложения органической фазы смесью концентрированных HNO_3 и HClO_4 в виде восстановленного синего фосформолибденового комплекса [6]. Содержание ГХБД в растворах определяли спектрофотометрическим способом. Для органической фазы, экстрагированной CCl_4 из пробы раствора, измеряли светопоглощение при длине волны $\lambda = 280 \text{ нм}$ относительно чистого CCl_4 .

Спектры поглощения снимали на спектрофотометре Spescord M40 в кварцевых кюветках с толщиной рабочего пространства 0.1–5 см.

Точность определения органических веществ составляла 10–15%.

Также проведены исследования по регенерации сорбента Полисорб-1, содержащего ТБФ и ГХБД, с помощью вакуумной дистилляции и отгонки острым паром.

Предварительные исследования термической стойкости показали, что сорбент устойчив до температуры 200°C . Далее происходит разложение сорбента и сгорание на воздухе органических продуктов разложения. Сделан вывод, что регенерацию можно проводить при температуре не выше 200°C .

Таблица 1. Экспериментальные данные по очистке раствора, содержащего U(VI) и Pu(IV), от фосфорорганических веществ и ГХБД на сорбенте Полисорб-1 ($[\text{Pu(IV)}]_{\text{исх}} = 0.6 \text{ мкг/дм}^3$, $[\text{U(VI)}]_{\text{исх}} = 60 \text{ г/дм}^3$, $[\text{HNO}_3]_{\text{исх}} = 3.0 \text{ г/дм}^3$, $[\text{ΣР}]_{\text{исх}} = 15.0 \text{ мг/дм}^3$, $[\text{ГХБД}]_{\text{исх}} = 1.2 \text{ мг/дм}^3$, $m_{\text{сорбента}} = 1.5 \text{ г}$, $\varnothing_{\text{внутр}} = 1.5 \text{ см}$, $h_{\text{сорбента}} = 2.8 \text{ см}$, $v = 0.42 \text{ см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$, $T = 20^\circ\text{C}$; к.о. — колоночные объемы)

Объем фильтрата		Состав фильтрата			
		[Pu], мкг/дм ³	[U], г/дм ³	[ΣР], мг/дм ³	[ГХБД], мг/дм ³
дм ³	к.о.				
0.1	20	—	55	1.9	0.04
0.2	40	—	—	—	0.03
0.3	60	—	—	3.3	0.04
0.4	80	0.50	55	1.8	0.04
0.5	100	0.46	—	1.1	0.01
0.6	120	0.65	60	1.1	0.01
1.0	200	—	—	1.9	0.05
2.0	400	—	—	1.8	0.05
3.0	600	—	—	1.8	0.14
3.1	620	0.60	60	1.5	0.13
3.2	640	0.55	55	2.3	0.09
3.3	660	—	—	2.1	0.10
3.4	680	—	—	3.0	0.20
3.5	700	0.50	62	4.0	0.25
3.6	720	—	—	10.0	0.23
3.7	740	0.65	—	15.5	0.30

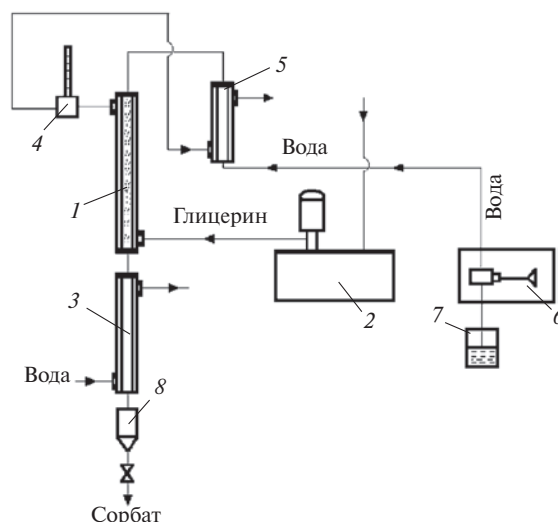
Примечание: [Pu] не определяли в опытах 1–3, 7–9, 12–13, 15, [U] не определяли в опытах 2–3, 5, 7–9, 12–13, 15–16, [ΣР] не определяли в опыте 2.

Таблица 2. Влияние нагрева на статическую емкость сорбента Полисорб-1

Температура нагрева, °С	Время нагрева, мин	Статическая емкость сорбента Полисорб-1, г/г	
		ГХБД	ТБФ
20	0	2.30	1.70
105	3.0	2.28	1.70
120	1.0	2.27	1.71
120	3.0	2.33	1.70
140	3.0	2.17	1.65
140	10.0	2.20	1.69
150	4.0	2.20	1.71
160	3.0	2.14	1.66
180	4.0	2.25	1.70
200	4.0	1.95	1.58

На рис. 1 приведена схема установки для регенерации сорбента вакуумной дистилляцией. Процесс осуществляли следующим образом. В колонку 1 помещали регенерируемый сорбент. Объем сорбента в колонке 1 составлял 55 см³ (16.5 г). Колонку 1 нагревали глицерином, подаваемым во внешний обогревательный контур 3. Одновременно с помощью вакуумного насоса через ресивер 7 в колонке 1 создавали разрежение вакуумным насосом 8. Остаточное давление в системе измеряли U-образным манометром 6, заполненным ртутью. Глицерин нагревали в термостате 2. Температура глицерина на выходе из рубашки, равная температуре колонки 1, измерялась термометром 9. Верхний штуцер колонки закрывали заглушкой 10. Органическое вещество, десорбируемое из сорбента в виде пара, охлаждалось в холодильнике 4 и поступало в приемник конденсата 5. Процесс прекращали, когда уровень органической фазы в приемнике 5 переставал изменяться. Сорбент извлекали из колонки 1 и проверяли на остаточное содержание в нем органической фазы, а также на изменение его сорбционных свойств посредством замера его статической емкости по органической фазе.

На рис. 2 приведена схема установки для регенерации сорбента отгонкой органического вещества острым паром. Процесс осуществляли следующим образом. В колонку 1 помещали регенерируемый сорбент ($V = 55 \text{ см}^3$, $m = 16.5 \text{ г}$). Колонку 1, заполненную регенерируемым сорбентом, как и в предыдущем случае, нагревали глицерином, подаваемым во внешний обогревательный контур. Глицерин нагревали в термостате 2. Температуру процесса измеряли термометром 4. При этом температуры в колонке 1 и в теплообменнике 5 практически одинаковы. Пар, получаемый пропусканием дистиллированной воды из емкости 7 с помощью дозирочного насоса 6 через теплообменник 5, также обогреваемый глицерином, поступал в колонку 1, откуда вместе с паром десорбируемого органического вещества попадал для охлаждения в холодильник 3. Расход воды, подаваемой в теплообменник 5, составлял ~0.024–0.035 г/мин на 1 г сорбента. Из холодильника 3 смесь воды

**Рис. 2.** Схема установки для регенерации сорбента отгонкой органического вещества острым паром: 1 — колонка, 2 — термостат, 3 — холодильник, 4 — термометр, 5 — теплообменник, 6 — дозирочный насос, 7 — емкость с водой, 8 — приемник конденсата.

с органическим веществом поступала в приемник конденсата 8, где происходило разделение водной и органической фаз. Процесс, как и в предыдущем случае, прекращали, когда уровень органической фазы в приемнике конденсата 8 прекращал изменяться. После охлаждения сорбент извлекали из колонки 1 и проверяли его на остаточное содержание в нем органической фазы, а также на изменение его сорбционных свойств посредством замера его статической емкости по органической фазе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены экспериментальные данные по очистке раствора, содержащего U(VI) и Pu(IV), от органических веществ. Как видно из приведенных данных, раствор эффективно очищается от фосфорсодержащих соединений и ГХБД при его пропускании через колонку с сорбентом со скоростью 0.42 см³/(см²·мин). При этом раствор не обедняется по урану и плутонию, что объясняется отсутствием функциональных групп в структуре сорбента, способных сорбировать уран и плутоний. После насыщения сорбента фосфорорганическими веществами и ГХБД наблюдается рост концентрации органических веществ в фильтрате. В результате необходима либо замена сорбента, либо его регенерация. В работе исследовали термические способы регенерации сорбентов (вакуумную дистилляцию и отгонку острым паром).

В табл. 2 приведены результаты опытов по исследованию влияния предварительного нагрева сорбента Полисорб-1 на его статическую емкость по отношению к ТБФ и ГХБД. Из приведенных данных видно, что емкость сорбента Полисорб-1 практически не меняется при его нагревании до 180°C. Анализ ИК-спектров

Таблица 3. Данные по десорбции ТБФ и ГХБД с сорбента Полисорб-1 при его регенерации с помощью вакуумной дистилляции

T, °C	Время процесса, мин	Dp, мм рт.ст.	Содержание в сорбенте, г/г			
			ТБФ		ГХБД	
			исходное	после регенерации	исходное	после регенерации
120	140	3	—	—	1.86	0.13
140	140	2	—	—	1.86	0.02
140	197	4	—	—	1.76	0.03
150	136	2	—	—	1.76	0.02
150	65	1	—	—	1.86	0.01
170	42	2	—	—	1.86	0.02
160	300	3	1.7	0.28	—	—
170	168	2	1.9	0.06	—	—
205	280	2	1.7	0.02	—	—

Примечание: опыты 1–6 проводили только с ГХБД, а опыты 7–9 — только с ТБФ.

Таблица 4. Данные по десорбции ТБФ и ГХБД с сорбента Полисорб-1 при его регенерации путем отгонки острым паром

T, °C	Время процесса, мин	Расход пара, г/мин	Содержание в сорбенте, г/г			
			ТБФ		ГХБД	
			Исходное	после регенерации	Исходное	после регенерации
180	186	0.40	—	—	1.6	0.12
150	150	0.40	—	—	2.9	0.011
170	70	0.40	—	—	2.9	0.004
150	320	0.40	0.99	0.681	—	—
170	313	0.40	0.99	0.005	—	—
170	186	0.57	0.99	0.005	—	—
170	178	0.57	1.7	0.005	—	—

Примечание: опыты 1–3 проводили только с ГХБД, а опыты 4–7 — только с ТБФ.

сорбента Полисорб-1 до и после его нагрева до 180°C показал практически полную их идентичность, что позволило сделать вывод о неизменности структуры сорбента после нагрева. Полученные данные предполагают возможность проведения регенерации в условиях термического нагрева до 180°C.

В табл. 3 приведены данные по регенерации сорбента Полисорб-1 с помощью вакуумной дистилляции. Как видно из данных, приведенных в табл. 3, оптимальная температура проведения процесса составляет 170°C для ТБФ и 150°C для ГХБД. В результате проведения 6 циклов сорбция–десорбция было установлено, что сорбционные свойства сорбента при таком методе регенерации не меняются. С учетом необходимости одновременного удаления как экстрагента, так и инертного разбавителя оптимальная температура процесса регенерации сорбента методом вакуумной дистилляции выбрана равной 170°C.

В табл. 4 приведены данные по регенерации сорбента Полисорб-1 путем отгонки органических соединений острым паром. В результате проведения 6 циклов сорбция–десорбция была показана неизменность сорбционных свойств сорбентов. Как и в случае регенерации сорбента с помощью вакуумной дистилляции, оптимальная температура процесса выбрана равной 170°C, а расход пара — (0.40–0.57) г/мин.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что очистка азотнокислых растворов, содержащих фосфорорганические соединения, ГХБД, U(VI) и Pu(IV), сорбентом Полисорб-1 в динамических условиях позволяет снизить содержание фосфора до ~2 мг/дм³ и менее, а ГХБД — до 0.05 мг/дм³ и менее. При этом сорбции U(VI) и Pu(IV) не происходит.

2. Показано, что после насыщения сорбента ТБФ и ГХБД он может быть эффективно регенерирован вакуумной дистилляцией или отгонкой острым паром. При этом после проведения 6 циклов «сорбция–десорбция» наблюдается неизменность сорбционных свойств сорбента Полисорб-1.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета организаций. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной статьи заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конников А.В. Трибутилфосфат во фторорганических разбавителях для экстракционного выделения актинов из азотнокислых растворов: Дис. ... к.т.н. Озерск, 2018. 130 с.
2. Сакодынский К.И., Панина Л.И. Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. М.: Наука, 1977. С. 5.
3. Гаврилов П.М., Меркулов И.А., Мацеля В.И., Друзь Д.В. // Радиоактивные отходы. 2019. № 1 (6). С. 62–68.
4. Парфентьева К.Е., Ворошилов Ю.А., Конников А.В., Лукин С.А., Бугров К., Грачёв А.А., Туманов В.В., Стороженко П.А. // Вопр. радиац. безопасности. 2021. № 2(102). С. 14–24.
5. Жеребцов А.А. Разработка сепарационных массообменных процессов для экстракционных технологий ядерного топливного цикла: Автореф. дис. ... к.т.н. М.: ВНИИНМ, 2011. 23 с.
6. ГОСТ 18309–2014: Вода. Методы определения фосфорсодержащих веществ (с поправкой). Введ. 01.01.2016. М.: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации, Стандартинформ, 2015. 21 с.

SORPTION DECONTAMINATION OF NITRIC ACID SOLUTIONS FROM TRIBUTYL PHOSPHATE AND HEXACHLOROBUTADIENE

V. V. Kulemin* and S. A. Kulyukhin

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr., 31, korp. 4, Moscow, 119071 Russia*

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

Received October 9, 2023; revised December 20, 2023; accepted December 26, 2023

Abstract—The possibility of using the polymeric sorbent Polysorb-1 for the decontamination of nitric acid solutions from organophosphorus compounds, including tributyl phosphate (TBP), and hexachlorobutadiene (HCBD) was studied. It has been shown that the purification of nitric acid solutions containing organophosphorus compounds, HCBD, U(VI), and Pu(IV) with the Polysorb-1 sorbent under dynamic conditions makes it possible to reduce the phosphorus content to $\sim 2 \text{ mg/dm}^3$ and less and the HCBD content to 0.05 mg/dm^3 or less. In this case, the sorption of U(VI) and Pu(IV) on this sorbent does not occur. Schemes for the regeneration of the Polysorb-1 sorbent to remove TBP and HCBD by vacuum distillation and live steam stripping are considered. The optimal temperature of the process was chosen equal to 170°C .

Keywords: tributyl phosphate, hexachlorobutadiene, organophosphates, solutions, nitric acid, Polysorb-1

УДК 54–138+546.36+539.15

ВЫХОД ^{137}Cs В ГАЗОВУЮ ФАЗУ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ ^{137}Cs С РАСПЛАВЛЕННЫМ СВИНЦОМ

© 2024 г. В. В. Кулемин*, И. А. Румер, Ю. М. Неволин, Е. П. Красавина, С. А. Кулюхин

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

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

Получена 15.04.2022, после доработки 24.05.2023, принята к публикации 31.05.2023

Исследован выход ^{137}Cs в поток Ag при взаимодействии ^{137}CsI и $^{137}\text{CsOH}-^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ с расплавленным свинцом при температуре $\sim 852\text{ K}$. Установлено, что в процессе нагрева Pb^0 с ^{137}CsI , $^{137}\text{CsOH}-^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ и $^{137}\text{CsI}-^{137}\text{CsOH}-^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ в газовый поток может перейти от 2 до 8% ^{137}Cs . На основании распределения ^{137}Cs по элементам системы газоочистки сделан вывод о том, что химический и дисперсный состав соединений, содержащих ^{137}Cs , в газовой фазе достаточно неоднороден. При этом летучие соединения ^{137}Cs , образующиеся при нагреве ^{137}CsI , $^{137}\text{CsOH}-^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ и $^{137}\text{CsI}-^{137}\text{CsOH}-^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ с Pb^0 в газовом потоке при $\sim 852\text{ K}$, могут содержать как заряженные аэрозоли, так и аэрозоли без электрического заряда.

Ключевые слова: цезий-137, свинец, летучие соединения, аэрозоли

DOI: 10.31857/S0033831124010095

В настоящее время на площадке Сибирского химического комбината планируется возвести опытно-демонстрационный комплекс в составе энергоблока с реактором БРЕСТ-ОД-300 со свинцовым теплоносителем и замыкающих ядерный цикл производств по фабрикации и переработке топлива [1, 2]. Использование высококипящего ($\sim 2000\text{ K}$), радиационно-стойкого, слабо активируемого свинцового теплоносителя, инертного при контакте с водой и воздухом, исключает аварии с пожарами и взрывами [3, 4]. Кроме того, сочетание свойств тяжелого свинцового теплоносителя и плотного теплопроводного смешанного нитридного уран-плутониевого (СНУП) топлива, используемого в реакторе, создает условия для достижения полного воспроизводства делящихся нуклидов в активной зоне и стабилизации размножающих свойств реактора. В результате возможна работа реактора при малом и стабильном запасе реактивности, исключены аварии с неконтролируемым ростом мощности, разрушением топлива и выбросом радиоактивности.

В процессе работы реактора в облученном ядерном топливе (ОЯТ) накапливаются продукты деления ядерных материалов, в том числе радионуклиды Cs . Если для оксидного топлива химические формы, в которых присутствует цезий в ОЯТ, достаточно хорошо исследованы [5–7], то для СНУП топлива они малоизучены. В соответствии с данными работы [8], в облученном СНУП топливе цезий присутствует в виде CsI . Однако с учетом большего выхода цезия по сравнению с йодом при делении тяжелых ядер (приблизительно 9:1) возможно образование и других соединений цезия. Так, в работе [9] отмечено,

что в облученном СНУП топливе цезий может присутствовать либо в элементарном состоянии, либо в виде CsI и CsTe . При локальной разгерметизации тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) соединения цезия попадают в свинцовый теплоноситель, где могут либо вступать с ним в химическое взаимодействие с образованием различных соединений, либо оставаться в нем без изменений. При периодической обработке свинцового теплоносителя окислительно-восстановительными газовыми смесями летучие радиоактивные соединения могут попадать в газовую среду. Также они могут попадать в газовую среду при нормальной эксплуатации реактора и различных аварийных ситуациях. Во избежание попадания радиоактивных продуктов деления в окружающую среду на АЭС используется система очистки газовой фазы от радиоактивных веществ.

Несмотря на то что образование CsOH практически невозможно в условиях функционирования РБН со свинцовым теплоносителем, не исключена возможность попадания микроколичеств воды в результате межконтурной течи в парогенераторе. Появление микроколичеств воды может приводить к образованию CsOH в расплавленном свинце, которая может реагировать с CO_2 с образованием карбоната цезия.

В связи с вышеизложенным цель работы состояла в изучении выхода ^{137}Cs в газовую фазу в виде летучих продуктов взаимодействия расплавленного свинца с CsI , $\text{CsOH}-\text{Cs}_2\text{CO}_3$ и их смесью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Йодид цезия, азотная и плавиковая кислоты, используемые в работе, были марки х.ч. В работе применяли следующую смесь гидроксида и карбоната цезия: 67% CsOH и 33% Cs_2CO_3 . Данная смесь была получена в результате выдержки плава CsOH в течение 2 лет в атмосфере воздуха. Состав смеси определяли методом Уордера [10].

Металлический свинец (гранулы), используемый в работе, имел следующий элементный состав, (%): Pb 95.0, Sb 3.9, Sn 0.6, Bi 0.5. Состав свинца был определен методом рентгеновской флуоресценции (спектрометр Horiba XGT-7200, Япония).

В работе использовали радионуклид ^{137}Cs без носителя, поставляемый ОАО «Изотоп» в виде раствора $^{137}\text{CsNO}_3$. Меченые препараты ^{137}CsI и $^{137}\text{CsOH}-^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ готовили путем смешивания раствора $^{137}\text{CsNO}_3$ с растворами йодида и смеси гидроксида и карбоната цезия (концентрация 70 мг/мл) с последующей кристаллизацией ^{137}CsI и $^{137}\text{CsOH}-^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$. Обозначения ^{137}CsI и $^{137}\text{CsOH}-^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ относятся не к чистым соединениям радионуклида ^{137}Cs , а к его меченым соединениям (удельная активность ^{137}Cs порядка 10^2 – 10^3 Бк/мг).

На рис. 1 представлена схема экспериментальной установки. Установка состояла из стеклянного реактора 1 диаметром 50 и высотой 330 мм, нижняя часть которого располагалась на глубину 130 мм внутри нагревательной печи шахтного типа 2. В нижнюю часть реактора 1 помещали алуновдвый тигель 3 со свинцом и соединениями цезия. Соединения ^{137}Cs помещали на дно тигля 3, а частицы свинца располагали над ними в верхней части тигля 3. В экспериментах массовое отношение воздушно-сухих соединений ^{137}Cs (CsI , $\text{CsOH}-\text{Cs}_2\text{CO}_3$) или их смеси к Pb^0 изменялось в диапазоне от 1 : 10 до 1 : 30.

Для улавливания радионуклида ^{137}Cs , поступающего в газовую фазу в виде летучих продуктов взаимодействия его соединений с расплавленным свинцом при высоких температурах, установка содержала систему очистки газового потока. Данная система состояла из фильтра с тканью Петрянова 4, осадительной камеры 5, в которой осаждение аэрозольных частиц

происходило за счет резкого изменения направления их движения, барботеров с водой 6 (общее количество воды — 100 мл) и мембранного фильтра TRUMEM 7 с размером пор от 30 до 200 нм. Температуру процесса определяли с помощью термопары хромель — алюмель, расположенной непосредственно под днищем реактора 1 в точке его соприкосновения с тиглем 3.

Эксперимент проводили следующим образом. После загрузки соединений ^{137}Cs и металлического Pb в тигель 3 и его установки в реактор 1 к реактору подсоединяли систему газоочистки. Реактор устанавливали в шахтную печь и в течение 15 мин продували аргоном (марка ос.ч.) со скоростью 1.0 $\text{дм}^3/\text{мин}$. Продув системы аргоном позволял полностью вытеснить воздух из системы и создавать в ней бескислородную атмосферу. После этого включали нагрев печи 2 и одновременно снижали скорость подачи аргона с 1.0 до 0.4 $\text{дм}^3/\text{мин}$. Осуществляли медленный нагрев тигля 3 с соединениями ^{137}Cs и металлическим Pb , расположенного в реакторе 1, от ~ 298 К до ~ 852 К.

В процессе нагрева при температуре $\sim (470\text{--}616)$ К наблюдалось образование аэрозольных облаков, образование которых прекращалось при дальнейшем нагреве до температуры $\sim (640\text{--}735)$ К. В процессе нагрева газовый поток, содержащий летучие соединения ^{137}Cs , поступал в систему газоочистки и затем направлялся в атмосферу. После достижения в системе температуры ~ 852 К выключали нагрев шахтной печи, не прекращая продув аргона через реактор. После охлаждения установки проводили ее демонтаж. Извлекали тигель 3, обмывали реактор и соединительные шланги установки азотной кислотой. В обмывочных растворах определяли содержание ^{137}Cs .

Содержимое тигля 3 размалывали и кипятили вместе с частицами тигля в 100 мл 6 моль/л HNO_3 с добавлением 1 мл конц. HF до полного растворения свинца. Полученную суспензию фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента». Фильтрат помещали в пластиковые емкости для измерений и определяли в нем содержание ^{137}Cs . Размолотые остатки тигля 3 повторно кипятили в 100 мл 6 моль/л HNO_3 с добавлением 1 мл конц. HF , после чего жидкую фазу отфильтровывали через бумажный фильтр «синяя полоса». Цикл кипячения частиц тигля — фильтрование проводили до полной дезактивации частиц тигля. Полноту смыва цезия с частиц тигля 3 контролировали радиометрически по активности ^{137}Cs в частицах тигля. Процесс удаления ^{137}Cs заканчивали после полного удаления радионуклида с частиц тигля. После каждого фильтрования образующихся суспензий бумажные фильтры также анализировали на содержание ^{137}Cs .

Содержание ^{137}Cs в различных фракциях измеряли методом гамма-спектрометрии с помощью Ge-Li детекторов на многоканальном анализаторе.

Аналогичные опыты с ^{137}CsI , $^{137}\text{CsOH}-^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ и их смесью были проведены в отсутствие свинца. В этой серии экспериментов обмыв тигля 3

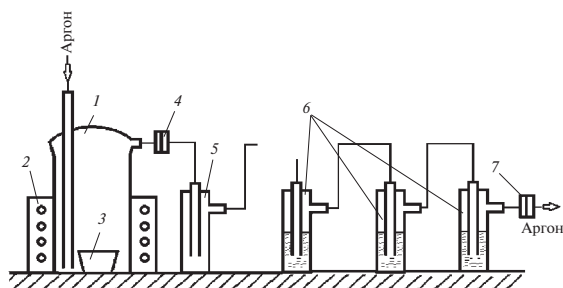


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — реактор, 2 — печь, 3 — алуновдвый тигель, 4 — фильтр Петрянова, 5 — ловушка, 6 — барботеры с водой, 7 — фильтр TRUMEM.

с соединениями цезия проводили последовательно дистиллированной водой и конц. HNO_3 .

Методом РФА были исследованы различные фазы, образующиеся в процессе нагревания Pb^0 с неактивными CsI , $\text{CsOH}-\text{Cs}_2\text{CO}_3$ и Cs_2CO_3 в алундовом тигле. Нагревание проводили по методике, аналогичной представленной выше. Исследуемыми образцами из алундового тигля являлись порошки солей цезия, оставшиеся внутри тигля после проведения эксперимента, а также соскобы с нижней, верхней и боковых поверхностей застывшего плава Pb .

Кроме того, методом рентгеновской флуоресценции был исследован состав фаз, образующихся в газовой фазе и зафиксированных на предметных стеклах, закрывающих алундовый тигель с расплавом Pb^0 и солей цезия.

Порошковые рентгенограммы получали на рентгеновском порошковом дифрактометре AERIS (Malvern Panalytical, Голландия) при следующих параметрах: излучение CuK_α (длина волны 1.542 Å), Ni фильтр, 40 кВ, 15 мА. Для каждого образца порошковые рентгенограммы снимали по 3 раза при скорости сканирования 0.27 c^{-1} и шаге сканирования 2θ , равном 0.011 град.

Спектры рентгеновской флуоресценции образцов на предметных стеклах регистрировали с использованием рентгеновского спектрометра-микроскопа Horiba XGT-7200, оснащенного трубкой с родиевым анодом при ускоряющем напряжении 30 кВ и токе 1.0 мА. Регистрацию спектров стекол проводили в режиме картирования с размером пятна возбуждения 10 мкм и шагом 50 мкм. Для анализа использовали интегральный спектр по всей площади образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены температуры плавления CsI , CsOH , CsHCO_3 , Cs_2CO_3 и Pb^0 , а также PbI_2 , PbO и CsPbI_3 [11–16].

Как видно из табл. 1, практически все исходные соединения, за исключением CsOH и Pb^0 , а также возможные продукты взаимодействия металлического Pb с соединениями цезия, за исключением PbI_2 , будут оставаться в кристаллическом состоянии при нагревании системы до $\sim 852 \text{ K}$.

В системе $\text{CsI}-\text{Pb}^0$ при температуре $\sim 852 \text{ K}$ CsI остается в кристаллическом состоянии, в то время как Pb^0

Таблица 1. Температура плавления CsI , CsOH , Cs_2CO_3 , CsHCO_3 , Pb^0 , PbO , PbI_2 и CsPbI_3 [11–16]

Вещество	$T_{\text{пл}}, \text{ K}$	Вещество	$T_{\text{пл}}, \text{ K}$
CsI	894	Pb^0	600
CsOH	615	PbO	1059
Cs_2CO_3	883	PbI_2	685
CsHCO_3	448	CsPbI_3	> 673 разл.

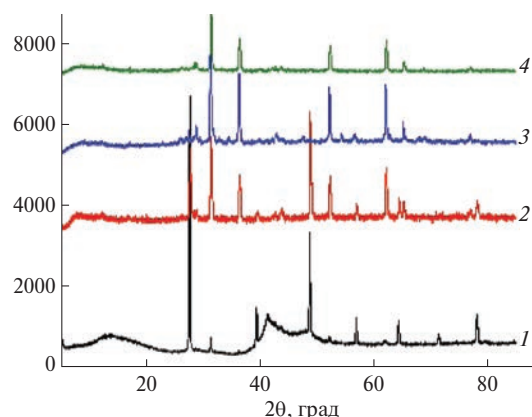
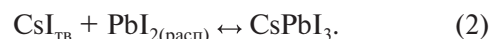
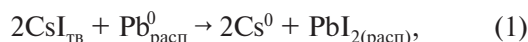


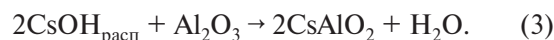
Рис. 2. Порошковая дифрактограмма образца, оставшегося в алундовом тигле (1), а также соскобов с нижней (2), верхней (3) и боковой (4) поверхностей застывшего плава после окончания экспериментов по нагреванию Pb^0 с неактивным CsI .

находится в расплавленном состоянии. В данной системе возможно протекание следующих реакций:



Несмотря на то что вероятность протекания реакции (1) с образованием Cs^0 в условиях эксперимента ничтожно мала, не исключена возможность ее протекания с образованием PbI_2 [17]. Элементарный цезий может растворяться в расплаве свинца с образованием двойного сплава CsPb [14] и тем самым понижать вероятность выхода ^{137}Cs в газовую фазу. Следует отметить, что при температуре $\sim 852 \text{ K}$ в системе не будет присутствовать CsPbI_3 , температура разложения которого составляет $\sim 673 \text{ K}$ [13].

Для системы $\text{CsOH}-\text{Cs}_2\text{CO}_3-\text{Pb}^0$ при температуре $\sim 852 \text{ K}$ Cs_2CO_3 остается в кристаллическом состоянии, в то время как CsOH и Pb^0 находятся в расплавленном состоянии. Известно, что расплавленный CsOH активно реагирует практически со всеми металлами, за исключением Rh , а также с оксидами, включая Al_2O_3 и ZrO_2 [18]. Поскольку эксперименты проводили в алундовых тиглях, не исключено протекание в системе следующей реакции:



Следует отметить, что не исключено образование алюминатов цезия более сложного состава.

Образование паров воды может способствовать протеканию гидролиза как Cs_2CO_3 по реакции



так и CsHCO_3 , образующегося по реакции (4):



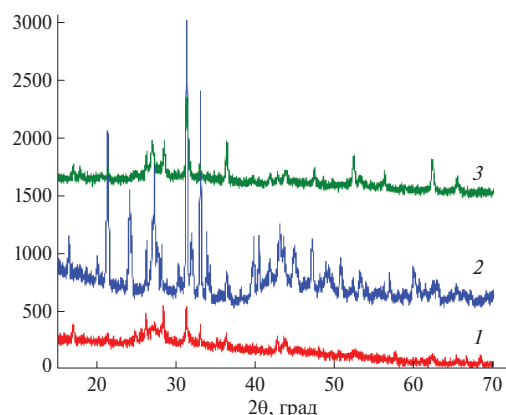


Рис. 3. Порошковая дифрактограмма образца, оставшегося в алундовом тигле (1), а также соскобов с нижней (2), верхней (3) и боковой (4) поверхностей застывшего плава после окончания экспериментов по нагреванию Pb^0 с неактивным $\text{CsOH}-\text{Cs}_2\text{CO}_3$.

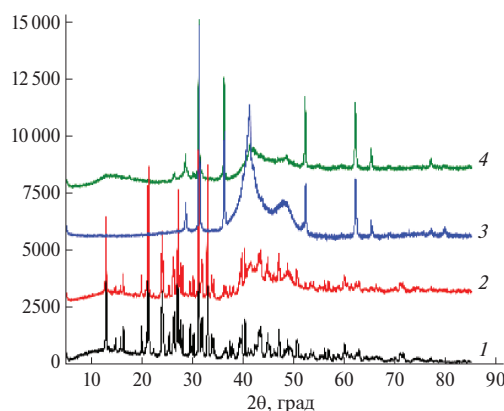
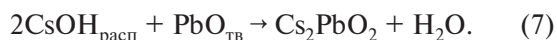


Рис. 4. Порошковая дифрактограмма образца, оставшегося в алундовом тигле (1), а также соскобов с нижней (2), верхней (3) и боковой (4) поверхностей застывшего плава после окончания экспериментов по нагреванию Pb^0 с неактивным Cs_2CO_3 .

Далее угольная кислота разлагается с образованием H_2O и CO_2 .

Таким образом, в результате реакций (3)–(5) в системе $\text{CsOH}-\text{Cs}_2\text{CO}_3-\text{Pb}^0$ возможно появление паров воды и CO_2 , которые могут вступать в реакции с расплавленным Pb^0 . В результате в данной системе не исключено протекание следующих реакций:



Кроме того, не исключено образование карбонатов и оксидов свинца, а также п्लумбатов цезия более сложного состава.

На рис. 2–4 приведены дифрактограммы порошкообразных соединений, оставшихся в алундовом тигле, а также соскобов с нижней, верхней и боковой поверхностей застывшего плава после

окончания экспериментов по нагреванию Pb^0 с неактивными CsI , Cs_2CO_3 и $\text{CsOH}-\text{Cs}_2\text{CO}_3$.

В табл. 2 приведены данные РФА-образцов из алундового тигля после проведения экспериментов по нагреванию Pb^0 с неактивными CsI , $\text{CsOH}-\text{Cs}_2\text{CO}_3$ и Cs_2CO_3 . Помимо порошкообразных соединений, оставшихся в тигле, также приведены данные для соскобов с нижней, верхней и боковых поверхностей застывшего плава.

Анализ порошковых дифрактограмм показал, что в системе происходит образование новых фаз. При этом, помимо основных фаз, имеющих отчетливые, достаточно интенсивные рефлексы в дифрактограммах, в системах присутствуют примеси различных по составу сплавов $\text{Pb}-\text{Bi}$, $\text{Pb}-\text{Sb}$, $\text{Bi}-\text{Sb}$, а также оксидов Sb и Bi , имеющих небольшие по интенсивности рефлексы.

Из табл. 2 видно, что CsI и Cs_2CO_3 не полностью концентрируются в верхнем слое на расплаве свинца, а распределяются по системе между верхней

Таблица 2. Данные РФА порошкообразных образцов из алундового тигля, соскобов с нижней, верхней и боковых поверхностей застывшего плава

Система	Состав фазы			
	порошкообразный образец	соскоб с нижней поверхности застывшего плава	соскоб с верхней поверхности застывшего плава	соскоб с боковой поверхности застывшего плава
$\text{CsI}-\text{Pb}^0$	CsI [19]; Pb^0 [20]; $\text{Pb}_{3,2}\text{Bi}_{0,8}$ [21]	CsI ; Pb^0 ; $\text{Pb}_{3,2}\text{Bi}_{0,8}$; $\text{Pb}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}$ [22]; $\text{Bi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}$ [23]	Pb^0 ; $\text{Pb}_{3,2}\text{Bi}_{0,8}$; $\text{Pb}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}$; $\text{Pb}_{0,1}\text{Sb}_{0,9}$ [24]; Bi_2O_3 [25]	Pb^0 ; $\text{Pb}_{3,2}\text{Bi}_{0,8}$; $\text{Pb}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}$; Sb_2O_5 [26]
$\text{CsOH}-\text{Cs}_2\text{CO}_3-\text{Pb}^0$	—	$\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [27]; Pb^0 ; Pb_3O_4 [28]; $\text{Cs}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$ [29]; Bi_2O_3 ; Sb_2O_5	$\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; Pb^0 ; Pb_3O_4 ; Pb_3CO_5 [30]; Cs_2PbO_3 [31]; $\text{Cs}_2\text{Pb}(\text{OH})_6$ [32]; $\text{Pb}_{3,2}\text{Bi}_{0,8}$; Bi_2O_3	Pb^0 ; Pb_3O_4 ; $\text{Cs}_2\text{Pb}(\text{OH})_6$; $\text{Pb}_{3,2}\text{Bi}_{0,8}$; $\text{Pb}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}$; Pb_2O_5
$\text{Cs}_2\text{CO}_3-\text{Pb}^0$	Cs_2CO_3 [33]; $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; CsHCO_3 [34]; Pb^0 ; $\text{Pb}_{3,2}\text{Bi}_{0,8}$; Bi_2O_3 ; Sb_2O_5	Cs_2CO_3 ; $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; CsHCO_3 ; Pb^0 ; $\text{Pb}_{3,2}\text{Bi}_{0,8}$; $\text{Pb}_{0,1}\text{Sb}_{0,9}$; Bi_2O_3	Pb^0 ; PbO [35]; $\text{Pb}_{3,2}\text{Bi}_{0,8}$; $\text{Pb}_{0,1}\text{Sb}_{0,9}$; Sb_2O_5	Pb^0 ; PbO ; $\text{Pb}_{3,2}\text{Bi}_{0,8}$; $\text{Pb}_{0,1}\text{Sb}_{0,9}$; Sb_2O_5

* Курсивом выделены примесные фазы.

и нижней частью плава. Такое распределение солей может положительно влиять на удержание ^{137}Cs в тигле. Действительно, как показал анализ спектров рентгеновской флуоресценции предметных стекол, покрывающих тигли в процессе нагрева Pb^0 с неактивными CsI , $\text{CsOH}-\text{Cs}_2\text{CO}_3$ и Cs_2CO_3 , количество цезия на них изменялось в следующем ряду: $\text{CsI} < \text{Cs}_2\text{CO}_3 < \text{CsOH}-\text{Cs}_2\text{CO}_3$. При этом на покровном стекле из опыта с $\text{CsOH}-\text{Cs}_2\text{CO}_3$ помимо цезия также присутствовали следы свинца. В системах с CsI и Cs_2CO_3 свинец на покровных стеклах отсутствовал.

Образование фаз $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и CsHCO_3 связано, по-видимому, с гидратацией и гидролизом Cs_2CO_3 во время хранения алундового тигля на воздухе после экспериментов. Следует отметить, что для системы $\text{CsOH}-\text{Cs}_2\text{CO}_3-\text{Pb}^0$ в алундовом тигле после экспериментов не зафиксировано весовых количеств порошкообразных образцов. По-видимому, в результате взаимодействия расплавленной CsOH с материалом тигля и Pb^0 образуются алюминаты и плюмбаты цезия, которые образуются на поверхности тигля и плава.

Как отмечалось выше, давление паров практически всех соединений в исследованных системах, за исключением PbI_2 , будет невелико и не превысит 1 мм рт. ст. [11–16], поэтому можно было ожидать крайне низкий выход ^{137}Cs в газовую фазу в процессе нагрева солей цезия с расплавом Pb^0 .

В табл. 3 приведены значения распределения ^{137}Cs по различным частям экспериментальной установки.

Как следует из табл. 3, во всех экспериментах основная часть ^{137}Cs (от ~92 до ~97,5%) остается в тигле. При этом в экспериментах с участием ^{137}CsI (опыты 1–3, 7, 8) количество ^{137}Cs , оставшееся в тигле после опыта, увеличивается с ростом количества Pb^0 . В то же время в экспериментах с $^{137}\text{CsOH}-^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ количество в тигле после эксперимента практически одинаково (~98%), независимо от количества Pb^0 (опыты 4–6). В отсутствие Pb^0 (опыты 9–11) ~98–99% ^{137}Cs остается в тигле. При этом аэрозоли появляются при температурах ~773–823 К, что превышает температурный интервал появления аэрозолей при наличии в исходной смеси Pb^0 .

Таблица 3. Распределение ^{137}Cs по различным частям экспериментальной установки

Номер опыта	Количество, г			Массовое отношение	Содержание, %*					
	Pb^0	^{137}CsI	$^{137}\text{CsOH}-^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$		тигель	стенки реактора	фильтр Петрянова	осадительная камера	барботеры с водой (сумма трех барботеров)	Фильтр TRUMEM
2	7.0	0.70	—	10:1	92.4 ± 2.4	2.9 ± 1.5	1.8 ± 1.4	1.2 ± 0.2	1.7 ± 0.3	0.05 ± 0.01
					—	36.4 ± 3.4	19.2 ± 9.8	18.1 ± 5.5	25.6 ± 7.5	0.7 ± 0.2
3	14.0	0.70	—	20:1	96.6 ± 2.5	1.1 ± 0.2	0.2 ± 0.1	0.9 ± 0.4	1.2 ± 0.9	0.03 ± 0.01
					—	37.6 ± 11.8	5.7 ± 0.2	26.6 ± 0.8	29.1 ± 12.6	1.0 ± 0.2
4	21.0	0.70	—	30:1	97.3 ± 1.4	0.6 ± 0.3	0.2 ± 0.1	1.0 ± 0.5	0.9 ± 0.7	0.01 ± 0.01
					—	24.1 ± 3.2	8.0 ± 1.1	40.1 ± 5.4	27.6 ± 9.4	0.2 ± 0.2
5	7.00	—	0.70	10:1	98.0 ± 0.6	1.1 ± 0.4	0.1 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.3 ± 0.2	0.01 ± 0.01
					—	55.8 ± 2.6	3.6 ± 3.6	27.3 ± 6.0	13.0 ± 4.7	0.4 ± 0.4
6	14.0	—	0.70	20:1	98.5 ± 0.2	0.6 ± 0.2	0.1 ± 0.1	0.5 ± 0.2	0.2 ± 0.1	0.02 ± 0.01
					—	44.4 ± 5.0	4.9 ± 4.9	35.8 ± 1.3	13.6 ± 1.2	1.4 ± 0.1
7	21.0	—	0.70	30:1	98.0 ± 0.2	0.8 ± 0.3	0.2 ± 0.1	0.5 ± 0.3	0.3 ± 0.1	0.05 ± 0.01
					—	44.7 ± 3.4	10.5 ± 0.8	24.7 ± 5.4	17.1 ± 2.1	3.1 ± 0.8
8	7.00	0.70	0.70	10:1:1	96.5 ± 0.3	2.2 ± 0.5	0.3 ± 0.1	0.8 ± 0.2	0.2 ± 0.1	0.05 ± 0.05
					—	62.7 ± 2.7	8.3 ± 0.6	22.7 ± 0.4	5.3 ± 1.4	1.2 ± 1.2
9	21.0	0.70	0.70	30:1:1	97.4 ± 0.3	1.4 ± 0.2	0.5 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.2 ± 0.1	0.04 ± 0.02
					—	53.6 ± 3.0	18.9 ± 0.1	18.9 ± 0.1	7.1 ± 2.4	1.4 ± 0.5
10	0	0.70	—	—	98.23 ± 0.15	0.50 ± 0.06	0.07 ± 0.03	0.83 ± 0.21	0.15 ± 0.02	0
					—	32.9 ± 2.9	4.3 ± 1.1	53.0 ± 2.6	9.8 ± 0.7	0
11	0	—	0.70	—	97.53 ± 0.14	1.93 ± 0.06	0.11 ± 0.01	0.41 ± 0.04	0.015 ± 0.009	0.016 ± 0.008
					—	77.9 ± 1.57	4.4 ± 0.2	16.5 ± 0.8	0.6 ± 0.3	0.6 ± 0.3
12	0	0.70	0.70	—	99.28 ± 0.12	0.37 ± 0.04	0.084 ± 0.02	0.20 ± 0.03	0.051 ± 0.034	0.011 ± 0.006
					—	52.4 ± 4.0	11.6 ± 0.7	28.1 ± 0.9	6.5 ± 3.6	1.4 ± 0.6

Образование аэрозолей при нагревании смеси металлического Pb с ^{137}CsI , $^{137}\text{CsOH}$ — $^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ и ^{137}CsI — $^{137}\text{CsOH}$ — $^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ в токе аргона связано, по-видимому, с протеканием следующих процессов. Сначала происходят высокотемпературные твердофазные реакции Pb^0 с вышеуказанными соединениями цезия. Затем после образования расплава металлического свинца при температуре $\sim 600\text{ K}$ ^{137}CsI , $^{137}\text{CsOH}$ — $^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ и ^{137}CsI — $^{137}\text{CsOH}$ — $^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ концентрируются на его поверхности в виде тонкого слоя закристаллизованной или расплавленной соли ^{137}Cs .

При дальнейшем нагревании системы над поверхностью слоя соли образуется микрослой насыщенного пара соединений ^{137}Cs , который под действием аргона удаляется в газовый поток. Удаление газового потока от зоны нагрева приводит к его охлаждению. При охлаждении газового потока происходит зародышеобразование аэрозолей в газовой фазе с последующим укрупнением частиц. Часть аэрозолей осаждается в реакторе, в то время как другая часть аэрозолей устремляется вместе с газовым потоком в систему газоочистки. При отсутствии в исходной смеси металлического Pb появление аэрозолей связано только с термическими свойствами CsI, CsOH и Cs_2CO_3 .

Анализ данных, приведенных в табл. 3, показывает, что при нагревании смеси Pb^0 и Cs-содержащих веществ количество ^{137}Cs , перешедшее в газовую фазу, выше в экспериментах с участием ^{137}CsI при равном соотношении соли ^{137}Cs и Pb^0 (опыты 1 и 4). Введение $^{137}\text{CsOH}$ — $^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ в систему приводит к снижению выхода ^{137}Cs в газовую фазу (опыт 7). Наблюдаемое снижение выхода ^{137}Cs в газовую фазу может быть объяснено более низкой температурой плавления CsOH и разложения Cs_2CO_3 [15]. Образование расплавленного CsOH способствует более полному протеканию химических реакций с Pb^0 с образованием веществ с низкими давлениями паров при температуре $\sim 850\text{ K}$. Карбонат цезия разлагается при температуре 883 K [15], что выше максимальной температуры, которая достигается в экспериментах. Таким образом, Cs_2CO_3 в системе находится в кристаллическом состоянии и практически не участвует в процессах образования аэрозолей. При этом Cs_2CO_3 , меченный ^{137}Cs , остается в тигле 3, поддерживая высокое содержание ^{137}Cs в последнем.

При нагревании соединений цезия в отсутствие Pb^0 содержание ^{137}Cs , перешедшего в газовую фазу, ниже, чем в аналогичных экспериментах с Pb^0 .

Распределение ^{137}Cs практически по всем элементам системы газоочистки (табл. 3) позволяет сделать вывод о том, что химический и дисперсный состав соединений, содержащих ^{137}Cs , в газовой фазе достаточно неоднороден. При этом локализация каждого вида соединений требует своего защитного устройства. Так, фильтр на основе ткани Петрянова с электростатическим зарядом волокон позволяет эффективно удерживать из газового потока аэрозоли, имеющие заряд [36–38]. В осадительной камере возможно

удержание крупных агрегатов, образующихся в результате коагуляции мелких частиц. В барботерах возможно удержание гидрофильных частиц. Наконец, крайне низкое количество ^{137}Cs на мембранном фильтре TRUMEM позволяет сделать вывод о высокой эффективности системы газоочистки, выбранной для улавливания летучих соединений ^{137}Cs .

ВЫВОДЫ

Из вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

1. При нагревании появление аэрозолей в случае наличия в исходной смеси Pb^0 отличается от появления аэрозолей при отсутствии свинца.
2. В процессе нагрева ^{137}CsI , $^{137}\text{CsOH}$ — $^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ и смеси ^{137}CsI — $^{137}\text{CsOH}$ — $^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ с Pb^0 в газовый поток может перейти от 2 до 8% ^{137}Cs . При отсутствии свинца в поток переходит 1–2% ^{137}Cs , причем при более высоких температурах.
3. Летучие соединения ^{137}Cs , образующиеся при нагреве ^{137}CsI , $^{137}\text{CsOH}$ — $^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ и смеси ^{137}CsI — $^{137}\text{CsOH}$ — $^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ с Pb^0 в газовом потоке при $\sim 852\text{ K}$, могут содержать как заряженные аэрозоли, так и аэрозоли без электрического заряда.
4. Система газоочистки от продуктов реакций с ^{137}CsI , $^{137}\text{CsOH}$ — $^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ и смеси ^{137}CsI — $^{137}\text{CsOH}$ — $^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ с расплавленным Pb^0 должна быть многостадийной и включать в себя различные фильтрующие устройства (фильтры грубой и тонкой очистки, фильтр Петрянова, барботеры с водой, осадительные камеры).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета организаций. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адамов Е. О., Каплиенко А. В., Орлов В. В., Смирнов В. С., Лопаткин А. В., Лемехов В. В., Моисеев А. В. // Атом. энергия. 2020. Т. 129. № 4. С. 185–194.
2. Лемехов В. В., Петренко А. В., Яшкин А. В. // Сб. докладов отраслевой конф. «Замыкание топливного цикла ядерной энергетики на базе реакторов на быстрых нейтронах». Томск, 11–12 октября 2018 г. С. 159–168.
3. Селезнёв Е. Ф. Кинетика реакторов на быстрых нейтронах / Под ред. А. А. Саркисова. М.: Наука, 2013. 239 с.
4. Жуков А. В., Кузина Ю. А., Белозеров В. И. // Изв. вузов. Ядерная энергетика. 2011. Т. 3. С. 100–136.
5. Rand M. H. // Pure Appl. Chem. 1984. Vol. 56. N 11. P. 1545–1554.
<https://doi.org/10.1351/pac198456111545>

6. Мориями К., Фуруя Х. // Атом. техника за рубежом. 1998. № 10. С. 20–26.
7. Kleuykamp H. // J. Nucl. Mater. 1985. Vol. 113. № 2–3. P. 221–246.
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(85\)90460-X](https://doi.org/10.1016/0022-3115(85)90460-X)
8. Бондаренко Г.Г., Булатов Г.С., Гедговд К.Н., Любимов Д.Ю., Якушкин М.М. // Металлы. 2011. № 6. С. 59–64.
9. Arai Y. Nitride fuel // Comprehensive Nuclear Materials / Ed. R.J.M. Konings. Elsevier, 2012. Vol. 3. Part 3.02. P. 41–54.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00050-1>
10. Петрашень В.И. Объемный анализ. М.; Л.: ГНТИ хим. литературы, 1946. 292 с.
11. Hill K.D., Gotoh M. // Metrologia. 1996. Vol. 33. N 4. P. 307–317.
<https://doi.org/10.1088/0026-1394/33/4/4>
12. Химия и токсикология. Базы данных // Электронный ресурс: <http://chemister.ru/Database/databases.htm> (дата посещения: 19.05.2023)
13. Dastidar S. Structural, Thermodynamic and Photo-Physical Properties of Cesium Lead Halide Perovskites: PhD Thesis. Drexel Univ., 2018.
14. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Металлургия, 1997. Т. 2. 1024 с.
15. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник / Под общей ред. В. А. Рабиновича. Л.: Химия, 1977. 376 с.
16. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. Минск: Современная школа, 2005. 608 с.
17. Дубенков Н.Е., Васюхно В.П., Хачересов Г.А. // Ядерная и радиационная безопасность. 2021. № 1 (99). С. 5–13.
<https://doi.org/10.26277/SECNRS.2021.99.1.001>
18. Ngarayana I.W. Effect of Surface Oxidation in Cesium Chemisorption onto Nuclear Structural Materials: PhD Thesis. Nagaoka Univ. of Technology, 2022. 170 p.
19. JCPDS — Int. Centre for Diffraction Data. PDF 01–089–4257, Cs I.
20. JCPDS — Int. Centre for Diffraction Data. PDF 03–065–2873, Pb.
21. JCPDS — Int. Centre for Diffraction Data. PDF 98–061–6996, $\text{Pb}_{3.2}\text{Bi}_{0.8}$.
22. JCPDS — Int. Centre for Diffraction Data. PDF 98–010–5612, $\text{Pb}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}$.
23. JCPDS — Int. Centre for Diffraction Data. PDF 98–019–2129, $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$.
24. JCPDS — Int. Centre for Diffraction Data. PDF 98–064–8505, $\text{Pb}_{0.1}\text{Sb}_{0.9}$.
25. JCPDS — Int. Centre for Diffraction Data. PDF 98–009–4230, Bi_2O_3 .
26. JCPDS — Int. Centre for Diffraction Data. PDF 98–015–3157, Sb_2O_5 .
27. JCPDS — Int. Centre for Diffraction Data. PDF 98–041–1685, $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$.
28. JCPDS — Int. Centre for Diffraction Data. PDF 01–071–0562, Pb_3O_4 .
29. JCPDS — Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00–023–0883, $\text{Cs}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$.
30. JCPDS — Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00–011–0563, Pb_3CO_3 .
31. JCPDS — Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00–026–0384, Cs_2PbO_3 .
32. JCPDS — Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00–042–0749, $\text{Cs}_2\text{Pb}(\text{OH})_6$.
33. JCPDS — Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00–052–0462, Cs_2CO_3 .
34. JCPDS — Int. Centre for Diffraction Data. PDF 01–084–2364, CsHCO_3 .
35. JCPDS — Int. Centre for Diffraction Data. PDF 01–085–1414, Pb O.
36. Курш А.А., Будыка А.К., Курш В.А. // Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д. И. Менделеева). 2008. Т. 52. № 5. С. 97–102.
37. Попов С.И., Петрянов И.В. // ДАН СССР. 1975. Т. 225. № 4. С. 868–870.
38. Филатов Ю.Н. Электроформирование волокнистых материалов (ЭФМ-процесс) / Под ред. В. Н. Кириченко. М.: Москва, 2001. 231 с.

RELEASE OF ^{137}Cs INTO THE GAS PHASE DURING THE INTERACTION OF ^{137}Cs COMPOUNDS WITH MOLTEN LEAD

V. V. Kulemin*, I. A. Rumer, Yu. M. Nevolin, E. P. Krasavina, and S. A. Kulyukhin

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr., 31, korp. 4, Moscow, 119071 Russia
e-mail: kulemin@ipc.rssi.ru

Received April 15, 2022; revised May 24, 2023; accepted May 31, 2023

Abstract—The release of ^{137}Cs into an Ar flow during the interaction of ^{137}CsI and $^{137}\text{CsOH}$ — $^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ with molten lead at a temperature of ~ 852 K was studied. During the heating of Pb^0 with ^{137}CsI , $^{137}\text{CsOH}$ — $^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$, and ^{137}CsI — $^{137}\text{CsOH}$ — $^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$, from 2 to 8% of ^{137}Cs can pass into the gas flow. Based on the distribution of ^{137}Cs between the elements of the gas purification system, it was concluded that the chemical and disperse composition of compounds containing ^{137}Cs in the gas phase is quite heterogeneous. Volatile ^{137}Cs compounds formed upon heating ^{137}CsI , $^{137}\text{CsOH}$ — $^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$, and ^{137}CsI — $^{137}\text{CsOH}$ — $^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ with Pb^0 in a gas flow at ~ 852 K can contain both charged aerosols and aerosols without electric charge.

Keywords: cesium-137, lead, volatile compounds, aerosols

УДК 541.11:542.61:544.54

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ КАРБОГИДРАЗИДА

© 2024 г. В. В. Калистратова, А. С. Обьедков, 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

Получена 22.11.2023, после доработки 20.12.2023, принята к публикации 26.12.2023

Проведен термический анализ необлученных и облученных до доз 100, 250 и 500 кГр растворов карбогидразида в 3 и 7 моль/л HNO_3 . Определены стартовая температура, продолжительность и скорость протекания экзотермической реакции, рассчитаны удельный тепловой эффект реакции и величина саморазогрева раствора. Облучение раствора повышает температуру начала экзотермической реакции и снижает ее удельное тепловыделение. При дозе облучения 500 кГр интенсивность экзотермических процессов снижается на 70%, что связано с разложением карбогидразида.

Ключевые слова: переработка ОЯТ, карбогидразид, азотная кислота, облучение, термолиз, взрывобезопасность

DOI: 10.31857/S0033831124010107

ВВЕДЕНИЕ

Смеси восстановителей с азотнокислыми окислителями широко применяются в технологических операциях переработки ОЯТ [1–4]. Их азотнокислые растворы используют, в частности, для изменения валентности металлов в сорбционных и экстракционных процессах [5–8]. Восстановители могут входить в состав растворов для нейтрализации HNO_3 и аммиачных маточников, растворения пульп и осадков, образующихся при хранении отходов. Также восстановители могут содержаться в жидких высокоактивных отходах, накапливаясь на фильтрах вместе с окислителями. Вместе с тем в водной фазе экстракционных и сорбционных процессов может находиться значительное количество продуктов радиолиза органических компонентов [9–11]. Опасность таких смесей состоит в возможности возникновения экзотермических процессов окисления, протекающих с высокой скоростью и сопровождающихся интенсивным выделением тепла и газов, что способно привести к деформации аппарата или выбросу его содержимого в окружающую среду. В ряде случаев опасность представляет даже процесс смешивания восстановителей с окислителями вследствие интенсивного тепло- и газовыделения. Еще более опасно высушивание азотнокислых растворов, содержащих восстановители, так как при достижении определенной температуры сухие смеси вспыхивают подобно пиротехническим составам или пороху.

Для действующих технологий переработки ОЯТ термическая стабильность растворов азотной кислоты с восстановителями изучена достаточно полно. Экспериментально определены характеристики

потенциально опасных экзотермических процессов для оценки взрывоопасности растворов и разработки рекомендаций по предотвращению возникновения аварийных ситуаций [12].

Разработка и внедрение новых технологий переработки ОЯТ предполагает использование неисследованных восстановителей. Одним из них является карбогидразид (КГ) [13, 14], который при комнатной температуре не реагирует с азотной кислотой вплоть до ее концентрации 8 моль/л. При повышенных температурах получены количественные данные о скорости окисления и выведено кинетическое уравнение реакции [15]. Процесс взаимодействия КГ с азотной кислотой имеет сложный термохимический характер [16] и сопровождается выделением большого количества тепла. Интенсификация экзотермических процессов наблюдается в диапазоне температур 100–140°C, близких к рабочим температурам упаривания азотнокислых растворов (90–100°C). Такие экзотермические реакции могут привести к аварийным ситуациям на предприятиях ядерного топливного цикла (ЯТЦ) [17–19]. В процессах переработки ОЯТ растворы получают высокие радиационные и химические нагрузки, что приводит к их деградации и ухудшению эксплуатационных свойств, а также изменению характеристик пожаро- и взрывобезопасности [20–24]. Задача работы состояла в изучении влияния облучения на термическую стабильность растворов КГ в азотной кислоте при имитации технологического режима, отличного от штатных параметров эксплуатации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованы растворы 12.5 г/л КГ (97%, ACROS) в 3 моль/л HNO_3 (ос.ч.) и 29.2 г/л КГ в 7 моль/л HNO_3 , имитирующие составы технологических растворов на различных стадиях упаривания. Большой избыток в них окислителя предполагает полное окисление КГ до CO_2 и H_2O , а также максимальное выделение газов.

Облучение проводили в стеклянных кюветах ускоренными электронами с энергией 3 МэВ на линейном ускорителе LINS-02–500 (средний ток пучка — 330 мкА, длительность импульса — 4 мкс, частота следования импульсов — 5–250 Гц, мощность дозы — 126.25 Гр/с). Время облучения до набора дозы 500 кГр составило 66 мин, до 250 кГр — 33 мин и до 100 кГр — 13 мин. Во время облучения зафиксировано небольшое повышение температуры образцов, не превышающее 35°C. Для дозиметрии ускоренных электронов использовали пластины из сополимера с феназиновым красителем (СО ПД (Ф)Р-5/50).

Параметры экзотермических реакций в азотнокислых растворах КГ в условиях линейного нагрева определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе STA 449 F5 Jupiter (Netzsch). Аликвоту объемом 10 мкл помещали в хром-никелевый герметичный тигель и нагревали со скоростью 2°C/мин в интервале 50–250°C. Образцом сравнения служил пустой тигель. Программными комплексами ProteusNetzsch и TSS в среде TDpго определяли температуру начала экзотермической реакции ($T_{\text{ст}}$, °C), температуру максимума теплового потока ($T_{\text{макс}}$, °C), удельный тепловой эффект ($Q_{\text{уд}}$, Дж/г_{р-ра}) и время протекания реакции (τ , мин). Погрешность измерений — не более 3 отн%.

Параметры экзотермических реакций определяли методом адиабатической калориметрии на приборе MMC274 Nexus (Netzsch) с тепловой компенсацией. Исследования проводили в титановом тигле объемом 8.5 мл, в который помещали 3 мл раствора и нагревали от 22 до 150°C в режиме нагрев — выдержка — поиск (Heat — Wait — Search) для идентификации экзотермической реакции. Нагрев осуществляли линейно со скоростью 1 К/мин до достижения скорости экзотермической реакции 0.04 К/мин, при достижении которой режим нагрева переходил в адиабатический (30 мин — термическая стабилизация и 10 мин — автоматический поиск экзотермической реакции). Результаты обрабатывали с помощью программы Proteus (Netzsch) для определения температуры начала экзотермической реакции в адиабатическом режиме ($T_{\text{ст.ад}}$, °C), величины максимального саморазогрева (ΔT , °C) и саморазогрева с учетом коэффициента инерции (ΔT_{phi} , °C), удельного теплового эффекта реакции ($Q_{\text{уд}}$, Дж/г_{р-ра}), изменения давления (ΔP , бар), удельного объема неконденсируемых газовых продуктов ($V_{\text{уд}}$, л/г_{КГ}), продолжительности

реакции (τ , мин). Погрешность определения всех величин не превышала 2–3 отн%.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Термическая стабильность в условиях линейного нагрева

В процессе линейного нагрева необлученных растворов КГ в 3 и 7 моль/л HNO_3 наблюдаются две экзотермические реакции, сопровождающиеся тепловыделением (рис. 1). В растворе 3 моль/л HNO_3 первая реакция начинается при температуре 96°C, она сильно растянута во времени, максимум теплового потока наблюдается при 114°C. Вторая реакция начинается при температуре 125°C, она имеет большую продолжительность и заканчивается при температуре около 190°C. В растворах 7 моль/л HNO_3 наблюдаются две четко выраженные области тепловыделения, разделенные температурным интервалом в 10°C: первая экзотермическая реакция начинается при 93°C, вторая — при 133°C.

Удельное тепловыделение для азотнокислого раствора КГ в 3 моль/л HNO_3 в первой реакции составило 25 Дж/г_{р-ра}, во второй — 76 Дж/г_{р-ра} (в сумме 101 Дж/г_{р-ра}). Для раствора КГ в 7 моль/л HNO_3 суммарное значение тепловыделения составило 135 Дж/г_{р-ра} (54 Дж/г_{р-ра} в первой реакции и 81 Дж/г_{р-ра} во второй). Результаты этих экспериментов представлены в табл. 1.

Для необлученных растворов с увеличением концентрации азотной кислоты снижается температура начала экзотермической реакции, а тепловыделение увеличивается. Стартовые температуры экзотермических реакций в растворах, облученных до 100 и 250 кГр, слегка повышаются (рис. 2). При дозе 500 кГр величина $T_{\text{ст}}$ резко возрастает: для растворов 3 моль/л HNO_3 — до 145°C, а 7 моль/л HNO_3 — до 137°C, что связано с деградацией КГ в процессе радиолитического разложения, поскольку образующиеся продукты реакционноспособны при более высоких температурах. Величины удельного тепловыделения в растворах 3 моль/л HNO_3 близки при всех дозах облучения. В растворах 7 моль/л HNO_3 тепловыделение снижается и при 500 кГр составляет 24 Дж/г_{р-ра}, что более чем в 5 раз меньше тепловыделения из необлученного раствора.

Таким образом, облучение азотнокислых растворов КГ влияет на их термическую стабильность. Первый экзотермический эффект совпадает с наблюдаемым в необлученном образце. По завершении этого процесса наблюдается вторая экзотермическая реакция, вероятно, связанная с разложением продуктов нитрования КГ, например нитрата диамино мочевины и моногидрата динитрата диамино мочевины, которые являются взрывчатыми веществами [25].

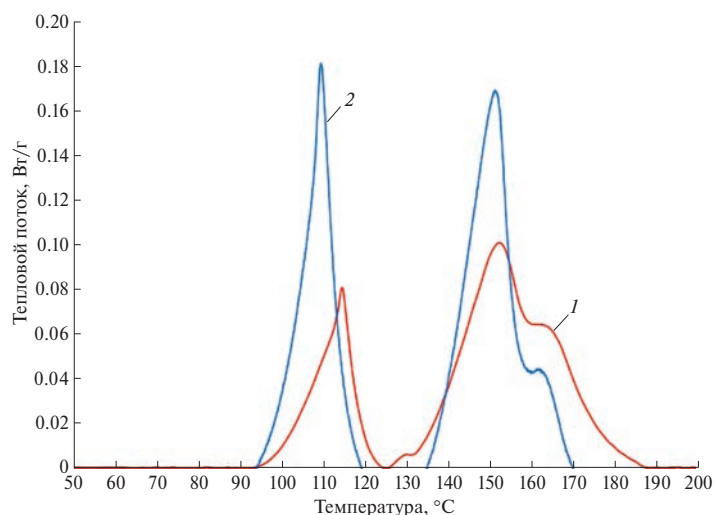


Рис. 1. Изменение теплового потока при нагреве необлученных азотнокислых растворов КГ: 1 — 3 моль/л HNO_3 , 2 — 7 моль/л HNO_3 .

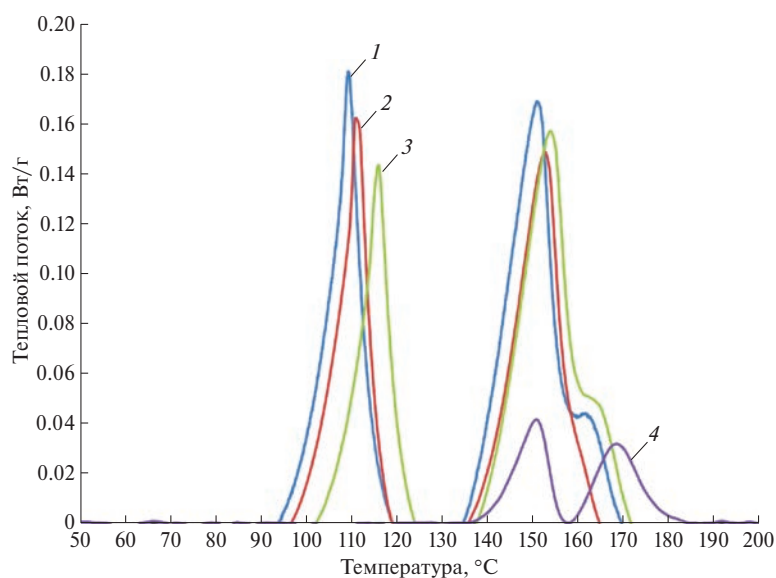


Рис. 2. Изменение теплового потока при нагреве растворов КГ в 7 моль/л HNO_3 , облученных до доз (кГр): 1 — 0, 2 — 100, 3 — 250, 4 — 500.

Таблица 1. Термические параметры азотнокислых растворов КГ в зависимости от концентрации азотной кислоты и дозы облучения

Концентрация HNO_3 , моль/л	Термический параметр	Доза облучения, кГр			
		0	100	250	500
3	$T_{\text{ст}}, ^\circ\text{C}$	96.1/125.5*	109.6/170.0*	111	144.7
	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	114.4/128.9/ 152/165*	136.6/144.2/ 181.4*	128.6/134.1/ 150.6/164.2*	149.9/167.5/ 182.4*
	$Q_{\text{уд}}, \text{Дж/г}_{\text{р-ра}}$	25/76*	80/16*	101	91
	τ , мин	11.3/28.9*	27.6/13.9*	38.0	28.6
7	$T_{\text{ст}}, ^\circ\text{C}$	93.4/133.5*	98.4/139.0*	99.1/135.7*	137.2
	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	109.3/151.0/ 162.0*	111.1/152.8*	115.7/153.9/ 163.4*	150.7/168.4*
	$Q_{\text{уд}}, \text{Дж/г}_{\text{р-ра}}$	54/81*	46/62*	30/56*	24
	τ , мин	13.2/19.3*	11.4/16.4*	12.8/18.7*	23.9

*Данные для 2-го и следующих экзотермических эффектов. Точность измерения $T_{\text{ст}}$, $T_{\text{макс}}$, τ равна $\pm 3\%$, для $Q_{\text{уд}}$ она составляет $\pm 2\%$.

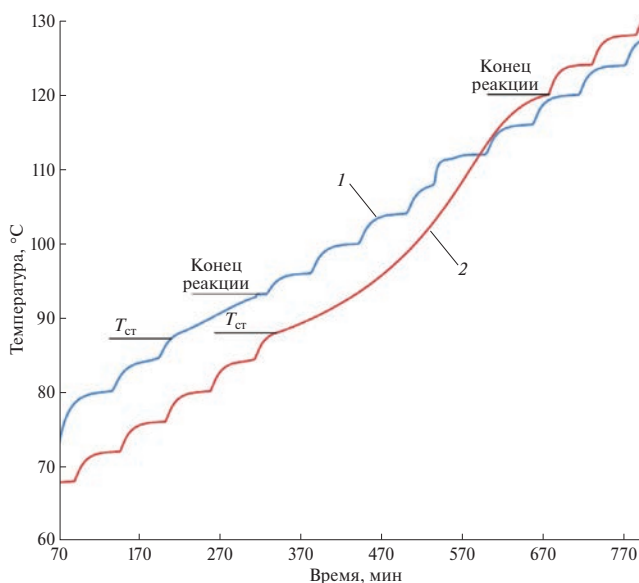


Рис. 3. Изменение температуры необлученных растворов КГ во времени в растворе HNO_3 (моль/л): 1 – 3, 2 – 7.

*Термическая стабильность
в адиабатических условиях*

В отличие от линейного нагрева, в адиабатическом режиме растворы подвергаются более длительному нагреву до начала экзотермической реакции. Вследствие этого увеличение скорости реакции можно зафиксировать на более ранних стадиях. В этом варианте фиксируется более полное тепловыделение в экзотермических процессах, протекающих с различными скоростями. Результаты испытаний термической стойкости в адиабатическом режиме азотнокислых растворов КГ приведены в табл. 2.

Если масса образца меньше массы тигля или близка к ней и часть выделенного в экзотермической реакции тепла расходуется на обогрев тигля и не фиксируется внешней термопарой, возникает тепловая инерция. Для учета потерь тепла используется функция компенсации, заключающаяся в способе нагрева раствора погружным нагревателем с известной мощностью. Программа рассчитывает коэффициент тепловой инерции по формуле $\phi = 1 + (m_v C_{pv}) / (m_s C_{ps})$, где m_v — масса тигля, m_s — масса образца, C_{pv} — удельная теплоемкость материала тигля, C_{ps} — удельная теплоемкость образца.

Таблица 2. Параметры экзотермической реакции термолитиза облученных растворов КГ в 7 моль/л HNO_3 в адиабатическом режиме

Доза, кГр	$T_{\text{ст.ад}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_{\text{phi}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta P, \text{бар}$	$Q_{\text{уд}}, \text{Дж/г}_{\text{р-ра}}$	$V_{\text{уд}}, \text{л/г}_{\text{КГ}}$	$\tau, \text{мин}$
0	87	33	48.6	12.9	150.6	0.90	350
100	91	28.3	42.2	10.9	117.5	0.78	275
250	91	16.3	24.5	6.3	75.8	0.45	312
500	95	11.3	17.9	3.7	55.4	0.27	213

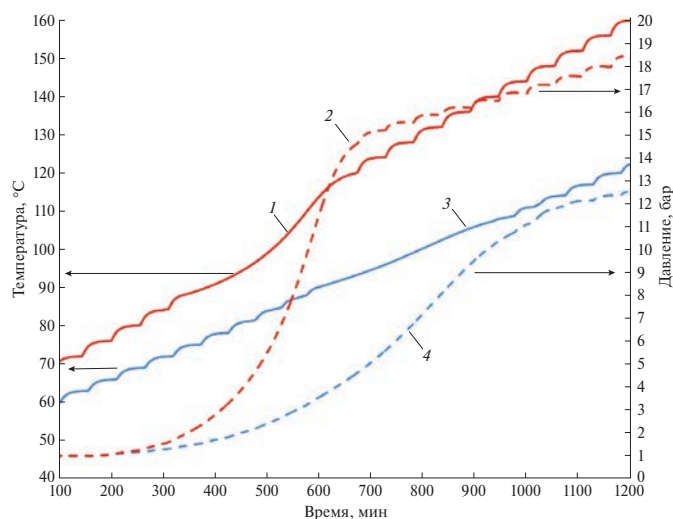


Рис. 4. Изменение температуры (1, 3) и давления (2, 4) во времени для необлученного (1, 2) и облученного до 250 кГр (3, 4) раствора КГ в 7 моль/л HNO_3 .

В этих условиях в исследуемом интервале температур экзотермические реакции протекают в одну стадию. В адиабатическом режиме, вероятно, вследствие близости параметров экзотермические реакции накладываются друг на друга во времени и описываются одним суммарным тепловым эффектом.

Для необлученного раствора КГ в 3 моль/л HNO_3 экзотермическая реакция с выделением тепла зафиксирована при температуре 89°C (рис. 3). Она протекает в течение 90 мин с низкой интенсивностью, сопровождается небольшим ростом давления в 0.25 бар и тепловыделением $24 \text{ Дж/г}_{\text{р-ра}}$.

Растворы КГ в 7 моль/л HNO_3 характеризуются значительно большей интенсивностью экзотермического процесса, притом что стартовая температура реакции (88°C) близка к $T_{\text{ст}}$ раствора в 3 моль/л HNO_3 (рис. 1 доп.). Разница в величине саморазогрева составила 28°C , разница в удельном тепловом эффекте — $126 \text{ Дж/г}_{\text{р-ра}}$, а рост давления за счет реакции отличается почти на 12.7 бар (рис. 1 доп.). Время протекания реакции увеличилось до 350 мин против 110 мин в случае раствора в 3 моль/л HNO_3 . Поэтому более подробно рассмотрим влияние облучения на параметры экзотермических реакций для растворов КГ в 7 моль/л HNO_3 (рис. 2–4 доп.).

В адиабатических условиях параметры экзотермических реакций при дозе облучения 100 кГр снижаются в пределах 15% относительно не облученных растворов. При дозе 250 кГр показатели, характеризующие интенсивность термоллиза, снижаются более чем в 2 раза относительно необлученного раствора (рис. 4), а $T_{ст}$ возрастает с 87 до 91°C. В растворе, облученном до 500 кГр, температура начала экзотермической реакции увеличилась до 95°C (рис. 4 доп.), при этом давление, создаваемое газо-парообразными продуктами, увеличилось на 3.7 бар, что в три раза меньше по сравнению с необлученным образцом, а удельный тепловой эффект составил 55.4 Дж/г_{р-ра}. Такое снижение интенсивности большинства характеристик термоллиза свидетельствует о значительном разложении КГ в процессе облучения.

В результате заметная экзотермическая реакция в облученных до доз 250 и 500 кГр растворах отсутствует, в необлученном растворе протекает слабая экзотермическая реакция. С увеличением дозы облучения стартовая температура экзотермической реакции слегка повышается, а величина тепловыделения, прирост давления и время протекания экзотермической реакции снижаются.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В консервативном варианте все количество тепловой энергии, содержащейся в растворах, выделяется вследствие окисления КГ азотной кислотой. Тогда максимальное количество тепла (и газообразных

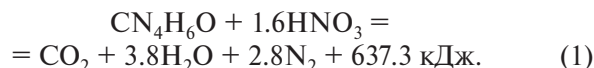
Таблица 3. Сравнение параметров термической стабильности азотнокислых растворов КГ в 7 моль/л HNO_3 , полученных разными методами

Параметр	ДСК	Адиабатическая калориметрия	Расчет	Доля от расчета
$T_{ст}$, °C	93	87	—	—
$Q_{уд}$, Дж/г _{р-ра}	135	150.6	169.5	0.80/0.89
ΔT , °C	—	48.6	57.8	0.84
ΔP , бар	—	12.9	13.5	0.95
$V_{уд}$, л/г _{КГ}	—	0.90	0.95	0.95

Таблица 4. Параметры уравнения Аррениуса реакции термоллиза раствора КГ в 7 моль/л HNO_3 в зависимости от дозы облучения

Доза облучения, кГр	Параметр		
	A , (1/с)	E_a , кДж/моль	n
0	14.8	134	1
100	14.8	133	1
250	18.3	158	1
500	88.0	670	1

продуктов) образуется при стехиометрическом соотношении компонентов по уравнению:



При этом на 1 г КГ выделяется 0.945 л неконденсируемых газов и 7.081 кДж/г_{р-ра} тепла.

При разбавлении раствора водой удельное количество газов не изменяется, а удельное тепловыделение раствора снижается. С уменьшением концентрации HNO_3 интенсивность экзотермических процессов снижается, а $T_{ст}$ повышается, что подтверждается проведенным экспериментом.

Облучение до дозы 250 кГр немного повышает $T_{ст}$, снижает тепловыделение и газовыделение. Исходя из этого, можно предположить, что с ростом поглощенной дозы происходит взаимодействие КГ и продуктов его радиоллиза с окислителем, а при дозе 500 кГр можно считать, что КГ практически полностью разложился.

При сравнении экспериментальных параметров экзотермической реакции раствора КГ в 7 моль/л HNO_3 с расчетными величинами (табл. 3) можно сделать вывод, что в реакции (1) расходуется 85–90% исходного количества КГ.

На основании проведенной работы можно констатировать, что интенсивность экзотермической реакции окисления КГ невелика. Облучение повышает $T_{ст}$ и снижает тепло- и газовыделение. Можно предположить, что в процессе облучения происходит разложение КГ на продукты, не реагирующие с азотной кислотой экзотермически и с газовыделением. Это согласуется с рассчитанными кинетическими параметрами реакции разложения КГ в облученных растворах. Скорость реакции описывается уравнением Аррениуса 1-го порядка (2), кинетические параметры представлены в табл. 4.

$$W = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}(1-\alpha)^n, \quad (2)$$

где W — скорость реакции (тепловыделения), 1/с; A — предэкспоненциальный множитель, 1/с; E_a — энергия активации, кДж/моль; R — универсальная газовая постоянная, 8.31 Дж/(моль·К); T — температура, К; α — степень превращения; n — порядок реакции.

Облучение до 100 кГр не влияет на кинетические параметры. При достижении дозы 250 кГр скорость реакции снижается и увеличивается энергия активации. При 500 кГр реакционноспособного вещества остается в растворе так мало, что энергия активации возрастает в 5 раз и в 4 раза снижается скорость реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что экзотермические реакции в азотнокислых растворах КГ начинаются при концентрации азотной кислоты 3 моль/л и с увеличением концентрации кислоты их интенсивность возрастает. Стартовые температуры экзотермических реакций с участием КГ не превышают 90–96°C, что соответствует температурам упаривания растворов. Это означает, что основная часть КГ прореагировала до достижения этой температуры без значительного увеличения тепловыделения. Поэтому увеличение концентрации КГ и возникновение теплового взрыва в данной системе маловероятны. При облучении содержание КГ в растворе уменьшается, что приводит к снижению интенсивности экзотермических процессов, и при дозе 500 кГр падение основных характеристик достигает 70%. Независимо от дозы облучения экзотермический процесс в адиабатическом режиме описывается уравнением Аррениуса 1-го порядка.

Таким образом, операции упаривания азотнокислых растворов, содержащих макроколичества КГ, не могут привести к появлению избыточного давления и не представляют опасности для технологического процесса.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование проводили на оборудовании Центра коллективного пользования физическими методами исследования ИФХЭ РАН и на уникальной научной установке «Комплекс радиационно-химических исследований» ИФХЭ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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 <https://doi.org/10.31857/S0033831124010107> для авторизированных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марченко В.И., Алексеенко В.Н., Двоеглазов К.Н. // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 4. С. 311–320.
2. Колтунов В.С., Баранов С.М. // Радиохимия. 1993. Т. 35. № 6. С. 11.
3. Мелентьев А.Б., Машкин А.Н., Тугарина О.В., Колупаев Д.Н., Зильберман Б.Я., Тананаев И.Г. // Радиохимия. 2011. Т. 53. № 3. С. 219.
4. Марченко В.И., Двоеглазов К.Н. // Радиохимия. 2020. Т. 62. № 3. С. 202–210.
5. Рамазанов Л.М. и др. Способ очистки плутония от урана. 2007.
6. Алексеенко В.Н., Марченко В.И., Двоеглазов К.Н., Волк В.И., Алексеенко С.Н., Бондин В.В., Бычков С.И. // Радиохимия. 2012. Т. 54. № 3. С. 227–231.
7. Tkac P., Paulenova A. // Sep. Sci. Technol. 2008. Vol. 43. № 9–10. P. 2670–2683.
8. Tkac P., Precek M., Paulenova A. // Inorg. Chem. 2009. Vol. 48. N 24. P. 11935–11944.
9. Скачек М.А. Обращение с отработавшим ядерным топливом и радиоактивными отходами АЭС. М.: МЭИ, 2007. С. 448.
10. Копырин А.А., Карелин А.И., Карелин В.А. Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива. М.: Атомэнергоиздат, 2006. С. 7.
11. Марченко В.И., Двоеглазов К.Н., Волк В.И. // Радиохимия. 2009. Т. 51. № 4. С. 289–302.
12. Назин Е.Р., Зачиняев Г.М. Пожаровзрывобезопасность технологических процессов радиохимических производств. М.: НТЦЯРБ, 2009. 189 с.
13. Волк В.И., Марченко В.И., Двоеглазов К.Н., Алексеенко В.Н., Бычков С.И., Павлюкевич Е.Ю., Бондин В.В., Дьяченко А.С. // Радиохимия. 2012. Т. 54. № 2. С. 133–138.
14. Двоеглазов К.Н. и др. // Хим. технология. 2020. Т. 21. № 6. С. 275–281.
15. Алексеенко В.Н., Волк В.И., Марченко В.И., Двоеглазов К.Н., Бычков С.И., Бондин В.В. // Радиохимия. 2012. Т. 54. № 2. С. 139–142.
16. Obedkov A.S., Kalistratova V.V., Skvortsov I.V., Belova E.V. // Nucl. Eng. Technol. 2022. Vol. 54. № 9. P. 3580.
17. Емельянов А.С., Назин Е.Р., Белова Е.В., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 2020. Т. 62. № 6. С. 492–497.
18. Final Safety Evaluation Report on the Construction Authorization Request for the Mixed Oxide Fuel Fabrication Facility at the Savannah River Site, South Carolina, Docket No. 70–3098. NUREG-1821. DukeCogemaStone&Webster, 2005.
19. Усачев В.Н., Марков Г.С. // Радиохимия. 2003. Т. 45. № 1. Р. 3.
20. РБ-060-10. Положение об оценке пожаро-взрывобезопасности технологических процессов радиохимических производств. М.: Ростехнадзор, 2010.
21. Назин Е.Р., Зачиняев Г.М., Егоров Г.Ф. // Радиохимия. 2000. Т. 42. № 3. С. 244.
22. Serenko Yu.V., Belova E.V., Ponomarev A.V. // High Energy Chem. 2022. Vol. 56. № 3. P. 190.
23. Serenko Yu.V., Belova E.V., Ponomarev A.V., Yudin N.V. // Radiat. Phys. Chem. 2022. Vol. 195. Article 110080.

24. Serenko Yu.V., Yudin N.V., Gritchenko R.T., Rodin A.V., Belova E.V., Ponomarev A.V. // Radiat. Phys. Chem. 2021. Vol. 185. Article 109495.
25. Fischer N., Klapötke T.M., Stierstorfer J. // Propell., Explos., Pyrotech. 2011. Vol. 36. № 3. P. 225.

EFFECT OF IRRADIATION ON THE THERMAL STABILITY OF NITRIC ACID SOLUTIONS OF CARBOHYDRAZIDE

V. V. Kalistratova, A. S. Obedkov, and E. V. Belova*

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr., 31, korp. 4, Moscow, 119071 Russia*

**e-mail: bl174@bk.ru*

Received November 22, 2023; revised December 20, 2023; accepted December 26, 2023

Abstract—Thermal analysis of nonirradiated and irradiated to doses of 100, 250 and 500 kGy solutions of carbohydrazide in 3 and 7 mol/L HNO₃ was carried out. The onset temperature, duration, and rate of the exothermic reaction were determined; the specific thermal effect of the reaction and self-heating value of the solution were calculated. Irradiation of the solution increases the onset temperature of the exothermic reaction and reduces its specific heat release. At radiation dose of 500 kGy, the main characteristics decrease by 70%, which is associated with the decomposition of carbohydrazide.

Keywords: SNF reprocessing, carbohydrazide, nitric acid, irradiation, thermolysis, explosion safety

УДК 504.53+544.54

ВЛИЯНИЕ ДЕГРАДАЦИИ В ПОЧВЕ НА РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕФТИ

© 2024 г. Н. К. Гулиева*, И. И. Мустафаев, С. Ф. Алиева-Чичек, Ф. А. Чичек

*Институт радиационных проблем Министерства науки и образования Азербайджанской Республики
AZ1143, Азербайджанская Республика, Баку, ул. Б. Вагабзаде, д. 9***e-mail: nigarguliyeva64@gmail.com*

Получена 25.09.2023, после доработки 25.12.2023, принята к публикации 29.12.2023

Охрана почвы от загрязнения нефтью и нефтепродуктами является важной экологической задачей. Источниками нефтяных загрязнений почвы являются не только объекты нефтепромыслов, но и промышленные объекты, прямо или косвенно использующие нефтепродукты. Нефть, попадая в почву, претерпевает ряд изменений, в основе которых лежат превращения под влиянием окружающей среды. Представляют интерес исследования, направленные на изучение процессов изменений нефти при ее деградации в почве. При деградации нефти на почвенной поверхности происходят поликонденсационные процессы, что приводит к структурным изменениям нефти. Нами сопоставлены состав и свойства нефти после добычи и длительного нахождения на поверхности почвы. Осуществлен анализ нефтезагрязненных почв на расстоянии 0–5, 0–10 м от источника загрязнения и с глубины 0–15 см. Дегрированные в почве нефти подвержены также и воздействию естественного радионуклидного фона. В связи с этим в работе исследовано воздействие гамма-излучения на дегрированные в почве нефти Сураханского нефтяного месторождения Азербайджана. Образцы нефти были взяты из скважины и из нефтезагрязненной почвы и разделены на три компонента: масла, смола и асфальтены. Представлены результаты масс-спектрометрического и ИК-спектрометрического исследования указанных фракций образцов сырой и дегрированной нефти, установлены закономерности образования газообразных продуктов при их радиоллизе.

Ключевые слова: нефть, деградация, нефтяные загрязнения, окружающая среда, радиационно-химические превращения

DOI: 10.31857/S0033831124010119

ВВЕДЕНИЕ

Нефть и нефтепродукты, попадая в почву, загрязняют ее и вызывают значительные отрицательные изменения агрохимических свойств. Почвы подвержены наиболее интенсивному загрязнению органическими соединениями, из которых нефтяные углеводороды являются наиболее широко распространенными. При длительном нахождении нефти в окружающей среде ею пропитывается почва и на поверхности водоемов образуется нефтяной слой. В этих средах сырая нефть подвергается изменению под действием природных факторов: легкая часть нефти испаряется, средняя фракция проникает в глубь земли, а более тяжелая часть подвергается деструктивным и поликонденсационным превращениям под действием солнечного излучения, кислорода воздуха, микроорганизмов и катализаторов, в качестве которых выступают компоненты приповерхностного слоя почвы [1–3].

В течение последних 35–40 лет проводятся серьезные исследования по очистке земель от нефтяных загрязнений [4]. Однако вопросы деградации нефти в почве изучены недостаточно. Вместе с тем степень деградации нефти значительно влияет на эффективность процессов

очистки почвы от нефтяных загрязнений. Кроме того, находящиеся в составе пластовых вод радионуклиды природного происхождения при добыче нефти выбрасываются в окружающую среду, в связи с этим становится необходимым изучение радиационной стойкости дегрированных нефтей [5, 6]. В течение нескольких лет проведены исследования радиоактивного загрязнения в районах Апшеронского полуострова. Эти районы захватывают и район Сураханского нефтяного месторождения, откуда были взяты исследуемые нами образцы. Основные высокоинтенсивные загрязненные точки зафиксированы на нефтеловушках и окружающих лужайках. При анализе выявлена самая большая концентрация радиоактивных изотопов U, Ra, Th, Cs, K. Концентрация этих изотопов на каждый грамм взятых образцов составляет: урана $(20–30) \times 10^{-6}$ г, радия $(20–80) \times 10^{-12}$ г, тория $(30–190) \times 10^{-6}$ г, цезия $(30–60) \times 10^{-6}$ г, калия $(40–50) \times 10^{-6}$ г. На территории некоторых нефтепромыслов выявлены локальные участки с повышенной радиоактивной загрязненностью, где мощности экспозиционной дозы (МЭД) гамма-излучений превышают установленный уровень (60 мкР/ч) и колеблются в пределах 400–2000 мкР/ч и более [7, 18].

Воздействие излучения от этих радионуклидов на нефть за длительный срок может привести к изменению строения и состава деградированной в почве нефти, в связи с чем рассмотрены вопросы воздействия излучения на сырую и деградированную нефти. Взяты образцы серо-бурой почвы с ориентировочным временем контакта с нефтью около 10 лет. Изучение радиационно-химических превращений деградированной нефти имеет существенное значение как для оценки роли радиации в процессах деградации в окружающей среде, так и для разработки радиационно-химической технологии переработки деградированных нефтей. Эта задача представляет интерес также для сбора нефтепродуктов из окружающей среды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые образцы выделяли из почвы путем экстракции. В качестве экстрагента использовали бензол (отношение бензола к образцу составляло 3 : 1 по объему). В выделенных образцах нефтепродуктов по ГОСТ 11858–66 определяли содержание основных компонентов — углеводородов, смол и асфальтенов.

В работе исследованы закономерности структурных изменений малосернистой парафинистой нефти при ее нахождении в почве, а также при радиационно-химическом разложении деградированной и свежедобытой нефтей. Характеристики исследуемой нефти: плотность — 0.8488 г/см^3 , вязкость при 20°C — 20.5 сСт , содержание парафинов — 4.6% , смол — 8.0% , асфальтенов — 0.3% . В качестве источника ионизирующего излучения использовали изотопный источник гамма-излучения ^{60}Co — МРХ- γ -30. Исследования проводили в интервалах поглощенных доз гамма-излучения $D = 0\text{--}110 \text{ кГр}$ при мощности дозы $P = 0.21 \text{ Гр/с}$. Для определения структурно-группового состава этих компонентов использовали методы абсорбционной спектроскопии и хроматографии — на спектрофотометре Varian 640-IR в диапазоне длин волн $4000\text{--}600 \text{ см}^{-1}$. Индицирование полос полученных спектров проводили в соответствии с монографией [13]. Газовые продукты разложения нефти в почве определяли газохроматографическим методом на приборах «Цвет-102» и «Газохром-3101».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку нефть представляет собой очень сложную смесь, состоящую из алифатических и нафтеновых углеводородов, ароматических соединений, асфальто-смолистых веществ, изменения которых под действием различных факторов окружающей среды могут быть различными, то для понимания механизма протекающих процессов образцы нефти после очистки от примесей разделяли на три фракции — масляную, смолистую и асфальтеновую. Изменения состава нефти после нахождения в почве и радиационно-химические превращения деградированной нефти изучали на примере этих фракций.

Проведенные опыты показали, что в составе образцов, взятых из пропитанной нефтью почвы и непосредственно из скважины, содержание компонентов различается (табл. 1).

После длительного пребывания нефти на поверхности почвы под воздействием природных факторов вещественный состав нефти изменяется — содержание углеводородов уменьшается на 10% , а содержание смол и асфальтенов увеличивается в десятки раз. Это объясняется влиянием солнечной радиации, наличия гуминовых кислот в почве, атмосферного кислорода и излучений различного происхождения на деструктивные превращения тяжелых компонентов нефти [9].

Для определения радиационной стойкости деградированных нефтей изучены радиолит нефтиных фракций и влияние поглощенной дозы гамма-излучения на выход газовых продуктов (H_2 , CH_4 , углеводороды $\text{C}_1\text{--C}_5$) при радиационно-химических превращениях масляных и смолистых фракций свежедобытой и деградированной в почве нефти.

Таблица 1. Фракционный состав (мас%) образцов нефти, взятой из скважины и почвы

Образец	Масло	Смола	Асфальтены
Нефть из скважины	90.9	9.0	0.1
Нефть из почвы	71.1	22.4	6.5

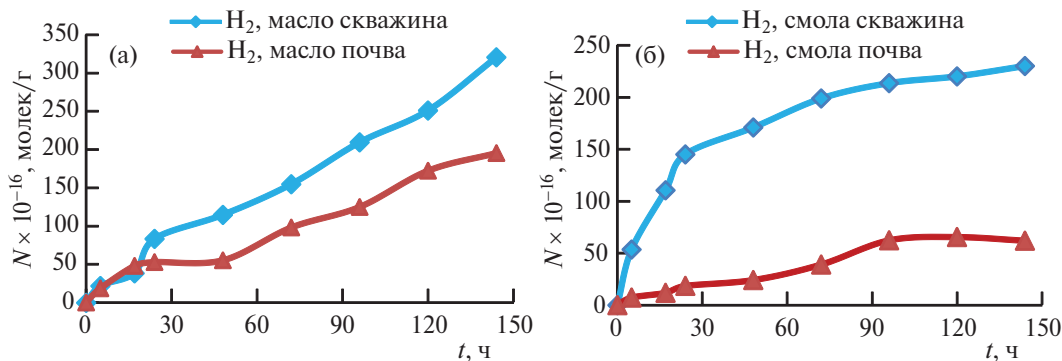


Рис. 1. Кинетика образования водорода при радиолит масляной (а) и смолистой (б) фракций сырой и деградированной нефтей.

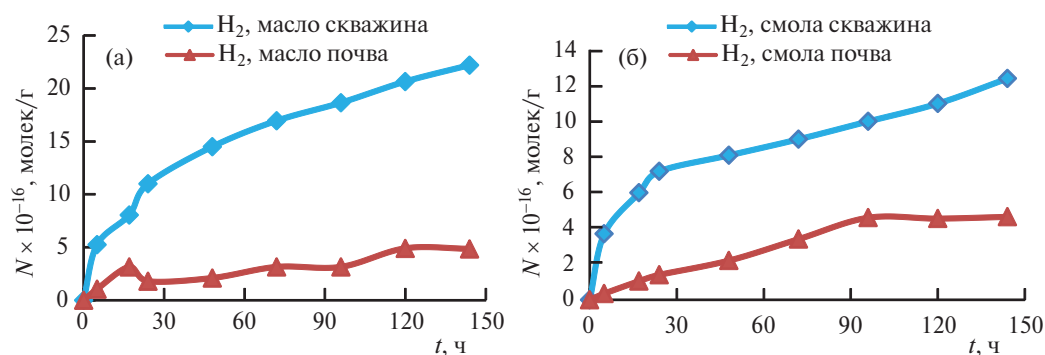


Рис. 2. Кинетика образования этилена при радиоллизе масляной (а) и смолистой (б) фракций сырой и деградированной нефтей.

На рис. 1, 2 в качестве примера показана кинетика образования водорода и этилена при радиационно-химическом разложении масляной и смолистой фракций свежей и деградированной в почве нефти.

Из кинетики образования газов вычислены средние значения (на начальных участках радиационного накопления) радиационно-химических выходов (табл. 2).

Из полученных результатов видно, что при радиоллизе образцов нефти в интервале поглощенной дозы до 110 кГр наиболее высокий выход водорода наблюдается в образцах нефти из скважины. Образцы нефти, взятые из почвы, отличаются низкими выходами водорода, то есть обладают наибольшей радиационной стойкостью. Эта закономерность объясняется структурными изменениями нефтей в процессе нахождения в почве, а именно увеличением в их составе стойких к радиации смол и асфальтенов [10], что представлено данными анализа выше (табл. 1). Как следует из рис. 1, 2 и табл. 2, радиационная стойкость нефти относительно газообразования при деградации значительно возрастает. Это, по-видимому, связано с распадом легкосвязанных функциональных групп в ходе деградации. Эти группы являются источником газовых продуктов в составе нефти. На кинетических кривых образования газов C_2 – C_5 при дозах выше 6060 кГр наблюдается тенденция насыщения. Состояние насыщения может быть связано с двумя причинами: протеканием обратных радиационно-химических реакций расходования газовых продуктов и ограниченностью ресурсов этих газов в исходном компоненте. Исследования показывают, что в реакционной зоне при дозах 40–60 кГр концентрация этих газов не превышает 10^{17} молек/мл, поэтому протекание обратных радиационно-химических реакций маловероятно, так как при таких концентрациях поглощения

излучения не происходит. Вероятно, состояние насыщения образования тяжелых газов связано с ограниченностью ресурсов $-CH_3$, $-C_2H_5$ и других радикалов в молекулах олефинов. Поэтому с увеличением молекулярной массы газов их радиационно-химические выходы уменьшаются. По этой причине выходы газов в сырой нефти выше, чем в деградированной, а в масляной фракции больше, чем в смолистой. Естественно, здесь нельзя пренебречь ролью радиационно-стимулированной поликонденсации в повышении радиационной стойкости деградированной нефти. В ходе облучения выделение функциональных групп и образование сетчатой структуры в органической массе приводят к повышению радиационной стойкости и скорости образования газов уменьшается.

Методом абсорбционной спектроскопии и масс-спектроскопии исследована деградация нефти в почве. Исследования закономерностей деградационных процессов проводили на примере масляной и смолистой фракций, выделенных из свежей и деградированной нефтей, по ИК-спектрам и хроматограммам образцов.

С помощью газовой хроматографии установлено распределение углеводородов нефти в исследуемых образцах нефти [11]. Динамика изменения состава нефти после нахождения на поверхности почвы наблюдается из приведенных хроматограмм (рис. 3). Приведены хроматограммы исходных образцов смолистых фракций нефти из почвы и из свежей нефти, взятой непосредственно из скважины. Поскольку находящиеся на почве нефтяные углеводороды подвержены деградации, на хроматограммах это проявляется.

На хроматограммах исходных образцов смолистой фракции нефти из скважины (рис. 3, а) идентифицируются парафиновые углеводороды состава C_9 – C_{32} ,

Таблица 2. Средние значения радиационно-химических выходов газов (молек/100 эВ)

	H_2	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	ΣC_3	ΣC_4	ΣC_5
Масляная фракция из скважины	0.57	0.06	0.10	0.08	0.05	0.02	0.016
Масляная фракция из почвы	0.41	0.043	0.073	0.018	0.031	0.012	0.005
Смолистая фракция из скважины	0.44	0.06	0.08	0.05	0.04	0.022	0.022
Смолистая фракция из почвы	0.15	0.02	0.03	0.011	0.014	0.013	0.02

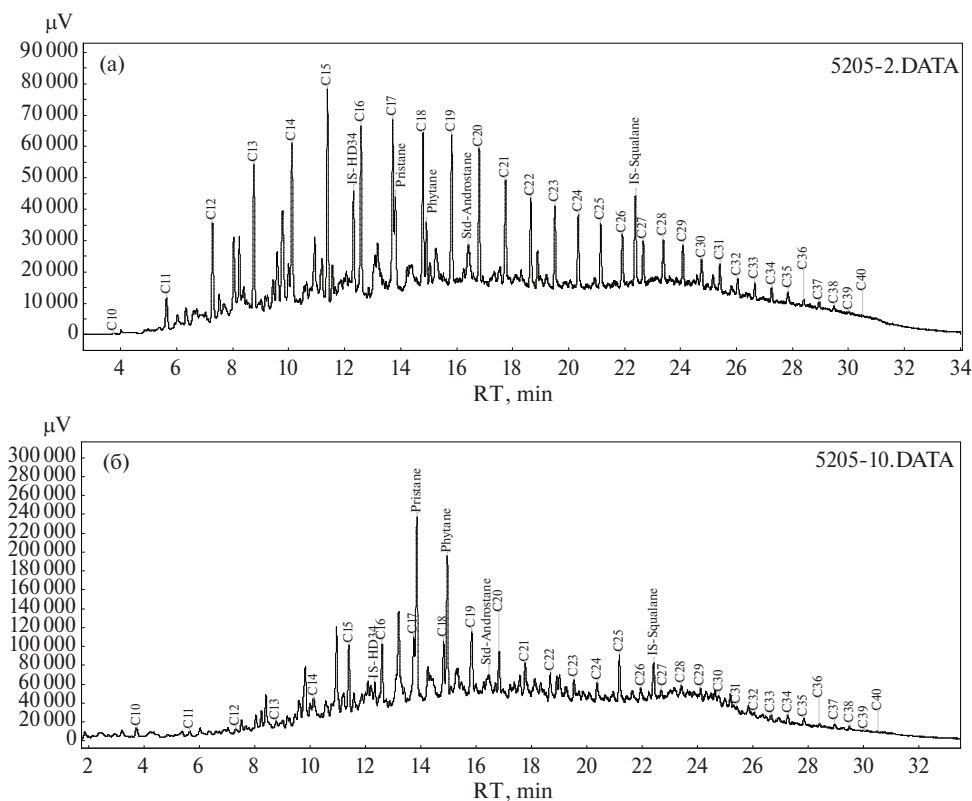


Рис. 3. Хроматограммы исходных образцов смолистых фракций нефти из скважины (а) и с поверхности почвы (б).

н-алканы C_9 – C_{20} , тяжелые алканы C_{21} – C_{32} . Общее количество циклоалканов в нефтях несколько меньше концентрации алканов. Циклоалканы представлены в основном моно- и бициклическими соединениями. После нахождения нефти в почве (рис. 3, б) наблюдается повышение содержания и легких (C_9 – C_{20}), и тяжелых (C_{21} – C_{32}) алканов. Это связано с особенностями строения смолистых соединений. Состав масляных фракций нефти значительно отличается от состава смолистых фракций [12]. Смолы построены из полициклических блоков, полинафтоароматических и полициклических систем. В составе масляных фракций нефти не имеется значительного количества конденсированных ароматических колец, как это наблюдается в составе смолистых фракций, в основном они состоят из парафинов нормального строения, а циклопарафины, в основном, являются моноциклическими. При деградации нефти в смолистых фракциях происходит перегруппировка групп соединений в ее составе, в основном поликонденсация ароматических колец и утяжеление алканов.

На хроматограммах (рис. 4) показано влияние γ -излучения на структурно-групповой состав смолистых фракций деградированной в почве нефти.

Особенность строения смолистых фракций дает о себе знать и при воздействии излучения на них. При сравнении с облученными образцами смолистых фракций из скважины в составе облученных образцов деградированной нефти происходит

сильное уменьшение концентраций и легких, и тяжелых углеводородов. Это связано с процессами поликонденсации, происходящими при действии излучения на деградированные нефти.

Воздействие гамма-облучения на структурно-групповой состав свежей и деградированной нефти изучено также ИК-спектроскопическим анализом [13].

ИК-спектры исходных и облученных образцов смолистой фракции нефти, взятых из почвы, приведены на рис. 5. Результаты ИК спектроскопии образцов свидетельствуют об изменении структурно-группового состава деградированной нефти под воздействием облучения.

Интенсивные полосы поглощения на ИК-спектрах облученных образцов смолистой фракции нефти, взятой из почвы, в сравнении с исходными образцами, следующие: 2921 , 2852 см^{-1} — характеризуют валентные колебания $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$ групп в алканах; 2975 , 2992 см^{-1} — валентные колебания связей $\text{C}-\text{H}$ в циклических алканах; 1463 , 1376 см^{-1} — деформационные колебания $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$ групп разветвленных парафиновых цепей; область длин волн 933 – 661 см^{-1} — внеплоскостные деформационные колебания бензольного кольца моно- и полиядерных ароматических структур. В облученных образцах наблюдается сильное накопление конденсированных ароматических колец в интервале длин волн 600 – 1000 см^{-1} — в 3–4 раза по сравнению с исходными образцами из почвы. Также наблюдается увеличение полос поглощения, соответствующих

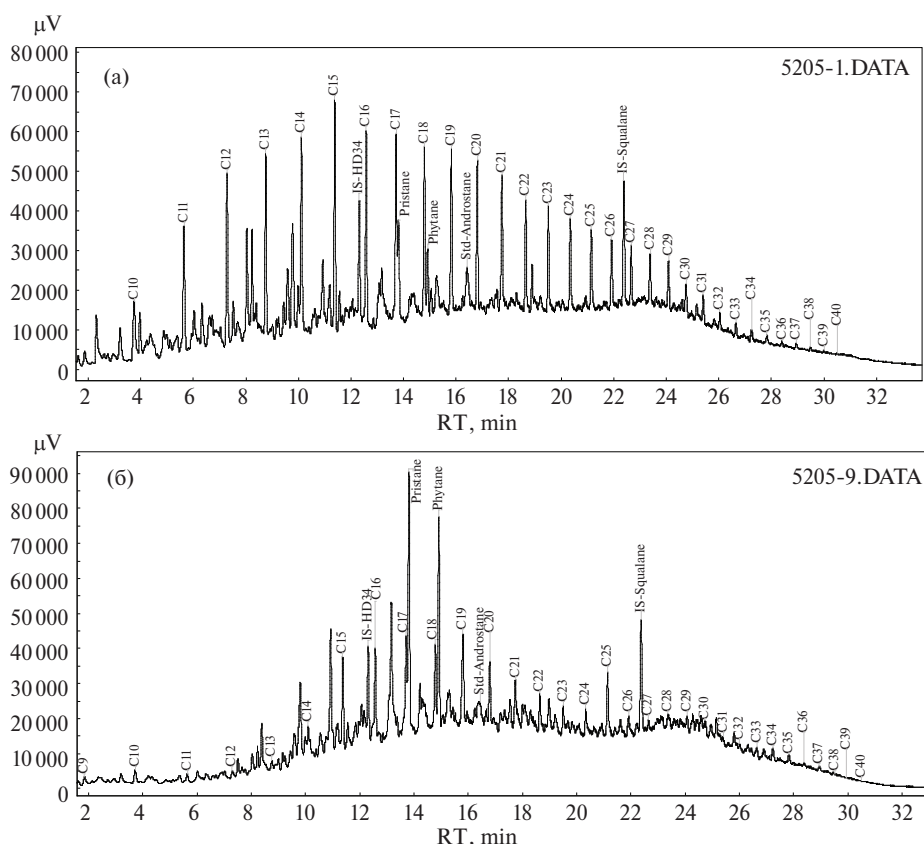


Рис. 4. Хроматограммы облученных смолистых фракций нефти из скважины (а) и с поверхности почвы (б), $D = 92$ кГр.

деформационным колебаниям $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$ групп в диапазоне 1461 и 1377 см^{-1} . Появляющаяся полоса поглощения 1715 см^{-1} относится к валентным колебаниям групп $\text{C}=\text{O}$, при 1300 см^{-1} — к деформационным колебаниям связей $\text{C}-\text{H}$ в алкенах $\text{HRC}=\text{CH}_2$. Отчетливо наблюдается появление интенсивной полосы поглощения при длине волны 1885 см^{-1} . Необходимо отметить, что в интервале $2000-1660\text{ см}^{-1}$ наличие групп, поглощающих или дающих обертоны, затрудняет интерпретацию; кроме того, на эти области оказывают влияние сильные электронодонорные группы, например нитрогруппа. В этом случае интерпретация становится менее точной. В этой области определяются колебания $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, позволяющие идентифицировать наличие непредельных и карбонилсодержащих соединений (альдегиды, кетоны и кислоты). Здесь данная полоса поглощения свидетельствует, вероятно, об увеличении степени окисляемости нефтепродуктов микроорганизмами почвы (содержание $\text{C}=\text{O}$ -структуры, соответствующей валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ группы ароматических кетосоединений) [14].

Полученные ИК-спектры облученных образцов указывают на значительные изменения химического состава деградированной в почве нефти при ее облучении. Наблюдается увеличение интенсивности и появление новых полос в области полициклических систем ($633-933\text{ см}^{-1}$). Кроме полос от двухъядерных соединений (нафталин, аценафтен), имеющих сильное поглощение при $725, 785\text{ см}^{-1}$, отмечаются

полосы, которые относятся к колебаниям групп с тремя (879 см^{-1}), а также с пятью и шестью конденсированными ядрами при $879-848\text{ см}^{-1}$. Интенсивность полос алифатических групп $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$ ($2821, 2852, 1463, 1376\text{ см}^{-1}$) после облучения образцов увеличивается. Это, вероятно, связано с тем, что алкильные радикалы, образующиеся в результате радиационных процессов, вступают в различные взаимодействия с образованием алифатических продуктов.

Ввиду многокомпонентности состава нефтяных систем ИК-спектр нефти представляет собой сложную картину перекрывания и наложения полос поглощения с искажением их формы и интенсивности. Поэтому часто прямая идентификация и тем более количественное определение функциональных групп по интенсивностям поглощения в ИК-спектрах оказываются невозможны и используются косвенные методики идентификации и определения содержания структурных фрагментов углеводородных и неуглеводородных соединений нефтей и нефтепродуктов [15].

Использование методов хроматографии и инфракрасной спектроскопии позволяет проанализировать особенности изменения химического состава загрязняющей почвы нефти под влиянием различных компонентов и предположить переход ее в более глубокую стадию деградации. Полученные данные свидетельствуют о том, что деградационные процессы способствуют ароматизации и депарафинизации компонентов деградированной

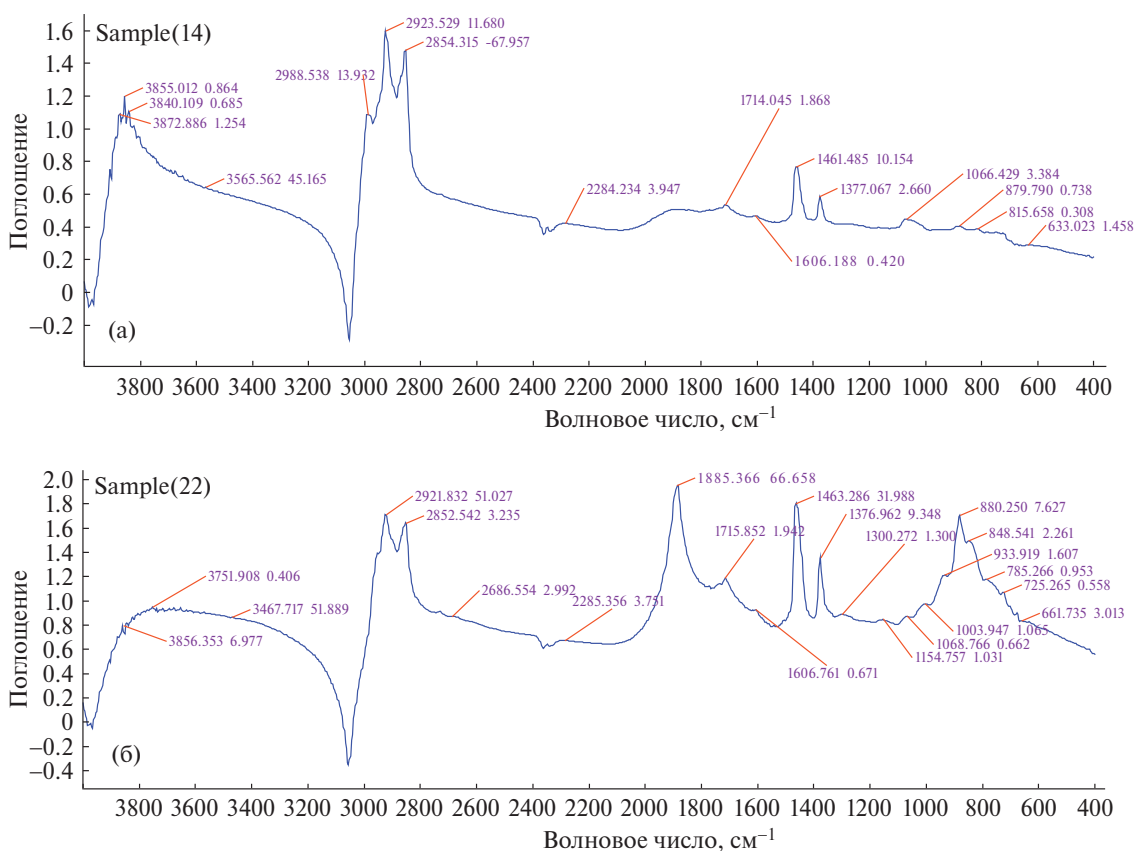


Рис. 5. ИК-спектры смолистых фракций нефти с поверхности почвы — исходных (а) и облученных образцов (б), D = 110 кГр.

нефти [16]. Изменения претерпевает в основном смолистая фракция нефти, что связано с низким содержанием функциональных групп и более высоким содержанием в составе смолистой фракции конденсированных ароматических соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты выполненных исследований показывают, что при длительном нахождении нефти на поверхности почвы, а также при воздействии излучения изменяется ее структурно-групповой состав. Деградированные нефти представляют собой сложную многофазную гетерогенную среду. Содержащиеся в нефти сложные соединения подвергаются различным процессам — окислению, поликонденсации, деструкции. Изучение структурно-группового состава нефти, деградированной на почве, позволяет предложить и обосновать применение рациональных методов очистки земель от нефтепродуктов. В настоящее время разработан ряд методов ликвидации нефтяных загрязнений почвы, включающий механические, термические, физико-химические, биологические методы [17, 18]. Из физико-химических методов интересными являются очистка ультразвуком и электрохимическая обработка почвы. Каждый способ имеет свои особенности, в зависимости от которых определяется уместность применения того или иного

способа в конкретном случае. Прежде чем переходить к рассмотрению существующих методов ликвидации нефтяного загрязнения, необходимо остановиться на процессах преобразования попавших в почву нефтепродуктов. Трансформация углеводородной составляющей нефтяного загрязнения в комплекс устойчивых битуминозных гетероатомных соединений, в том числе высокого класса опасности (полиароматические оксифенолы, хлорпарафины, фталаты), требует их учета при контроле допустимого остаточного содержания нефти в почвах и почвенных вытяжках после проведения рекультивационных работ [19].

Ранее нами рассмотрены вопросы трансформации полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в деградированной нефти при воздействии гамма-излучения [20]. В связи с тем, что полициклические соединения являются наиболее токсичными с экологической точки зрения, представляется интересным изучение их изменений в ходе процессов дегградации нефти в окружающей среде. Полученные нами данные указали на уменьшение ПАУ в процессах дегградации нефти в почве при воздействии излучения, что является довольно важным в вопросах очистки почвы. Применяемые в настоящее время методы очистки почвы часто не обеспечивают полноценную очистку и не удовлетворяют современным экологическим требованиям. В связи с этим применение передовых технологий очистки почвы от нефти является очень важным [21]. Достаточно перспективным и одним из

экологически современных методов может являться радиационный, который изучается во многих странах пока экспериментально. Он основан на снижении концентрации нефтяных загрязнений на воде и в почве под действием ионизирующего излучения. Облучение почвы является эффективной технологией быстрого снижения общего содержания нефтяных углеводородов в почвах, подвергшихся воздействию сырой нефти [22]. В данной работе предлагается модельное применение излучения как в методах очистки почвы, так и для определения радиационной стойкости деградированных нефтей. В любом случае исследование изменений нефти, деградированной в почве под влиянием природных факторов, а также знание изменения состава нефтяных загрязнений под воздействием излучения являются одним из условий для выбора методов очистки почвы от деградированной в окружающей среде нефти и для извлечения дополнительных ресурсов нефти из нефтезагрязненных почвенных поверхностей.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета организаций. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной статьи заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Двадненко М.В., Маджигатов Р.В., Ракитянский Н.А. // Междунар. журн. эксперим. образования. 2017. № 3. Ч. 1. С. 89–90.
2. Гаджиева С.Р., Велиева З.Т., Алиева Т.И., Мамедов Р.Я. // Молодой ученый. 2016. № 23 (127). С. 173–177.
3. Бачурин Б.А. // Антропогенная трансформация природной среды. 2019. № 5. С. 8–14.
4. Скворцов А.П. // Политехн. молодежный журн. 2020. № 2. С. 1–9.
5. Исмаилов Н.М., Наджафова С.И., Гасымова А. // Аридные экосистемы. 2015. Т. 21. № 3 (64). С. 92–100.
6. Селивановская С.Ю., Гумерова Р.Х., Бадрутдинов О.Р., Галицкая П.Ю. // Вестн. Рос. ун-та дружбы народов. 2011. № 4. С. 85–93.
7. Мусаев Р.А., Карим Д.Т. // World Sci. 2018. Vol. 2. N 8 (36). P. 63–68.
8. Алиева А.Р. // Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений. 2016. № 1. С. 52–57.
9. Кошелов В.Н., Гордадзе Г.Н., Рябов В.Д., Чернова О.Б. // Химия и технология топлив и масел. 2005. № 2. С. 20–21.
10. Петрова Л.М. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. С. 262–266.
11. Мирзаев С.С., Ходжиева Р.Б. // Молодой ученый. 2015. № 4 (84). С. 224–227.
12. Guliyeva N.G., Mustafayev I.I., Mamedova S.M., Aliyeva S.F. // J. Chem. Chem. Eng. 2015. Vol. 9. P. 357–362.
13. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 2012. 54 с.
14. Беллами Л.Д. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 590 с.
15. Иванова Л.В., Сафиева Р.З., Кошелев В.Н. // Вестн. Башкирск. гос. ун-та. 2008. Т. 13. № 4. С. 869–874.
16. Геннадиев А.Н., Пиковский Ю.И., Цибарт А.С., Смирнова М.А. // Почвоведение. 2015. № 10. С. 1195–1209.
17. Цомбуева Б.В., Горяшкеева З.В., Щербакова Л.Ф. // Вестник ВолГУ. Сер. 11: Естеств. науки. 2017. Т. 7. № 2. С. 19–25.
18. Ержан О. // Матер. междунар. научно-теоретической конф. «Сейфуллинские чтения — 16: Молодежная наука новой формации — будущее Казахстана». 2020. Т. I. Ч. 3. С. 211–215.
19. Иванова Л.В., Кошелев В.Н., Васечкин А.А., Примерова О.В. // 2012. Т. 29. № 3. С. 120–124.
20. Guliyeva N.G., Mustafayev I.I., Ibadov N.A., Hacıyev Sh.H. // Mod. Environ. Sci. Eng. 2016. Vol. 1. N 11. P. 747–751.
21. Тишин А.С., Тишина Ю.Р. // Междунар. научно-исслед. журн. 2021. № 10 (112). С. 106–111.
22. Lassalle J., Briggs K.W., Thompson T.N., Strzelec A., Hoelen T.P., Kong D., Bireta P., Sabadell G. P., Staack D. // J. Hazard. Materials Adv. 2023. Vol. 11. P. 1–10.

INFLUENCE OF SOIL DEGRADATION ON RADIATION-CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF OIL

N. G. Guliyeva*, I. I. Mustafayev, S. F. Aliyeva-Chichek, and F. A. Chichek

*Institute of Radiation Problems, Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan,
B. Vahabzade, 9, Baku, AZ1143 Azerbaijan*

*e-mail: nigarguliyeva64@mail.ru

Received September 25, 2023; revised December 25, 2023; accepted December 29, 2023

Abstract—Protecting soil from pollution by oil and petroleum products is an important environmental task. Sources of oil contamination of soil are not only oil fields, but also industrial facilities that directly or indirectly use petroleum products. Of interest are studies aimed at studying the processes of changes in oil during its degradation in the soil. When oil degrades, polycondensation processes occur on the soil surface, which leads to structural changes in the oil. We compared the composition and properties of oil after production and long-term presence on the soil surface. An analysis of oil-contaminated soils was carried out at a distance of 0–5 and 0–10 m from the source of pollution and from a depth of 0–15 cm. Oils degraded in the soil are also susceptible to the effects of natural radionuclide background. In this regard, the work investigated the impact of gamma radiation on oil degraded in the soil of the Surakhani oil field of Azerbaijan. Oil samples were taken from a well and from oil-contaminated soil and separated into three components: oils, resins, and asphaltenes. The results of mass spectrometric and IR spectrometric studies of the indicated fractions of crude and degraded oil samples are presented, and the patterns of formation of gaseous products during their radiolysis are established.

Keywords: oil, degradation, oil pollution, environment, radiation-chemical transformations

УДК 621.436

ВЛИЯНИЕ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ НА СОСТАВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОЛЕФИНОВ: ПОСТРАДАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ

© 2024 г. Н. Г. Гулиева, Л. Ю. Джаббарова*, И. И. Мустафаев, С. Ф. Алиева-Чичек

Институт радиационных проблем НАН Азербайджанской Республики, AZ 1143, Баку, ул. Ф. Агаева, д. 9

*e-mail: clala@mail.ru

Получена 28.09.2023, после доработки 26.12.2023, принята к публикации 29.12.2023

Изучено воздействие гамма-излучения на олефины в статических условиях при поглощенной дозе 65 кГр и при мощности дозы $P = 0.076$ Гр/с. Установлено влияние облучения на физико-химические характеристики и структурно-групповой состав образующихся олефинов. Исследованы пострadiaционные эффекты непосредственно после облучения и спустя 1, 2, 4 и 7 месяцев. При облучении топлив происходит полимеризация ненасыщенных углеводородов. После прекращения облучения идет процесс постполимеризации. Химическая нестабильность олефинов в топливах приводит к образованию нагара в системе двигателя, в баках и на клапанах. Измерены ИК-спектры, йодные числа, плотность и кинематическая вязкость облученных образцов.

Ключевые слова: олефин, пострadiaция, радиолиз, плотность, вязкость, йодное число

DOI: 10.31857/S0033831124010121

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее распространенными органическими жидкостями, используемыми в ядерной энергетике и радиохимической промышленности, являются углеводороды. В условиях работы атомных реакторов, ускорителей электронов, установок с радионуклидами, в условиях космического пространства органические материалы, полимеры, смазки, топлива и теплоносители подвергаются облучению. При действии ионизирующего излучения на органические вещества происходят сложные радиационно-химические превращения. Поэтому кроме известных физических и химических характеристик органических топлив и смазок необходимо учитывать их способность работать в условиях облучения, т.е. их радиационную стойкость. В органических топливах содержание олефинов достигает 25 об%. Они имеют малую химическую стабильность, особенно диолефины с сопряженными двойными связями. Ранее было исследовано радиационно-химическое воздействие на смеси углеводородов и жидких органических топлив [1–5]. Изучено также действие ионизирующего излучения на системы в жидком состоянии [6–13]. Процессы постполимеризации могут вызвать серьезные проблемы в дизельных генераторах и в двигателях самолетов, используемых в под воздействием ионизирующего излучения. Из теории процесса радиационной полимеризации известно, что скорость и направление процесса зависят от концентрации олефина в облучаемой системе,

температуры окружающей среды, дозы облучения и мощности дозы [14–16]. Радиационное разложение олефинов исследовано недостаточно. На сегодняшний день отсутствуют систематические данные по радиационной стойкости органических топлив и смесей углеводородов, в особенности радиолитических превращений углеводородов. Эти знания необходимы для разработки радиационно-химических синтезов новых органических соединений и методов модификации некоторых полимерных материалов, отыскания путей защиты различных смазочных материалов и топлив от радиационного разложения. Целью работы является изучение воздействия облучения на ненасыщенные углеводороды, оценка кинетических показателей протекающих процессов при различных поглощенных дозах, исследование пострadiaционных эффектов олефинов в течение времени до 7 месяцев после гамма-облучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модельные смеси н-гексан–н-гексен (80/20%) в объеме по 2.5 мл, помещенные в ампулы и запаянные в вакууме, облучали на гамма-источнике типа ^{60}Co МРХ-γ при мощности дозы $P = 0.076$ Гр/с в интервалах поглощенных доз 27–78 кГр. Определяли вязкость, плотность и йодные числа углеводородной смеси при различных поглощенных дозах сразу после облучения и через 1, 2 и 7 месяцев после облучения для изучения пострadiaционных изменений. При изучении действия облучения на органические материалы условно

можно выделить два периода — сразу после облучения и последующий пострadiaционный период. Действие радиации проявляется в структуре органических жидкостей, изменении йодных чисел, кинематической вязкости и плотности. Для более детального изучения пострadiaционных процессов разложения олефинов на примере *n*-децена непосредственно изучались эффекты воздействия гамма-облучения. Воздействие гамма-облучения на структурно-групповой состав децена изучено ИК-спектрометрическим анализом, а также измерением йодных чисел, плотности и кинематической вязкости облученных образцов. Плотность определяли пикнометрами по ГОСТ 3900-85, вязкость — по ГОСТ 33-66 вискозиметрами типа ВПЖ-2, соответствующими ГОСТу 10028-81. Йодные числа определяли на спектрометре Bruker MPA. ИК-спектры поглощения исследованных образцов регистрировали на спектрометре Varian 640-IR (Varian, США) в диапазоне волновых чисел 4000–400 см^{-1} . Образцы снимали в виде пленок толщиной $d = 1$ мкм. Отнесение полос полученных спектров проводили, как описано в монографии [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследуемые нами соединения подвергаются воздействию ионизирующей радиации, при котором меняются их физико-химические свойства. Изменения свойств соединений при воздействии радиации принято называть радиационными эффектами. Радиационные эффекты условно делятся на два класса: обратимые радиационные и необратимые эффекты. Необратимые, или пострadiaционные, эффекты заключаются в изменении свойств соединений при прекращении облучения в течение длительного времени после прекращения облучения [18]. Пострadiaционные эффекты, регистрируемые при исследованиях, — проявления последствий облучения объектов ионизирующим излучением. Характер и выраженность пострadiaционных эффектов зависят от дозы, мощности и вида облучения. На рис. 1, 2 показаны данные по влиянию гамма-облучения на плотность, кинематическую вязкость и йодные числа гексан-гексеновой смеси (80/20%) при концентрации гексена 20% сразу после облучения, через 1, 2 и 7 месяцев после облучения для определения пострadiaционных эффектов.

Из рис. 1, 2 видно, что с увеличением дозы облучения плотность и вязкость углеводородной смеси увеличиваются, а йодные числа уменьшаются. В смесях, богатых олефином (20%), при гамма-радиолизе образование олефина и полимеризация протекают одновременно. Облучение смесей с содержанием алкенов сопровождается полимеризацией, протекающей по цепному механизму. После прекращения облучения полимеризация продолжается, имеет место процесс постполимеризации. Пост-эффект (постполимеризация) — нестационарное протекание реакции от момента прекращения инициирования до ее практически полной остановки (обрыва кинетической цепи). Изучение кинетики постполимеризационных

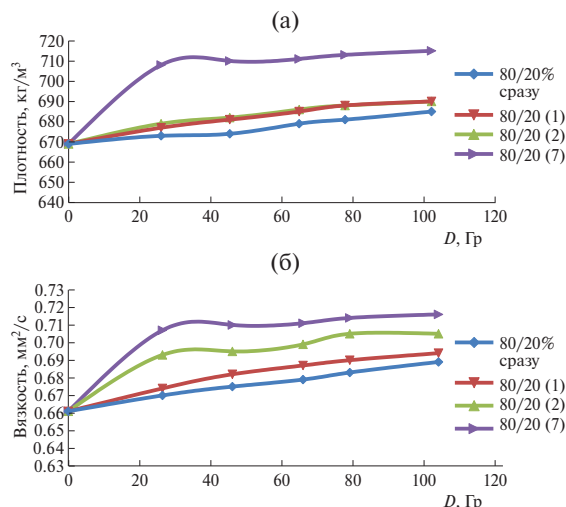


Рис. 1. Влияние гамма-облучения на плотность (а) и вязкость (б) гексан-гексеновой смеси при концентрации *n*-олефина (20%) сразу и через 1, 2 и 7 месяцев после облучения.

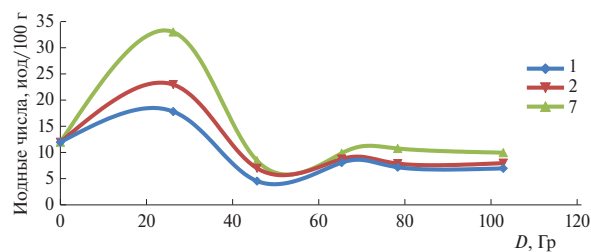


Рис. 2. Влияние гамма-облучения на йодные числа 100%-ного *n*-гексена через 1, 2 и 7 месяцев спустя после гамма-облучения.

эффектов сразу после облучения и спустя некоторое время после облучения показывает, что скорость процесса и его доля в общей полимеризации зависят от продолжительности облучения, начальной плотности смеси и дозы. Постполимеризационные эффекты рассчитывают как процентное отношение приращения той или иной характеристики к исходной величине.

Скорость полимеризации при радиолизе смесей *n*-гексан–*n*-гексен зависит от концентрации олефина в системе и поглощенной дозы. При дозах >45 кГр полимеризация становится доминирующим процессом в системах, содержащих >20% олефинов. На рис. 3, 4 представлены зависимости послерадиационного эффекта (PRE, %) для смеси (*n*-гексан–*n*-гексен) при концентрации *n*-алкена (20%) от времени облучения (месяцы) и от поглощенной дозы до 7 месяцев спустя после облучения.

По мере увеличения концентрации олефинов в системе вязкость увеличивается быстрее, что можно объяснить процессом полимеризации. Различную степень дозовой зависимости можно объяснить характером межмолекулярных взаимодействий,

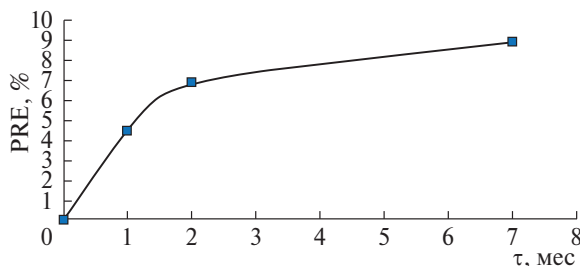


Рис. 3. Зависимость послерадиационного эффекта (PRE, %) вязкости смеси н-гексан-н-гексен (80/20%) от времени после облучения. $D = 80$ кГр.

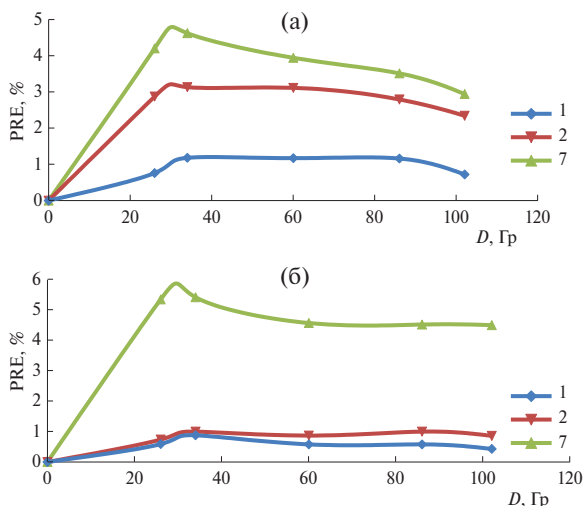


Рис. 4. Дозовая зависимость пострadiaционного эффекта вязкости (а) и плотности (б) смеси гексан-гексен (80/20%) сразу после гамма-облучения, через 1, 2 и 7 месяцев после гамма-облучения

определяющих вязкость. В результате рекомбинации радикалов и ионов образуются продукты сжатия на границах димеров. Под влиянием радиации быстро рвутся двойные и тройные связи. При облучении алкенов снижается выход их газообразных продуктов, но увеличивается общий выход полимеров. Скорость полимеризации при радиоллизе олефин-парафиновой смеси зависит от концентрации олефина в системе и поглощенной дозы.

Окисление топлив представляет собой сложный, многостадийный свободно-радикальный процесс. Для более детального изучения изменений физических характеристик углеводородной смеси, связанных с процессом радиационно-стимулированной полимеризации, мы исследовали изменения двойных связей на примере чистого олефина. Низкую химическую стабильность имеют олефины, особенно диолефины с сопряженными двойными связями. Энергия активации полимеризации ниже энергии активации деструкции. Высокомолекулярные изоолефины являются продуктами уплотнения низших алкенов, поэтому скорость реакции уплотнения выше [18].

Послерадиационные процессы при облучении олефинов изучены на примере дещена. Изменения

в структуре дещена наблюдаются в физико-химических свойствах — плотности, вязкости и йодных числах, что представлено на рис. 5.

На рис. 6 приводятся ИК-спектры образцов дещена до облучения, непосредственно после облучения и спустя 4 месяца после облучения.

На ИК-спектрах образцов дещена до облучения наблюдаются полосы поглощения (см^{-1}): 2958, 2927, 2856 (валентные колебания метильных $-\text{CH}_3$ и метиленовых $-\text{CH}_2-$ групп), 3077 (валентные колебания связей $\text{HRC}=\text{CH}_2$ в алкенах), 1640 (валентные колебания несопряженных связей двойных $\text{C}=\text{C}$ в алкенах), 909, 998 (неплоские деформационные колебания связей $\text{HRC}=\text{CH}_2$ алкенах). Полосы поглощения при 1465, 1378 и 725 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям метиленовых CH_2 групп в парафиновых углеводородах. Полосы поглощения в низкочастотной области при $750\text{--}720 \text{ см}^{-1}$ характерны для длинных цепей типа $(\text{CH}_2)_n$, где $n > 4$. В данном случае имеется полоса поглощения при 725 см^{-1} , относящаяся к маятниковым колебаниям CH_2 групп цепей ненасыщенных углеводородов. Сравнение ИК-спектров показывает, что после облучения происходят существенные изменения, причем изменения в структурно-групповом составе дещена зависят от времени пострadiaционных эффектов. На ИК-спектрах образцов дещена, снятых сразу после облучения, по сравнению с необлученными образцами значительно повысилась (в 3 раза) полоса при 1640 см^{-1} (валентные колебания кратной связи группы $\text{C}=\text{C}$). Полосы поглощения при $2958\text{--}2854 \text{ см}^{-1}$ (валентные колебания метильных $-\text{CH}_3$ и метиленовых $-\text{CH}_2-$ групп) уменьшились;

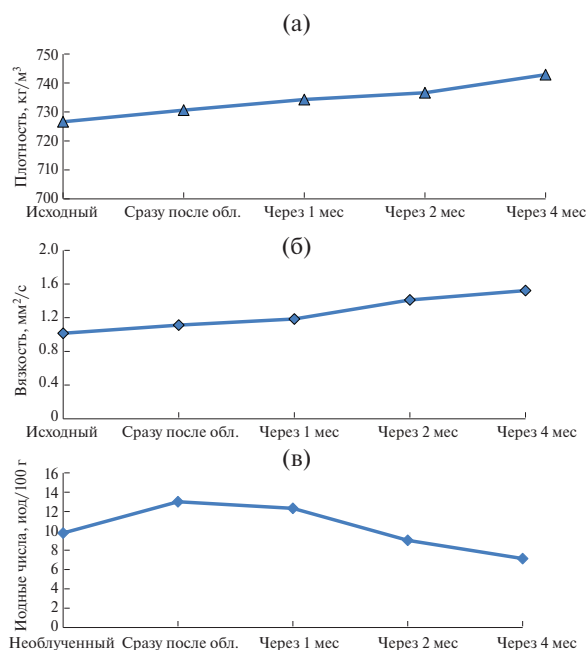


Рис. 5. Влияние гамма-облучения на плотность (а), вязкость (б) и йодные числа (в) дещена сразу после облучения, через 1, 2 и 4 месяца после облучения.

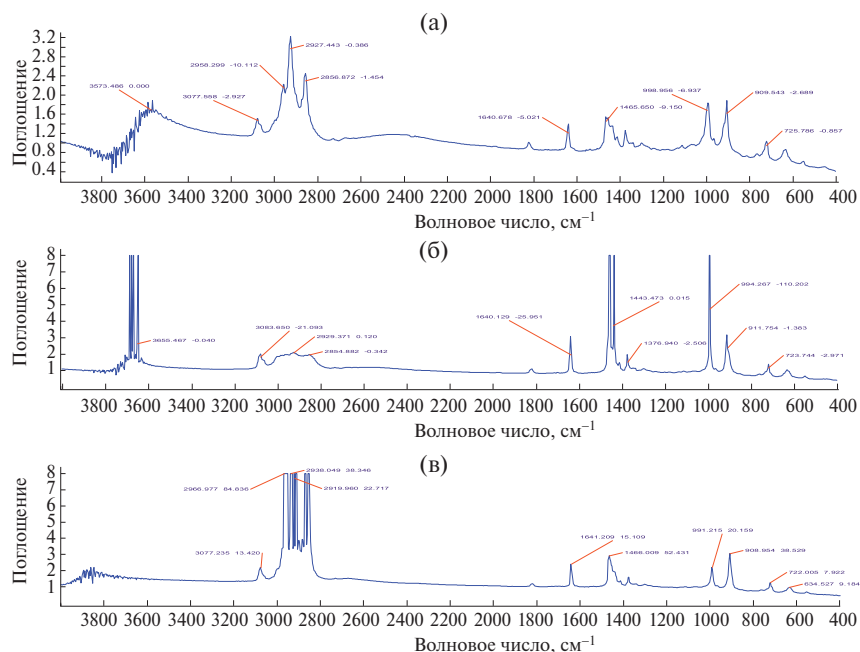


Рис. 6. ИК-спектры образца децена при поглощенной дозе $D = 64.8$ кГр: а — до облучения, б — сразу после облучения, в — через 4 месяца после облучения.

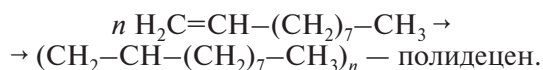
значительно повысились полосы поглощения при $998\text{--}909\text{ см}^{-1}$, отвечающие за неплоские деформационные колебания связей $\text{HRC}=\text{CH}_2$ алкенах; увеличилась полоса при 3083 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям связей $\text{HRC}=\text{CH}_2$ в алкенах (это относится к группе полос при $3095\text{--}3010\text{ см}^{-1}$). По ИК-спектрам образцов децена сразу после облучения наблюдается возрастание количества двойных связей. В ИК-спектрах образцов децена через 4 месяца после облучения значительно уменьшаются полосы при 991 и 908 см^{-1} (неплоские деформационные колебания связей $\text{HRC}=\text{CH}_2$ алкенах). Также уменьшается полоса поглощения при 722 см^{-1} , относящаяся к маятниковым колебаниям CH_2 групп цепей ненасыщенных углеводородов.

ИК-спектры облученных образцов децена, измеренные через различное время после облучения, показали, что в структуре децена происходят значительные изменения. Двойная связь состоит из σ -связи и π -связи. π -Связь менее прочная, чем σ -связь, она легко рвется. Именно поэтому большинство реакций, характерных для алкенов, протекает с разрывом двойной связи и присоединением. Наиболее характерные реакции алкенов объясняются высокой реакционной способностью двойной связи в реакциях присоединения. Присоединение атомов водорода и алкильных радикалов представляет собой важный процесс в фотохимических, радиационно-химических и термических превращениях. Эти процессы протекают сравнительно быстро даже при комнатной температуре, что объясняет применение ненасыщенных углеводородов в качестве акцепторов радикалов. Радикалы предпочтительно

присоединяются к атому углерода на конце молекулы, а не в середине [15].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

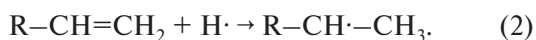
В ИК-спектрах, измеренных сразу после облучения, наблюдается возрастание интенсивности полос двойных связей, что указывает на процессы, приводящие к деструкции молекул децена и формированию отдельных винильных групп с увеличением двойных связей. Дальнейшие процессы происходили через 1 месяц спустя после облучения. Значительное уменьшение двойных связей указывает на возможное образование полимерных молекул полидецена:



На ИК-спектрах децена через 4 месяца после облучения наблюдается уменьшение двойных связей. Для олефинов с двойными связями, расположенными на концевых группах, затраты энергии на полимеризацию намного меньше, чем для олефинов с двойными связями в центре молекулы. По мере увеличения ненасыщенности энергия, требуемая на разрыв новой двойной связи, уменьшается. При действии ионизирующих излучений на низкомолекулярные олефины с концевыми двойными связями основными продуктами радиолиза являются соответствующие полимеры и газообразные продукты, состоящие главным образом из водорода. Процесс полимеризации сопровождается распадом винильной связи ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) и образованием транс-виниленовой ($\text{RCH}=\text{CHR}$) ненасыщенности. Такой эффект можно объяснить тем, что положительный

заряд в ионизированной молекуле олефина мигрирует по цепи и локализуется по месту двойной связи. Образующийся винильный ион взаимодействует с нейтральной двойной связью, инициируя реакцию полимеризации. Механизм дегидрирования алкенов при гамма-облучении отличается от механизма в случае алканов, так как π -связь является эффективным акцептором атомов водорода и селективным акцептором энергии. При радиолизе алкенов процессы нейтрализации, приводящие к образованию водорода, сопровождаются быстрыми ионно-молекулярными реакциями, благодаря чему снижается вероятность разрыва связи C–H. Наиболее характерные реакции алкенов объясняются высокой реакционной способностью двойной связи в реакциях присоединения. При облучении чистых алкенов выделяется молекулярный водород. При этом все тепловые атомы водорода захватываются двойными связями. Термодинамическая стабильность алкильных радикалов уменьшается в последовательности: третичный $\geq$ вторичный $\geq$ первичный. Распределение заряда в молекуле алкена имеет второстепенное значение. При комнатной температуре цис–транс-изомеризации не происходит, но эти процессы протекают со значительной скоростью при распаде электронно-возбужденных молекул алкенов при гамма-облучении. Этот процесс объясняется возможностью свободного вращения молекулы вокруг одинарной связи, он образуется при разрыве связи C=C под действием облучения [15].

Основными реакциями при радиолизе непредельных соединений являются диссоциация первично возбужденных молекул с отщеплением атома H и дальнейшее его присоединение по кратной связи [15]:



Вследствие реакции (2) при облучении алкенов выходы H_2 оказываются существенно меньше, чем в случае соответствующих алканов (в 5 раз). Возникающие в реакции (1) радикалы с двойной связью (аллильные радикалы) малореакционноспособны. Основным каналом их гибели является рекомбинация. Алкильные радикалы, образующиеся в реакции (2), вступают в различные взаимодействия с образованием продуктов как более высокой, так и более низкой молекулярной массы. Облучение децена сопровождается пострadiaционными процессами, протекающими по цепному механизму. На ИК-спектрах децена через 4 месяца облучения наблюдается уменьшение двойных связей, связанное с образованием полимера. Таким образом, облучение децена сопровождается пострadiaционными процессами полимеризации, протекающими по цепному механизму. Увеличивается общий выход продуктов радиолиза, в которых преобладают полимеры.

ВЫВОДЫ

Результаты исследований пострadiaционных эффектов при облучении модельной алкан-олефиновой смеси и чистого олефина указывают на протекание деструктивных и полимеризационных процессов в топливах. Возрастание физико-химических характеристик смеси углеводородов в пострadiaционный период зависит от концентрации олефина в смеси. Изменения в структурно-групповом составе облученного олефина в пострadiaционный период приводят к протеканию полимеризационных процессов, которые зависят от времени после облучения. Увеличивается общий выход продуктов радиолиза, в которых преобладают полимеры.

Таким образом, при создании углеводородного состава топлива необходимо учитывать протекающие в углеводородной смеси послерадиоационные процессы, приводящие к изменению радиационной стойкости топлива.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета организаций. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной статьи заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джаббарова Л.Ю., Мустафаев И.И., Мирзаева А.С., Ибадов Н.Я. // Радиохимия. 2023. Т. 65. № 4. С. 363–371.
2. Jabbarova L.Y., Mustafayev I.I., Akperov R.Y., Mirzayeva A.S. // J. Radiat. Res. 2022. Vol. 9. № 1. P. 58–63.
3. Jabbarova L.Y., Mustafayev I.I. // High Energy Chem. 2021. Vol. 55. P. 37.
4. Джаббарова Л.Ю., Мустафаев И.И., Ибадов Н.А. // ЖПС. 2022. Т. 89. № 3. С. 315–322.
5. Jabbarova L.Y., Mustafayev I.I. // Int. Scientific Forum Nuclear Science and Technologies. Almaty: Inst. Nuclear Physics, Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan. 2022. № 2(2). P. 286–287.
6. Ismailova M.K. // J. Radiat. Res. 2017. Vol. 4. N 2. P. 66–72.
7. Шаймухаметова И.Ф., Богданова С.А., Алаяров С.Р., Демидов С.В. // ХВЭ. 2021. Т. 55. № 5. С. 380–388.
8. Ибадов Н.А., Сулейманов Б.А., Гурбанов М.А., Абдуллаев Э.Т., Аббасова Д.Р. // Int. Sci. J. Altern. Energy Ecol. 2009. N 5 (73). P. 22.
9. Гулиева Н.Г., Мамедова С.Г., Алиева-Чичек С.Ф. // Исследовательский центр «Endless Light in Science». 2022. С. 161–167.
10. Ismailova M.K. // Advances in Science and Technology. Moscow: Actualnost RF, Moscow, 2019. Issue 15. P. 23–24.
11. Савиных Ю.В., Орловский В.М., Лоскутова Л.В. // Известия вузов. Физика. 2015. Т. 58. № 9/3. С. 131–134.
12. Kulieva U.A., Kurbanov M.A. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. Vol. 14. № 1. P. 111–116.
13. Идрисов Т.С., Курбанов М.А., Кулиева У. // Оптика и спектроскопия. 2020. Т. 128. № 12. С. 1969

14. Сараева В.В. Радиолит углеводородов в жидкой фазе. Современное состояние вопроса. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. 256 с.
15. Радиационная химия углеводородов / Под ред. Г. Фельдиака // М.: Энергоатомиздат, 1985. С. 303.
16. Милинчук К., Клишпонт Э.Р., Тупиков В.И. Основы радиационной стойкости органических материалов. М.: Энергоатомиздат, 1994.
17. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений (справочные материалы). М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. С. 54.
18. Эрих В.Н. Химия нефти и газа. Л.: Химия, 1969. С. 280.

INFLUENCE OF GAMMA RADIATION ON THE COMPOSITION AND PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF OLEFINS: POST-RADIATION EFFECTS

N. G. Guliyeva, L. Yu. Jabbarova*, I. I. Mustafayev, and S. F. Aliyeva-Chichek

Institute of Radiation Problems, National Academy of Sciences of Azerbaijan, F. Agaev, 9, Baku, AZ 1143 Azerbaijan
*e-mail: clala@mail.ru

Received September 28, 2023; revised December 26, 2023; accepted December 29, 2023

Abstract—The effect of gamma radiation on olefins was studied under static conditions at an absorbed dose of 65 kGy and at a dose rate of $P = 0.076$ Gy/s. The effect of radiation on the physicochemical characteristics and structural and group composition of the resulting olefins has been established. Post-irradiation effects were studied immediately after irradiation and during 1, 2, 4, and 7 months later. When fuels are irradiated, polymerization of unsaturated hydrocarbons occurs. After cessation of irradiation, the postpolymerization process occurs. The chemical instability of olefins in fuels leads to the formation of carbon deposits in the engine system, tanks, and valves. IR spectra, iodine values, density, and kinematic viscosity of irradiated samples were measured.

Keywords: olefins, post-radiation effects, radiolysis, density, viscosity, iodine value

УДК 546.100.02.3:547.15/17

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ТВЕРДОФАЗНОГО И ЖИДКОФАЗНОГО МЕТОДОВ ПРИ ВВЕДЕНИИ ДЕЙТЕРИЯ В 4-АМИНОБУТАНОВУЮ КИСЛОТУ

© 2024 г. В. П. Шевченко, К. В. Шевченко, Л. А. Андреева, И. Ю. Нагаев*, Н. Ф. Мясоєдов

Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Курчатова, д. 2

*e-mail: nagaev.img@yandex.ru

Получена 06.10.2023, после доработки 13.12.2023, принята к публикации 20.12.2023

Исследована эффективность включения дейтерия в 4-аминобутановую кислоту (ГАВА). При использовании D_2O при $200^\circ C$ в ГАВА включалось в среднем около 0.5 атома дейтерия. При использовании D_2O с трифторуксусной кислотой (1 : 1) при $250^\circ C$ включалось в среднем 1.49 атома дейтерия с выходом 15%. При применении твердофазного метода удавалось вводить в среднем около 3 атомов дейтерия на молекулу ГАВА. При изотопном обмене с D_2O использование палладиево-родиевой смеси, предварительно обработанной газообразным дейтерием, позволяло получать [D]ГАВА, содержание дейтерия в которой достигало 4.5–4.6 атома. Но в обоих случаях выходы [D]ГАВА оказались низкими. Препаративные количества [D]ГАВА получали при использовании дополнительных носителей. Лучший результат получен при нанесении ГАВА на цеолит. При использовании D_2O и 5% $PdO/BaSO_4$ -ГАВА-цеолита, предварительно обработанного газообразным дейтерием, можно получить [D]ГАВА со средним содержанием 1.5–2.0 атомов дейтерия и выходом около 30%.

Ключевые слова: дейтерий, ГАВА, изотопный обмен**DOI:** 10.31857/S0033831124010138

Биологические системы, связанные с ГАВА, влияют на работу клеток Лейдига [1], играют роль при астме [2] и предотвращении развития сахарного диабета [3]. Секреция ГАВА в β -клетках происходит совместно с секрецией инсулина. По-видимому, этим можно объяснить ингибирующее влияние ГАВА на секрецию глюкагона, связанную с повышением концентрации глюкозы в крови [4]. Установлена пептидная регуляция специфических лиганд-рецепторных взаимодействий ГАВА на плазматических мембранах нервных клеток [5, 6].

Проблема, связанная с проникновением экзогенной ГАВА через гематоэнцефалический барьер, не решена до сих пор [7, 8]. Не исключено, что экзогенная ГАВА может стимулировать выработку эндогенной ГАВА [9, 10]. Разобраться в этом вопросе можно, используя [D]ГАВА. Проникает [D]ГАВА в ту или иную живую ткань или экзогенная ГАВА лишь стимулирует выработку эндогенной ГАВА в этой ткани, можно высчитать, выделив ГАВА и определив, содержит ли она дейтерий. Есть работы с использованием [D]ГАВА для изучения жизнедеятельности растений [11].

На достоверность полученных данных влияет количество дейтерия в [D]ГАВА. Необходимо получить [D]ГАВА со средним содержанием дейтерия в молекулах [D]ГАВА более одного атома. К сожалению, подвижность протонов при C–H связях в алифатических карбоновых кислотах — низкая [12, 13]. Поэтому на первой стадии проводят в жестких условиях

введение дейтерия в органические кислоты [14, 15], из которых химическими методами получают аминокислоты. Применению жестких условий при введении изотопов водорода в аминокислосодержащие соединения препятствуют побочные реакции, которые сопровождаются образованием различных полимеров [16].

Цель работы — получить [D]ГАВА, исходя из ГАВА, с высоким содержанием дейтерия, используя для активации изотопного обмена твердофазный или жидкофазный метод, а также при совместном применении обоих методов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы, ГАВА, реагенты и растворители — коммерческие препараты. Трифторуксусная кислота (ТФУ) не содержала дейтерия, растворы с D_2O смешивали по объему. Исходные соединения и реакционные смеси охарактеризованы с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и масс-спектрометрии.

Масс-спектрометрические данные получали на приборе LCQ Advantage MAX (Thermo Electron, США), с ионизацией электрораспылением, прямым вводом раствора образца с концентрацией 10 мкг/мл в 0.1%-ной уксусной кислоте и дальнейшей фрагментацией молекулярного пика в анализаторе методом ионных соударений при 35 эВ. Для сбора и обработки хроматографических данных использовалась система «МультиХром 1.5» (Амперсенд, Россия).

ВЭЖХ проводили на колонках Reprosil-pur C18 AQ (4×150 мм, размер частиц — 5 мкм) и Kromasil 100C18 (8×150 мм, размер частиц — 7 мкм). В первом случае элюент А: 25 мМ дигидрофосфат аммония pH 2.8 + 1 мМ гептансульфонат натрия, элюент Б: метанол, линейный градиент от 0 до 20% Б за 15 мин. Во втором случае элюент А: 25 мМ дигидрофосфат аммония pH 2.8 + 2 мМ гептансульфонат натрия, элюент Б: метанол; градиент от 0 до 50% Б за 30 мин, скорость — 2.0 мл/мин. Время удерживания — 3.21 и 6.10 мин соответственно.

ВВЕДЕНИЕ ДЕЙТЕРИЯ В GABA

1. Раствор 1 мг GABA в 0.1 мл дейтериевой воды помещали в ампулу, заполняли аргоном, запаивали и грели при 180 и 200°C в течение 15–30 мин. Растворитель удаляли лиофилизацией, остаток растворяли в водном метаноле (1 : 1) и анализировали масс-спектрометрическим методом.

2. Раствор 1 мг GABA в 40 мкл смеси дейтериевой воды с ТФУ (1 : 1) помещали в ампулу, заполняли аргоном, запаивали и грели при 210, 230 и 250°C в течение 30 мин. Растворитель удаляли упариванием при пониженном давлении. Остаток растворяли в 1 мл водного метанола (1 : 1) и анализировали масс-спектрометрическим методом.

3. Раствор 1 мг GABA в 100 мкл смеси дейтериевой воды с ТФУ (1 : 1) помещали в ампулу, содержащую 10 мг K_2PtCl_4 . Ампулу заполняли аргоном, запаивали и при 210°C выдерживали 30 мин. Далее реакцию смесь обрабатывали, как описано выше.

4. 1 мг $RhCl_3$ помещали в ампулу, обрабатывали 1 ч при комнатной температуре газообразным дейтерием (давление 400 гПа). Затем в ампулу вносили раствор 1 мг GABA в 0.1 мл дейтериевой воды, продували аргоном. Ампулу запаивали и грели при 180°C 30 мин. Далее обрабатывали, как описано выше.

5. 10 мг $PdO/BaSO_4$ помещали в ампулу, обрабатывали 1 ч при комнатной температуре газообразным дейтерием (давление 400 гПа). Затем вносили в ампулу 1 мг GABA в 0.1 мл дейтериевой воды, продували аргоном. Ампулу запаивали и грели при 180°C 30 мин. Далее обрабатывали, как описано выше.

6. 10 мг $Pd/BaSO_4$ помещали в ампулу, обрабатывали 1 ч при комнатной температуре газообразным дейтерием (давление 400 гПа). Затем вносили в ампулу 1 мг GABA в 0.1 мл дейтериевой воды, продували аргоном. Ампулу запаивали и грели при 210°C 30 мин. Далее обрабатывали, как описано выше.

7. Раствор GABA (50 мг) и $RhCl_3$ (50 мг) в 0.5 мл дейтериевой воды при смешивании с 5% $PdO/BaSO_4$ (250 мг) замораживали жидким азотом и лиофилизировали. Сухой остаток тщательно растирали. Порошок вновь лиофилизировали.

а) в реакцию брали 14 мг смеси. Реакционную ампулу вакуумировали и заполнили газообразным

дейтерием до давления 400 гПа. Реакцию вели при 150–210°C 15 мин. Затем растворитель удаляли упариванием. Остаток растворяли в 2 мл водного метанола (1 : 1) и анализировали масс-спектрометрическим методом;

б) смесь (14 мг) помещали в ампулу и обрабатывали D_2 при 150°C 15 мин. Затем в ампулу вносили 0.1 мл D_2O , продували аргоном. Ампулу запаивали и грели при 190, 210, 230°C 30 мин. Далее обрабатывали, как описано выше;

в) смесь (14 мг) помещали в ампулу, обрабатывали 1 ч при комнатной температуре газообразным дейтерием. Затем вносили в ампулу 0.1 мл дейтериевой воды, заполняли аргоном. Ампулу запаивали и грели при 180–230°C 30–60 мин. Далее обрабатывали, как описано выше.

Использование других катализаторов для твердофазных реакций

GABA (50 мг) растворяли в 0.4 мл дейтериевой воды и смешивали с 500 мг катализатора Линдлара, или 5% $PdO/BaSO_4$, или 5% Pd/Al_2O_3 , или 5% $Pd/BaSO_4$. При перемешивании смесь замораживали жидким азотом и лиофилизировали. Сухой остаток переносили в агатовую ступку и тщательно растирали. Порошок вновь лиофилизировали.

В реакцию брали 11 мг смеси. Реакционную ампулу вакуумировали и заполняли дейтерием до давления 400 гПа. Реакцию вели 15 мин при 150, 170 и 190°C. Затем после удаления газообразного дейтерия реакцию смесь три раза упаривали с 3 мл метанола. Далее обрабатывали, как описано выше.

Использование других носителей

GABA (50 мг) растворяли в 0.4 мл дейтериевой воды и смешивали с 500 мг $BaSO_4$, или ZrO_2 , или TiO_2 , или цеолита. При перемешивании смесь замораживали жидким азотом и лиофилизировали. В сухой остаток вносили 50 мг 5% $Pd/BaSO_4$. Смесь помещали в агатовую ступку и тщательно растирали. Порошок вновь лиофилизировали.

а) в реакцию брали 12 мг смеси. Реакционную ампулу вакуумировали и заполняли дейтерием до давления 400 гПа. Реакцию вели при 190°C 5 мин. Затем растворитель удаляли упариванием при пониженном давлении. Далее обрабатывали, как описано выше;

б) в реакцию брали 12 мг смеси. Реакционную ампулу вакуумировали, заполняли дейтерием до давления 400 гПа и выдерживали при комнатной температуре. Через 1 ч в ампулу вносили 0.1 мл дейтериевой воды, заполняли аргоном, ампулу запаивали и выдерживали при 210°C 15–180 мин. Далее обрабатывали, как описано выше;

в) препаративный синтез проводили с 0.6 г смеси. Реакционную ампулу вакуумировали, заполняли дейтерием до давления 400 гПа и выдерживали при комнатной температуре. Через 1 ч ампулу

вакуумировали и вновь заполняли дейтерием до давления 400 гПа. Еще через 1 ч в ампулу вносили 0.6 мл дейтериевой воды и заполняли аргоном, ампулу запаивали и выдерживали при 210°C 30–90 мин. Содержимое ампулы переносили на фильтр и смывали GABA метанолом (6 × 1 мл). Полученный раствор упаривали и лиофилизировали. Очистку проводили хроматографическими методами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Использование только дейтериевой воды для введения дейтерия в GABA оказалось малоперспективным. Даже при 200°C изотопным обменом в GABA включалось около 0.5 атома дейтерия (табл. 1). Активировать изотопный обмен с D₂O пытались, используя ТФУ, RhCl₃, 5% PdO/BaSO₄, 5% Pd/BaSO₄ и K₂PtCl₄. Во всех случаях за 30 мин включение дейтерия оказалось меньше 2 атомов (табл. 1). Реакцию с раствором D₂O–ТФУ (1 : 1) провели при 210, 230 и 250°C в течение 30 мин (табл. 1). Добавление к раствору GABA в D₂O–ТФУ (1 : 1) в качестве гомогенного катализатора K₂PtCl₄ практически не изменило включение дейтерия в аминокислоту. При использовании RhCl₃, или 5% PdO/BaSO₄, или 5% Pd/BaSO₄ их предварительно обрабатывали газообразным

дейтерием. Затем добавляли раствор GABA в дейтериевой воде и нагревали в термостате (табл. 1). При повышении температуры в присутствии предварительно восстановленного 5% PdO/BaSO₄ включение дейтерия в [D]GABA увеличивалось лишь на 10–20%, а выход при этом падал существенно: при 190°C до 23% и при 200°C — до 8%. Таким образом, в результате всех этих модификаций ввести более 1.5 атома дейтерия в GABA не удалось.

Следующим этапом стала оптимизация условий введения дейтерия твердофазным методом. В качестве катализаторов были выбраны 5% Pd/BaSO₄, 5% PdO/BaSO₄, 5% Pd/Al₂O₃ и катализатор Линдлара (табл. 2). Раствор GABA в D₂O наносили на эти катализаторы, растворитель удаляли. Остаток нагревали в атмосфере дейтерия и подбирали условия, при которых деградация вещества была не более 80%. При этом можно было оценить, на каком катализаторе отношение выход — включение метки — наилучшее. В результате проведенных исследований оказалось, что более двух атомов дейтерия включается в молекулы GABA только на 5% PdO/BaSO₄. Поэтому этот катализатор выбран для дальнейших экспериментов. Недостатком использования данного катализатора является низкий выход препарата.

Такие проблемы часто удавалось решить, модифицируя катализаторы различными добавками [17].

Модификацию 5% PdO/BaSO₄ проводили, обрабатывая его водным раствором GABA и RhCl₃. Для удаления воды смесь замораживали жидким азотом и лиофилизировали. Затем смесь GABA–RhCl₃–5% PdO/BaSO₄ (1 : 1 : 5) обрабатывали газообразным дейтерием при температурах от 150 до 210°C. Известно, что смесь RhCl₃ и аминокислот делает более эффективным спилловер изотопов водорода [17]. В результате большее количество активированных частиц дейтерия сольватруется на молекулах GABA, сорбированных на катализаторе. Кроме того, не только повышается включение дейтерия, но и замедляется деградация вещества. При нагревании смеси RhCl₃ и палладиевого катализатора в атмосфере газообразного дейтерия образуется биметаллический катализатор, который продуцирует активированные частицы изотопов водорода, разрушающие исходное соединение в меньшей степени [18]. Действительно, восстановленный 5% PdO/BaSO₄, модифицированный RhCl₃, более эффективно активировал изотопный обмен (табл. 2). При температурах выше 190°C в GABA включалось более 2 атомов дейтерия, а выход при 190°C при добавлении RhCl₃ вырос в 7 раз. К сожалению, такая методика более подходит для введения трития в GABA. Получение же десятков миллиграммов [D]GABA сложно, так как увеличение количества вещества в 50–100 раз потребует соответствующего увеличения остальных ингредиентов, что технически трудновыполнимо.

Поэтому была проведена серия экспериментов, когда смесь GABA–RhCl₃–5% PdO/BaSO₄ (1 : 1 : 5) предварительно обрабатывали 2 ч при комнатной

Таблица 1. Введение дейтерия в GABA изотопным обменом

Условия	Выход, %	[D]
180°C, 30 мин, D ₂ O	98	0.31
200°C, 15 мин, D ₂ O	75	0.54
210°C, 30 мин, D ₂ O–ТФУ 1 : 1	60	1.34
230°C, 30 мин, D ₂ O–ТФУ 1 : 1	25	1.49
250°C, 30 мин, D ₂ O–ТФУ 1 : 1	15	1.47
210°C, 30 мин, D ₂ O–ТФУ 1 : 1, K ₂ PtCl ₄	37	1.35
180°C, 30 мин, D ₂ O, RhCl ₃	92	0.07
180°C, 30 мин, D ₂ O, 5% PdO/BaSO ₄	46	1.03
210°C, 60 мин, D ₂ O, 5% Pd/BaSO ₄	5	1.22
180°C, 30 мин, D ₂ O, RhCl ₃ , 5% PdO/BaSO ₄	89*	0.83
190°C, 30 мин, D ₂ O, RhCl ₃ , 5% PdO/BaSO ₄	81*	0.95
200°C, 30 мин, D ₂ O, RhCl ₃ , 5% PdO/BaSO ₄	36*	2.35
210°C, 30 мин, D ₂ O, RhCl ₃ , 5% PdO/BaSO ₄	16*	2.99
210°C, 30 мин, D ₂ O, RhCl ₃ , 5% PdO/BaSO ₄	80**	0.48
210°C, 60 мин, D ₂ O, RhCl ₃ , 5% PdO/BaSO ₄	7*	3.07
230°C, 30 мин, D ₂ O, RhCl ₃ , 5% PdO/BaSO ₄	3*	4.53
190°C, 30 мин, D ₂ O, RhCl ₃ , 5% PdO/BaSO ₄	20***	2.29
210°C, 30 мин, D ₂ O, RhCl ₃ , 5% PdO/BaSO ₄	9***	3.08
230°C, 30 мин, D ₂ O, RhCl ₃ , 5% PdO/BaSO ₄	4***	2.90

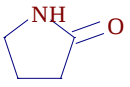
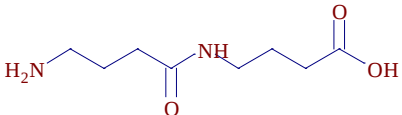
Примечание. Соотношение GABA–RhCl₃–5% PdO/BaSO₄ 1 : 1 : 5;

* предварительная обработка — 1 ч при комнатной температуре газообразным дейтерием; ** количество смеси и D₂O увеличено в 25 раз; *** предварительная обработка — 15 мин при 150°C газообразным дейтерием.

температуре или при 150°C газообразным дейтерием и проводили изотопный обмен с D₂O при температурах от 180 до 230°C (табл. 1). При этом оказалось, что включение дейтерия в GABA по обеим методикам достигало ~3 атомов (210°C, 30 мин) при выходе 7–9%. Очевидно, что при использовании и этих подходов препаративные количества [D]GABA не получить.

Действительно, оказалось, что при использовании этих методов увеличивать навески смеси можно не более чем в десять раз. При дальнейшем увеличении концентрации GABA увеличивалось образование полимерных и других побочных продуктов и выход меченого продукта становился еще ниже. Попытки провести реакцию при той же концентрации GABA за счет увеличения объема реакционной смеси приводили к увеличению выхода [D]GABA, но включение дейтерия резко падало (табл. 1).

Анализ масс-спектрометрических данных показал, что основными побочными продуктами реакции оказались дейтерированные амиды — димер и пирролидинон:

	
Пирролидинон	Димер
C ₄ H ₇ NO 85.05*	C ₈ H ₁₆ N ₂ O ₃ 188.06*

* Молекулярная масса недейтерированного соединения.

По-видимому, при повышении концентрации GABA выход [D]GABA падает за счет более эффективной конденсации молекул GABA, а при добавлении соответствующего объема D₂O контакт молекул GABA с катализатором становится менее эффективным, в результате выход получается выше, а включение дейтерия — ниже. Другими словами, если для проведения биологических опытов нужен [D]GABA с высоким содержанием дейтерия, можно воспользоваться твердофазным методом или комбинацией твердофазного и жидкофазного метода, но если для экспериментов требуются десятки миллиграмм [D]GABA, пусть в среднем примерно с 1.5 ± 0.5 атомами дейтерия, нужен другой подход.

По-видимому, изотопный обмен между молекулами GABA и активированными частицами дейтерия идет лишь на поверхности катализатора и вся масса соединения в реакции не участвует, т.е. включение дейтерия небольшое. Экспериментально показано, что при использовании дополнительного носителя, когда вещество наносится на этот носитель и затем смешивается с катализатором, устойчивость его увеличивается и, следовательно, выход его растет [17]. Кроме того, за счет большего количества носителя контакт молекул GABA с поверхностью носителя возрастает, что повышает вероятность изотопного обмена.

В качестве дополнительных носителей использовали BaSO₄, ZrO₂, TiO₂, цеолит. Предварительно оценили, какой изотопный обмен на этих носителях можно ожидать при использовании твердофазной методики. Для этого перечисленные носители пропитывали водным раствором GABA, замораживали жидким азотом и лиофилизировали. Сухой остаток механически смешивали с 5% Pd/BaSO₄. В результате получали смесь 5% Pd/BaSO₄—GABA—носитель (1 : 1 : 10). Оказалось, что даже при 190°C включение дейтерия в GABA практически не происходит (табл. 2). По-видимому, без использования RhCl₃ увеличение количества носителя не приводит к эффективному контакту дейтерия с нанесенным на носитель GABA. Другими словами, на разных носителях деградация GABA происходит в разной степени, но изотопный обмен минимален. Таким образом, твердофазный метод в данном случае неэффективен.

Выход и содержание метки в GABA при двухчасовом насыщении смеси 5% Pd/BaSO₄—GABA—носитель при комнатной температуре газообразным дейтерием с последующим изотопным обменом с D₂O при 210°C приведены в табл. 3. Отличие этой методики от предыдущей заключается в том, что контакт активных частиц дейтерия не ограничивается только молекулами GABA,

Таблица 2. Введение дейтерия в GABA изотопным обменом твердофазным методом (15 мин, давление D₂ 400 гПа)

Условия	Выход, %	[D]
150°C, 5% PdO/BaSO ₄	92	0.19
170°C, 5% PdO/BaSO ₄	7.5	1.3
190°C, 5% PdO/BaSO ₄	3	2.4
150°C, 5% Pd/BaSO ₄	75	0.03
170°C, 5% Pd/BaSO ₄	67	0.12
190°C, 5% Pd/BaSO ₄	13.5	0.82
150°C, 5% Pd/Al ₂ O ₃	1.5	0.43
170°C, 5% Pd/Al ₂ O ₃	1.0	0.48
190°C, 5% Pd/Al ₂ O ₃	—	—
150°C, катализатор Линдлара	47	0.05
170°C, катализатор Линдлара	21	0.15
190°C, катализатор Линдлара	16.7	0.31
150°C, RhCl ₃ , 5% PdO/BaSO ₄ (1 : 5)	35	1.49
170°C, RhCl ₃ , 5% PdO/BaSO ₄ (1 : 5)	30	1.76
190°C, RhCl ₃ , 5% PdO/BaSO ₄ (1 : 5)	21	2.18
200°C, RhCl ₃ , 5% PdO/BaSO ₄ (1 : 5)	15	2.45
210°C, RhCl ₃ , 5% PdO/BaSO ₄ (1 : 5)	10	2.53
190°C, 5% Pd/BaSO ₄ —BaSO ₄ *	83	0.03
190°C, 5% Pd/BaSO ₄ —ZrO ₂ *	3.5	—
190°C, 5% Pd/BaSO ₄ —TiO ₂ *	1	—
190°C, 5% Pd/BaSO ₄ —цеолит*	42	0.07

* Время реакции — 5 мин.

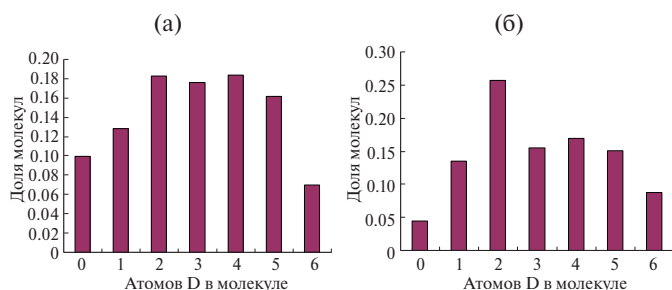


Рис. 1. Дейтерирования GABA: а — RhCl₃–5% PdO/BaSO₄–GABA (1 : 5 : 1), D₂, 23°C, 1 ч, затем D₂O (210°C, 30 мин); б — RhCl₃–5% PdO/BaSO₄–GABA (1 : 5 : 1), D₂, 150°C, 15 мин, затем D₂O (210°C, 30 мин).

адсорбированными на поверхности носителя, а они могут взаимодействовать со всеми веществами, растворенными в D₂O. Судя по приведенным данным, цеолит лучше инициировал изотопный обмен D₂O с GABA, за ним идут TiO₂, ZrO₂ и BaSO₄.

Кинетические исследования при использовании в качестве носителя цеолита показали, что при 210°C при увеличении времени реакции с 15 до 180 мин содержание GABA, не вступившего в реакцию, падает с 74 до 4%, а содержание изотопомеров с одним и двумя атомами дейтерия изменяется с 24.0 до 97%. Выход [D]GABA за этот период времени падал с 52 до 12%. Практически после выдерживания реакционной смеси более 60 мин включение дейтерия выходит на плато. Содержание изотопомеров с одним и двумя атомами дейтерия за 90, 120 и 180 мин изменяется с 94 до 97%. Таким образом, реакцию следует проводить в течение 60 мин при 210°C.

Таким образом, при использовании дополнительного носителя (цеолит, 210°C) выход [D]GABA вырос в 5 раз, изотопный обмен — в 1.4 раза (табл. 1, 3).

Таблица 3. Введение дейтерия в GABA изотопным обменом на разных носителях

Условия	Выход, %	[D]
210°C, 60 мин, D ₂ O 5% Pd/BaSO ₄ –BaSO ₄	34*	0.64
	42**	0.45
210°C, 60 мин, D ₂ O 5% Pd/BaSO ₄ –ZrO ₂	15*	1.25
	21**	1.22
210°C, 60 мин, D ₂ O 5% Pd/BaSO ₄ –TiO ₂	13*	1.34
	18**	1.15
210°C, 60 мин, D ₂ O 5% Pd/BaSO ₄ –цеолит	26*	1.71
	31**	1.66
	34***	1.48

* Предварительная обработка — 2 ч при комнатной температуре газообразным дейтерием.

** Получение препаративных количеств (увеличение количества GABA до 50 мг).

*** Получение препаративных количеств (увеличение количества GABA до 100 мг), время реакции — 90 мин.

Как следует из табл. 3, при использовании цеолита увеличение количества GABA в 50–100 раз практически не влияет на выход [D]GABA. Таким образом, можно получать необходимые для исследований количества [D]GABA.

Интересно проследить, какие изотопомеры образуются при использовании твердофазной методики введения дейтерия и при изотопном обмене с дейтериевой водой. Содержание GABA, не содержащей дейтерий, при расчетах не учитывалось.

На катализатор Линдлара, или 5% Pd/BaSO₄, или 5% PdO/BaSO₄, или 5% Pd/Al₂O₃ наносили GABA (10 : 1). При 150°C вклад изотопомеров с одним и двумя атомами дейтерия относительно других изотопомеров в присутствии катализатора Линдлара — 100%, 5% Pd/BaSO₄–99%, 5% PdO/BaSO₄–86%, 5% Pd/Al₂O₃–91%.

При изотопном обмене с дейтериевой водой, когда не использовались гетерогенные катализаторы, в диапазоне 180–250°C основными изотопомерами также являлись изотопомеры с одним и двумя атомами дейтерия (98–100%). Это объясняется подвижностью α-протонов у карбоксильной группы. При использовании смеси GABA–RhCl₃–5% PdO/BaSO₄ (1 : 1 : 5), обработанной 1 ч при комнатной температуре газообразным дейтерием, суммарное количество изотопомеров с одним и двумя атомами дейтерия при изотопном обмене с D₂O было при 180°C 32.0%, при 190°C — 62.5%, при 200°C — 69.2%, 210°C — 34.6%, 230°C — 0.08%. Т.е. при возрастании температуры до 200°C включение дейтерия в α-положении к карбоксильной группе растет. При более высоких температурах распределение меняется. При температурах выше 200°C создаются условия для изотопного обмена против на дейтерий при всех C–H связях (рис. 1).

В результате включение дейтерия значительно растет, что приводит к уменьшению вклада изотопомеров с одним и двумя атомами дейтерия. Но одновременно растет образование побочных продуктов с амидной связью и выход [D]GABA оказывается низким.

Таким образом, при использовании кооперации твердофазного и жидкофазного методов удалось ввести в GABA более двух атомов дейтерия (RhCl₃–5% PdO/BaSO₄–GABA) и получать препаративные количества [D]GABA (5% Pd/BaSO₄–цеолит).

Эффективность изотопного обмена на цеолите можно объяснить данными, полученными при гидрировании этилена газообразным противом. Установлено, что благодаря взаимодействию этилена и Al-центров цеолита, при котором образовывались кислотные центры Бренстеда, вероятность гетеролитической диссоциации H₂ возрастает и при одновременном присутствии H₂ и этилена даже при комнатной температуре образуется C₂H₆ в измеряемых количествах [19]. Подобный эффект удалось объяснить, проведя расчеты энергии адсорбции для молекул H₂ и C₂H₄. Полученные результаты позволили

авторам сделать вывод, что сила кислот Бренстеда на поверхности цеолита может быть решающим фактором, определяющим эффективность восстановления C_2H_4 . Степень восстановления C_2H_4 четко коррелировала со способностью цеолита образовывать кислотные центры Бренстеда.

В присутствии этилена экспериментально были идентифицированы положительно заряженные кластеры $[Al_3+O_2-]^+$ или $[Al_3+(OH-)_2]^+$ на поверхности цеолита. Возможность образования подобных структур была также смоделирована вычислительными методами [20, 21]. При взаимодействии с этими структурами на поверхности цеолита образуются катионные этильные частицы ($C_2H_5^+$), связанные с атомами кислорода, входящими в состав цеолита. Из возможных путей реализации этого процесса наиболее достоверным оказался путь, на первой стадии которого предполагалась образование более глубоко делокализованного водорода на кислотных центрах Бренстеда, в результате чего при взаимодействии с этиленом становится возможным образование кластера $[H-Al_3+O_2-]H^+$, на котором этилен восстанавливается до этана. Расчеты энергий реакции и активационных барьеров однозначно указывали на то, что это предположение — наиболее верное [22–25]. Реакция C_2H_4 с активированным на кислотных центрах Бренстеда водородом имеет низкий активационный барьер, и ее протекание при этих условиях наиболее вероятно. Таким образом, проведенные исследования имеют большое теоретическое значение. Продемонстрирована важная роль кислотных центров Бренстеда для реализации процессов, связанных со взаимодействием молекулярного водорода с органическими соединениями.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания по плану НИОКР НИЦ «Курчатовский институт».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *The Leydig Cell in Health and Disease. Part of the Book Ser.: Contemporary Endocrinology* / Eds. A.H. Payne, M.P. Hardy. Humana Totowa, New Jersey: Humana, 2007. P. 299. <https://doi.org/10.1007/978-1-59745-453-7>
2. Xiang Y.-Y., Wang Sh., Liu M., Hirota J.A., Li J., Ju W., Fan Y., Kelly M.M., Ye B., Orser B., O'Byrne P.M., Inman M.D., Yang X., Lu W.-Y. // *Nat. Med.* 2007. Vol. 13. P. 862–867. <https://doi.org/10.1038/nm1604>
3. Soltani N., Qiu H., Aleksic M., Glinka Y., Zhao F., Liu R., Li Y., Zhang N., Chakrabarti R., Ng T., Jin T., Zhang H., Lu W.-Y., Feng Z.-P., Prud'homme G.J., Wang Q. // *PNAS*. 2011. Vol. 108. N 28. P. 11692–11697. <https://doi.org/10.1073/pnas.1102715108>
4. Rorsman P., Berggren P.-O., Bokvist K., Ericson H., Mohler H., Ostenson C.-G., Smith P.A. // *Nature*. 1989. Vol. 341. P. 233–236. <https://doi.org/10.1038/341233a0>
5. Вьюнова Т.В., Андреева Л.А., Шевченко К.В., Шевченко В.П., Мясоедов Н.Ф. // *Нейрохимия*. 2014. Т. 31. № 4. С. 300–306. <https://doi.org/10.7868/S1027813314040116>
6. Vyunova T.V., Andreeva L.A., Shevchenko K.V., Myasoe-dov N.F. // *FEBS J.* 2014. Vol. 281. P. 385–386.
7. Boonstra E., de Kleijn R., Colzato L.S., Alkemade A., Forstmann B.U., Nieuwenhuis S. // *Front. Psychol.* 2015. Vol. 6. <https://doi.org/10.3389/fpsyg.2015.01520>
8. Diegel J.G., Pintar M.M. // *J. Natl. Cancer Inst.* 1975. Vol. 55. № 3. P. 725–726. <https://doi.org/10.1093/jnci/55.3.725>
9. Barrett E., Ross R.P., O'Toole P.W., Fitzgerald G.F., Stanton C. // *J. Appl. Microbiol.* 2012. Vol. 113. N 2. P. 411–417. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2012.05344.x>
10. Steenbergen L., Sellaro R., van Hemert S., Bosch J.A., Colzato L.S. // *Brain Behav. Immun.* 2015. Vol. 48. P. 258–264. <https://doi.org/10.1016/j.bbi.2015.04.003>
11. Hijaz F., Killiny N. // *Plant Meth.* 2020. Vol. 16. Article 24. <https://doi.org/10.1186/s13007-020-0057-9>
12. Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Шевченко К.В., Мясоедов Н.Ф. // *Радиохимия*. 2013. Т. 55. № 3. С. 284–288. <https://doi.org/10.1134/S1066362213030181>
13. Heys J.R. // *J. Label. Compd. Radiopharm.* 2010. Vol. 53. N 11–12. P. 716–721. <https://doi.org/10.1002/jlcr.1822>
14. Wennerberg J., Dreisch K. // *J. Label. Compd. Radiopharm.* 2023. Vol. 66. N 4–6. P. 138–144. <https://doi.org/10.1002/jlcr.4021>
15. Uttry A., Mal S., van Gemmeren M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. Vol. 143. P. 10895–10901.
16. Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Шевченко К.В., Чернышева М.Г., Бадун Г.А., Федосеев В.М., Мясоедов Н.Ф. // *Радиохимия*. 2011. Т. 53. № 3. С. 285–288. <https://doi.org/10.1134/S1066362211030192>
17. Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Мясоедов Н.Ф. Меченные три-тием липофильные соединения. М.: Наука, 2003. 246 с.
18. Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Мясоедов Н.Ф., Попова Н.Н., Пирогова Г.Н. // *Радиохимия*. 2002. Т. 44. № 6. С. 533–536.
19. Vityuk A., Khivantsev K., Aleksandrov H.A., Vayssilov G.N., Alexeev O.S., Amiridis M.D. // *ACS Catal.* 2018. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04000>
20. Bhering D.L., Ramirez-Solis A., Mota C.J.A. // *J. Phys. Chem. B.* 2003. Vol. 107. P. 4342–4347.
21. Zheng A., Li S., Liu S.-B., Deng F. // *Acc. Chem. Res.* 2016. Vol. 49. P. 655–663.
22. Blöchl P.E. // *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 50. P. 17953–17979.
23. Grimme S. J. // *Comp. Chem.* 2006. Vol. 27. P. 1787–1799.
24. Kresse G., Furthmüller J. // *Comput. Mater. Sci.* 1996. Vol. 6. P. 15–50.
25. Kresse G., Joubert J. // *Phys. Rev. B.* 1999. Vol. 59. P. 1758–1775.

THE USE OF D₂ AND DEUTERIUM WATER FOR THE INTRODUCTION OF A LABEL INTO 4-AMINOBUTANOIC ACID

V. P. Shevchenko, K. V. Shevchenko, L. A. Andreeva, I. Yu. Nagaev*, and N. F. Myasoedov

National Research Centre Kurchatov Institute, pl. Kurchatova, 2, Moscow, 123182 Russia

**e-mail: nagaev.img@yandex.ru*

Received October 6, 2023; revised December 13, 2023; accepted December 20, 2023

Abstract—The efficiency of incorporating deuterium into 4-aminobutanoic acid (GABA) has been studied. When using D₂O at 200°C, about 0.5 deuterium atom was included in GABA on average. When using D₂O with trifluoroacetic acid (1 : 1) at 250°C, an average of 1.49 deuterium atoms with a yield of 15% were included. When using the solid-phase method, it was possible to introduce about 3 deuterium atoms per GABA molecule. During isotopic exchange with D₂O, the use of a palladium–rhodium mixture pretreated with gaseous deuterium made it possible to obtain [D]GABA with the deuterium content of 4.5–4.6 atoms. But in both cases, the yields of [D]GABA were low. Preparative amounts of [D]GABA were obtained using additional carriers. The best result was obtained when applying GABA to zeolite. Using D₂O and 5% Pd/BaSO₄–GABA–zeolite pretreated with deuterium gas, [D]GABA was obtained with an average content of 1.5–2.0 deuterium atoms and a yield of about 30%.

Keywords: deuterium, GABA, isotope exchange

УДК. 550.35.551.(268.45)

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ^{238}U , ^{232}Th И ^{226}Ra В ДОННЫХ ОСАДКАХ ШЕЛЬФА И КОНТИНЕНТАЛЬНОГО СКЛОНА АРХИПЕЛАГА ШПИЦБЕРГЕН

© 2024 г. М. М. Доманов

Институт океанологии им. П. П. Шишова РАН, 117997, Москва, Нахимовский пр., д. 36
e-mail: domanov@ocean.ru

Получена 22.07.2023, после доработки 27.12.2023, принята к публикации 29.12.2023

Рассмотрены особенности распределения концентраций ^{238}U , ^{232}Th и ^{226}Ra в поверхностном слое донных осадков шельфа и континентального склона архипелага Шпицберген. Содержание ^{226}Ra , ^{232}Th и ^{238}U изменялось в интервале 22–134.3, 22.4–50.9 и 10.9–37.7 Бк/кг соответственно. Величина неравновесного с ураном-238 ^{226}Ra ($^{226}\text{Ra}_{\text{экс}}$) составляла от 23 до 73% от общего содержания ^{226}Ra в осадках. Максимальные концентрации ^{226}Ra , ^{238}U , ^{232}Th и $^{226}\text{Ra}_{\text{экс}}$ (134.3, 37.7, 50.9 и 98.2 Бк/кг соответственно) получены в районе повышенной биопродуктивности (Трог Орла). В этой зоне связь концентрации ^{226}Ra и $^{226}\text{Ra}_{\text{экс}}$ с содержанием в осадке органического вещества хорошо выражена, коэффициенты корреляции $R = 0.94$ и 0.92 соответственно, что указывает на существенный вклад биологического сообщества в накопление ^{226}Ra в донных осадках. Концентрация ^{226}Ra и значение величины эксцесса ^{226}Ra отрицательно связаны с величиной окислительно-восстановительного потенциала осадка ($R = -0.88$). Эта закономерность выполняется и в других районах акватории Шпицберген. В целом для всего массива наблюдений концентрации ^{238}U и ^{232}Th увеличиваются с ростом содержания в осадке органического углерода ($R = 0.72$ и 0.7 соответственно). Концентрации ^{238}U и ^{232}Th снижаются с увеличением содержания в осадке $\text{C}_{\text{карб}}$ ($R = -0.79$ и -0.81 соответственно). Полученные данные указывают на необходимость учета эксцесса ^{226}Ra при оценке общей естественной радиоактивности морских осадков, величина которого может превышать радиоактивность ^{238}U и ^{232}Th .

Ключевые слова: Баренцево море, донные осадки, радий, торий, уран

DOI: 10.31857/S0033831124010148

ВВЕДЕНИЕ

Архипелаг Шпицберген расположен в районе с резко изменяющимися гидрологическими, гидрохимическими и биологическими характеристиками среды. Акваторию пересекает полярный фронт с территорией повышенной биопродуктивности, в зоне влияния которой активизируются процессы седиментации. В формировании вещественного состава осадков существенную роль играет терригенный материал, поступающий с суши, а также приносимый течениями и дрейфующими льдами [1, 2].

Исследование распределения естественных радионуклидов в донных осадках акватории архипелага Шпицберген является одним из инструментов изучения геологической структуры этого региона. При этом информация о распределении естественных радионуклидов используется для расшифровки особенностей накопления поверхностных донных осадков.

Данные о распределении естественных радионуклидов ^{238}U , ^{232}Th и ^{40}K в слое осадков акватории архипелага Шпицберген были использованы для расчета радиогенной теплогенерации [3]. Связь концентрации ^{238}U , ^{232}Th в поверхностном слое осадков с содержанием органического углерода ($\text{C}_{\text{орг}}$)

и фракционным составом осадка в районе Шпицбергена и в Баренцевом море рассмотрена в работе [4]. Данные о распределении естественных радионуклидов ^{238}U , ^{232}Th и ^{40}K в осадках Баренцева моря и на шельфе Шпицбергена были обобщены в работе и использованы для оценки экогеохимической ситуации в Баренцевом море [5]. Распределение ^{40}K , ^{232}Th и ^{226}Ra с оценкой радиоэкологической ситуации в Баренцевом море изучено в работах [6, 7].

Вариации концентрации Th в поверхностных донных осадках норвежско-гренландского бассейна и их связь с минеральным и химическим составом осадков показаны в работе [8]. Измерения ^{226}Ra в придонном слое были использованы для доказательства обогащения придонного слоя ^{226}Ra , поступающим из донных осадков шельфа Гренландии и о. Ньюфаундленд [9].

Однако в опубликованных работах не рассматривались условия формирования поверхностного слоя осадков, приводящие к нарушению состояния радиоактивного равновесия в системе ^{238}U – ^{226}Ra , и не оценивалась величина эксцесса ^{226}Ra . Определение этого параметра, как было показано в работах [10, 11], позволяет получить более полную информацию о геохимических процессах преобразования осадков и механизме их образования.

Целью настоящей работы является определение концентрации ^{238}U , ^{232}Th и ^{226}Ra в донных осадках шельфа и континентального склона Шпицбергена и оценка эксцесса ^{226}Ra при нарушении радиоактивного равновесия в ряду ^{238}U – ^{230}Th – ^{226}Ra .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материал для исследования, отобранный дночерпателем «Океан-0.25» из поверхностного слоя (0–5 см) донных осадков в районе Шпицбергена, был получен в 84-м рейсе НИС «Академик Мстислав Келдыш» (24 июля — 26 августа 2021 г.) [12]. Район работ и положение станций показаны на рис. 1.

Определение органического ($C_{\text{орг}}$) и неорганического ($C_{\text{карб}}$) углерода в осадках выполнено на анализаторе общего органического углерода TOC–L с блоком SSM-5000A фирмы Shimadzu. Химический анализ проб донных осадков выполнен методами атомной эмиссии (Plasmaquant-110, прибор укомплектован системой ультразвукового распыления пробы U-5000AT и системой генерирования гидридов Hydrid-/Hg-System BSH 960) для Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, La, Mg, Mn, Nb, Ni, Sc, Sr, Ti, V, Y, Zn, Zr и масс-спектрометрии с индукционно связанной плазмой (Agilent 7500с) для Pb, Rb, As, Nd, Th, U. Точность метода определения — 5–10%. Измерения концентрации ^{226}Ra , ^{232}Th и ^{238}U в осадке выполнены в Центральной лаборатории радиационного контроля Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» с помощью гамма-спектрометра с детектором из сверхчистого германия GC-3020 с относительной эффективностью по линии кобальта-60 (1.332 МэВ), равной 30%, и разрешением по этой линии 1.8 кэВ. Применялся гамма-спектрометр с HPGe детектором ORTEC

GEM 30185 (стандартное, не низкофоновое исполнение), помещенным в низкофоновую защитную камеру. Конструкцию камеры и фоновые характеристики этого спектрометра см.: http://radiation.ru/research/HPGe_b.htm.

Использовали программное обеспечение GENIE-400 РС. После выдерживания пробы для установления радиоактивного равновесия ^{226}Ra определяли по дочернему продукту ^{214}Bi (энергия — 609 кэВ). Для измерения использовали сухие растертые пробы весом 26.3–32.4 г. Время экспозиции — 11–55 ч. Точность определения — ^{226}Ra 4–7, ^{232}Th 7–12, ^{238}U 5–10%. Спектры гамма-излучения образцов донных отложений анализировали в энергетическом диапазоне 50–3000 кэВ. В обработку включали все пики, найденные в указанной области спектра. При этом каждый пик рассматривали как композицию, образованную за счет наложения (интерференции) пиков, обусловленных регистраций нескольких линий гамма-излучения с близкими энергиями (пиков полного поглощения), пиков истинных и случайных совпадений и пиков утечки (пики одиночного и двойного вылета). В процессе обработки спектр рассматривали как единый объект, состоящий из набора гамма-линий конечного числа радионуклидов. Такой подход обеспечивает возможность корректно учитывать указанную выше интерференцию пиков в спектре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Концентрации ^{238}U , ^{232}Th и ^{226}Ra определяли в донных осадках шельфа, на континентальном склоне Шпицбергена и абиссальных глубинах. Результаты измерения концентраций радионуклидов представлены в табл. 1.

Содержание ^{226}Ra , ^{232}Th и ^{238}U изменялось в интервале 22–134.3, 22.4–50.9 и 10.9–37.7 Бк/кг соответственно. Максимальные концентрации ^{226}Ra , ^{238}U , ^{232}Th и эксцесса ^{226}Ra ($^{226}\text{Ra}_{\text{экс}}$) (134.3, 37.7, 50.9, 98.2 Бк/кг соответственно) получены в Троге Орла. Во всех изученных осадках поверхностный слой был окисленным (Eh от +65 до +140 мВ). Содержание органического ($C_{\text{орг}}$) и неорганического ($C_{\text{карб}}$) углерода, а также окислительно-восстановительный потенциал (Eh) в осадках были определены в работе [13] и приведены в табл. 2.

Содержание ^{226}Ra в осадке определяется суммой концентраций радия: ^{226}Ra , инкорпорированного в биогенные частицы, такие как карбонаты, опал, органическое вещество, равновесного с ураном радия, поступающего в осадки с терригенным материалом, где он находится в радиоактивном равновесии в ряду ^{238}U – ^{230}Th – ^{226}Ra , и $^{226}\text{Ra}_{\text{Io}}$, образованного при распаде ^{230}Th (иония). Содержание радия, образованного при распаде ^{230}Th ($^{226}\text{Ra}_{\text{Io}}$), в данной работе не рассчитывали. Однако для косвенной оценки величины $^{226}\text{Ra}_{\text{Io}}$ можно использовать уравнение регрессии ($R = -0.77$), полученное для морских осадков Антарктического шельфа и континентального склона в работе [11]:

$$^{226}\text{Ra}_{\text{Io}}/^{226}\text{Ra}_{\text{общ}} = -0.1539x + 0.7893,$$
 где x — скорость осадкообразования, см/1000 лет; $^{226}\text{Ra}_{\text{общ}}$ — измеренное содержание ^{226}Ra в осадке (Бк/кг).

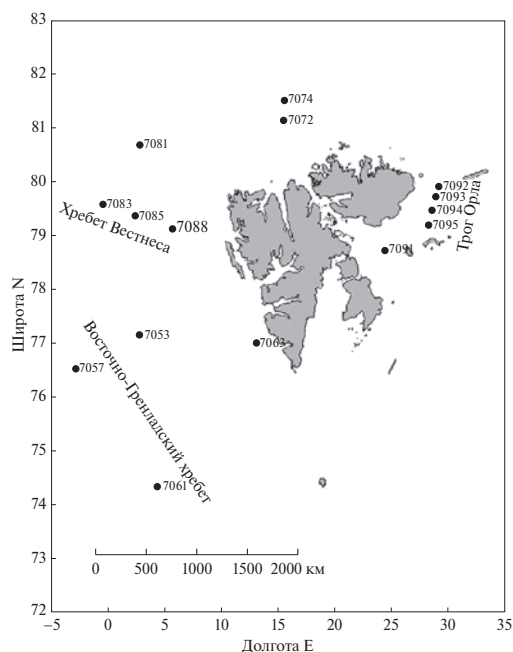


Рис. 1. Район работ и положение станций.

Скорости осадкообразования в районе северного континентального склона о. Шпицберген, измеренные в работе [14], составляют 3.9, 4.8 см/1000 лет (табл. 3). При этом доля $^{226}\text{Ra}_{\text{ю}}$ в величине $^{226}\text{Ra}_{\text{общ}}$ не превышает 5–19%. Скорости осадкообразования в других районах шельфа и континентального склона Шпицбергена еще больше (табл. 3), а доля радия, образованного из иония, в поверхностном слое осадка меньше и вклад $^{226}\text{Ra}_{\text{ю}}$ в общее содержание ^{226}Ra становится незначительным. Такой вывод подтверждается результатом модельных расчетов, выполненных в работе [20], где показано, что скорость осадконакопления в районе шельфа и континентального склона Шпицбергена составляет 5–100 см/1000 лет. При этом доля $^{226}\text{Ra}_{\text{ю}}$ в величине $^{226}\text{Ra}_{\text{общ}}$ не превышает 2%.

В Троге Орла, где величина эксцесса радия максимальна, скорость осадкообразования равна 22 см/1000 лет [19] в северной части Трога и 103 см/1000 лет — в южной [16].

Минимальное содержание органического углерода получено на станции 7053 на абиссальных глубинах Гренландского моря, а максимальное — в Троге Орла. Коэффициенты корреляции, характеризующие плотность связи концентрации радионуклидов в осадках с параметрами среды приведены в табл. 4.

В целом для всего массива наблюдений концентрации ^{238}U и ^{232}Th увеличиваются с ростом содержания в осадке органического углерода ($R = 0.72$ и 0.7 для ^{238}U и ^{232}Th соответственно). Концентрации ^{238}U и ^{232}Th снижаются с увеличением содержания в осадке $\text{C}_{\text{карб}}$ ($R = -0.79, -0.81$ соответственно). Величина эксцесса ^{226}Ra отрицательно коррелирует с Eh . С увеличением глубины концентрации ^{238}U и ^{232}Th снижаются ($R = -0.7$ и -0.63 соответственно).

На станциях с глубинами более 1200 м снижение концентрации ^{226}Ra , ^{238}U с глубиной более выражено ($R = -0.74, -0.75$) для ^{226}Ra , ^{238}U соответственно. В этом диапазоне глубин содержание ^{226}Ra снижается с ростом глубины в абиссальной части океана, что

Таблица 1. Концентрации радионуклидов (Бк/кг) в поверхностном слое осадка (5 см)

Район	Станция	Широта, °N	Долгота, °E	Глубина, м	^{226}Ra	^{238}U	^{232}Th	$^{226}\text{Ra}_{\text{экс}}$
ЮЗ континентальный склон Шпицбергена. Восточно-Гренландский хребет	7053	77.15	2.79	3055	22 ± 0.9	10.9 ± 1.51	22.4 ± 1.1	11.1 ± 3.9
	7057	76.53	-2.86	3626	28.9 ± 0.8	14.8 ± 1.3	26.5 ± 0.98	14.1 ± 3.3
	7061	74.33	4.43	3423	32 ± 0.9	15.3 ± 1.3	32.2 ± 1.0	16.7 ± 3.6
ЮЗ шельф Шпицбергена	7063	77	13.11	321	30 ± 1.1	15.6 ± 1.1	26.7 ± 2.2	14.4 ± 3.2
Средние					29.7	14.1	26.9	15.6
σ					4.3	2.2	4.0	2.3
Северный континентальный склон Шпицбергена	7072	81.14	15.54	2041	35.5 ± 1.3	25.5 ± 1.7	40.1 ± 1.3	10 ± 3.7
	7074	81.52	15.59	2503	32 ± 0.79	20.6 ± 1.26	32.7 ± 1.0	11.4 ± 2.7
Средние					33.8	23.0	36.	10.7
σ					1.8	3.5	5.2	1.0
$\text{Cv}, \%$					5.3	15.5	14.4	9.3
Северо-западный район Шпицбергена. Хребет Вестнеса	7081	80.68	2.84	1260	35.1 ± 1.1	22.7 ± 1.9	32.9 ± 0.99	12.5 ± 3.9
	7083	79.58	-0.43	2740	29 ± 1.0	21.4 ± 1.4	38.1 ± 1.1	7.6 ± 4.6
	7085	79.36	2.41	215	34.3 ± 0.9	20.3 ± 1.8	35.1 ± 1.1	14 ± 3.7
	7088	79.13	5.75	1280	44 ± 1.2	22.0 ± 1.7	33.6 ± 1.1	22 ± 4.1
Средние					34.7	21.6	34.9	17.4
σ					6.2	1.0	2.3	6.0
$\text{Cv}, \%$					17.8	4.6	6.6	34.5
Трог Орла (Стуре)	7091	78.74	24.48	156	36 ± 1.3	37.7 ± 2.5	47.2 ± 0.55	
	7092	79.91	29.2	322	47.4 ± 1.2	31.2 ± 1.9	48.7 ± 0.97	16.2 ± 4.1
	7093	79.73	28.98	265	36.1 ± 1.1	27.5 ± 2.1	40.7 ± 0.96	8.6 ± 3.9
	7094	79.48	28.69	325	64 ± 1.3	33.1 ± 2.2	50.9 ± 0.92	30.9 ± 5.6
	7095	79.2	28.33	198	134.3 ± 1.35	36.1 ± 2.6	50.7 ± 0.67	98.2 ± 11
Средние					63.6	33.1	47.6	38.5
σ					41.2	4.0	4.2	40.9
$\text{Cv}, \%$					64.7	12	8.9	106.2
Средние по массиву данных					42.7	23.6	37.2	21.5
σ					27.1	8.1	9.1	23.1
$\text{Cv}, \%$					63.5	34.3	24.5	107.4

обусловлено, как показано в работе [11], уменьшением сорбционной емкости матрицы осадка.

Коэффициенты, имеющие величину ниже уровня значимости, также приведены в таблице и указывают на возможность и направленность связи. Содержание ^{226}Ra в осадке имеет тенденцию уменьшаться с увеличением окислительно-восстановительного потенциала осадка и возрастать с увеличением доли фракции <60 мкм.

Условия образования донных осадков в разных районах акватории Шпицбергена существенно изменяются, поэтому закономерности и связи условий среды и вещественного состава осадков лучше проявляются на локальных участках акватории.

Максимальные концентрации ^{226}Ra , ^{238}U и ^{232}Th и эксцесса ^{226}Ra получены в осадках Трога Орла. В этом районе содержание органического углерода в осадке также было максимальным. Район характеризуется высокой биопродуктивностью. Величина интегральной первичной продукции фитопланктона (ПП) в Троге Орла, измеренная в работе [21], составляла $1109 (\text{мг С}) \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$ и была максимальной для акватории Шпицбергена. У кромки ледяных полей в районе

Шпицбергена ПП достигала $992 (\text{мг С}) \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$ и изменялась в зависимости от местонахождения станции относительно Полярного фронта. Концентрация хлорофилла на станции 7091 составляла 0.29 мг/м^3 .

В районе повышенной биопродуктивности происходит как прижизненное накопление ^{226}Ra , ^{238}U и ^{232}Th морской биотой, так и сорбция этих элементов бариом, детритом и другими органическими остатками морских организмов из морской воды. Кокколитофориды, имеющие кальциевый скелет, извлекают из морской воды кальций и вносят основной вклад в формирование седиментационного потока карбоната кальция, поступающего в донные осадки [22].

Исследования, выполненные на полигоне в Тихом океане, показали, что в процессе биоассимиляции ^{226}Ra фитопланктоном из 1 м^3 фотического слоя абсорбируется до $1.09 \times 10^{-11} \text{ г } ^{226}\text{Ra}$ в день. Таким образом, из воды выводится $2.7 \times 10^{-2}\%$ ^{226}Ra в день [23].

Оценка влияния интенсивности биоассимиляции на эффективность осаждения естественных радионуклидов в зоне арктического фронта обсуждалась в работе [24]. При этом было показано, что эксцесс

Таблица 2. Описание осадка, концентрация $C_{\text{орг}}$, $C_{\text{карб}}$, значения Eh , влажность донных осадков

Станция	$C_{\text{орг}}, \%$	$C_{\text{карб}}, \%$	$Eh, \text{мВ}$	Влажность, %	Фракция <60 мкм	Описание осадка
7053	0.25	3.04	77	47	57.6	Песчано-алеврито-пелитовый ил оливково-коричневого цвета. Осадок окисленный
7057	1.51	2.81	152	46	68.9	Песчано-алеврито-пелитовый ил оливково-коричневого цвета. Осадок окисленный
7061	1.49	1.67	182	63	86	Песчано-алеврито-пелитовый ил темно-серо-коричневого цвета. Осадок окисленный
7063	1.32	2.12	238	42	89.8	Алеврито-пелитовый ил черного цвета. Осадок окисленный
7072	1.72	0.54	132	57	96.6	Алеврито-пелитовый ил темно-коричневого цвета, однородный. Осадок окисленный
7074	1.68	1.02	227	41	85.0	Песчано-алеврито-пелитовый ил темно-оливково-коричневого цвета. Осадок окисленный
7081	1.76	0.62	160	71	88.8	Алеврито-пелитовый ил коричневого цвета. Осадок окисленный
7083	1.42	0.9	291	57	96.6	Алеврито-пелитовый ил коричневого цвета. Осадок окисленный
7085	1.68	0.7	215	64	88.6	Пелитовый ил темно-оливково-коричневого цвета. Осадок окисленный
7088	1.87	0.97	157	64	92.1	Алеврито-пелитовый ил темно-желтовато-коричневого цвета. Осадок окисленный
7091	1.84	0.66	191	30	97.8	Алеврито-пелитовый ил темно-желтовато-коричневого цвета. Осадок окисленный
7092	1.86	0.18	242	72	96.9	Алеврито-пелитовый ил темно-коричневого цвета. Осадок окисленный
7093	1.77	1.17	175	70	94.6	Песчано-алеврито-пелитовый ил темно-коричневого цвета. Осадок окисленный
7094	1.88	0.84	140	65	95.7	Пелитовый ил темно-серо-коричневого цвета. Осадок окисленный
7095	2.08	0	65	69	97.9	Пелитовый ил темно-коричневого цвета. Осадок окисленный
Средние	1.6	1.1	176.3	57.2	88.9	
σ	0.4	0.9	61.2	13.0	11.5	
$C_v, \%$	26	77	35	23	13	

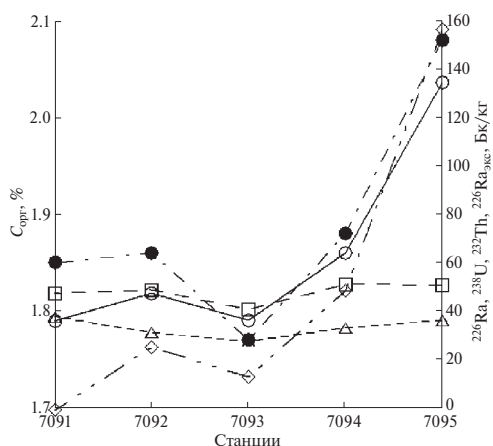


Рис. 2. Концентрации ^{226}Ra (○), ^{238}U (△), ^{232}Th (□), $^{226}\text{Ra}_{\text{экс}}$ (◇), Сорг (●) на станциях в Троге Орла.

^{226}Ra может составлять до 95–99% от общего содержания ^{226}Ra в осадке.

Как показано в работах [10, 11], прямой перенос радия из морской воды в осадки является существенным фактором для его аккумуляции в поверхностном слое донных осадков.

Характер связи содержания $C_{\text{орг}}$ в осадке с концентрацией ^{226}Ra , ^{238}U , ^{232}Th и величиной эксцесса ^{226}Ra в Троге Орла показан на рис. 2.

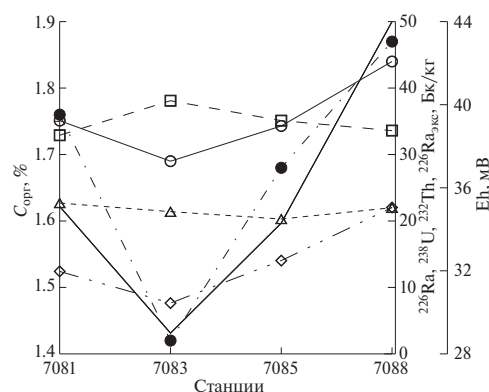


Рис. 3. Концентрации ^{226}Ra (○), ^{238}U (△), ^{232}Th (□), $^{226}\text{Ra}_{\text{экс}}$ (◇), Сорг (●) на станциях в северо-западном районе акватории Шпицбергена.

Коэффициенты корреляции, характеризующие плотность связи концентрации радионуклидов в осадках с параметрами среды, приведены в табл. 4.

Связь концентрации ^{226}Ra и $^{226}\text{Ra}_{\text{экс}}$ с содержанием в осадке органического вещества хорошо выражена, коэффициент корреляции $R = 0.94$ и 0.92 соответственно, что указывает на существенный вклад биологического сообщества в накопление ^{226}Ra в донных осадках зоны повышенной продуктивности. Концентрация ^{226}Ra и значение величины эксцесса ^{226}Ra отрицательно связаны с величиной окислительно-восстановительного потенциала осадка

Таблица 3. Скорости осадкообразования в районе Шпицбергена

Колонка	Широта N	Долгота E	Скорость седиментации	Район
PS66/308–3	81°07.7	12°35.9	3.9 см/1000 лет [14]	Северный склон
PS66/309–1	81°11.2	12°59.1	4.8 см/1000 лет [14]	Северный склон
HN13–04-GC	78°23.4	12°22.45	14 см/1000 лет [15]	Западный склон
BASICC8	77°98	26°8	103 см/1000 лет [16]	Трог Орла
St1245	77°50	19°13	186.95 см/1000 лет [17]	Стур фиорд
St20	74°82	18°02	63 см/1000 лет [18]	Юг акватории
S2528	80°49	29°2	22 см/1000 лет [19]	Трог Орла

Таблица 4. Корреляционная матрица связи концентраций ^{226}Ra , ^{238}U , ^{232}Th и $^{226}\text{Ra}_{\text{экс}}$, Бк/кг, с параметрами среды (при уровне вероятности $P = 0.95$ достоверная величина коэффициента корреляции равна 0.52)

	Глубина, м	^{226}Ra , Бк/кг	^{238}U , Бк/кг	^{232}Th , Бк/кг	$C_{\text{орг}}$, %	$C_{\text{карб}}$, %	Eh , мВ	Фракция <60 мкм	$^{226}\text{Ra}_{\text{экс}}$, Бк/кг
Глубина, м	1.00	–0.44	–0.70	–0.63	–0.54	0.60	–0.04	–0.65	–0.36
^{226}Ra , Бк/кг		1.00	0.62	0.64	0.50	–0.52	–0.48	0.40	0.98
^{238}U , Бк/кг			1.00	0.95	0.73	–0.79	–0.10	0.76	0.59
^{232}Th , Бк/кг				1.00	0.72	–0.81	–0.03	0.78	0.53
$C_{\text{орг}}$, %					1.00	–0.80	0.13	0.81	0.39
$C_{\text{карб}}$, %						1.00	–0.14	–0.87	–0.3905
Eh , мВ							1.00	0.34	–0.54
Фракция <60 мкм								1.00	0.28
$^{226}\text{Ra}_{\text{экс}}$, Бк/кг									1.0

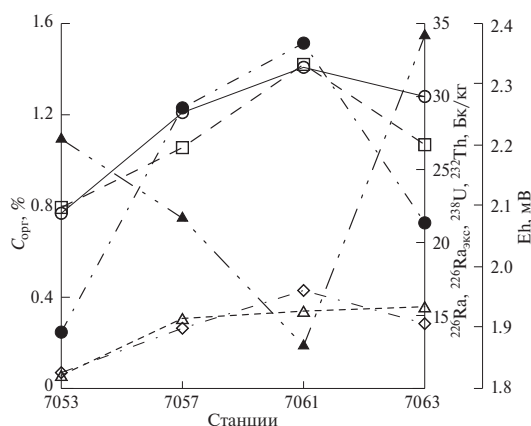


Рис. 4. Концентрации ^{226}Ra (○), ^{238}U (△), ^{232}Th (□), $^{226}\text{Ra}_{\text{экс}}$ (◇), $\text{C}_{\text{орг}}$ (●) и значения Eh (▲) на станциях в юго-западном районе акватории Шпицбергена.

($R = -0.88$). Зависимость концентрации ^{238}U и ^{232}Th от Eh слабо выражена, и корреляция недостоверна.

Характер связи содержания $\text{C}_{\text{орг}}$ в осадке с концентрацией ^{226}Ra , ^{238}U , ^{232}Th и величиной эксцесса ^{226}Ra в северо-западном районе акватории Шпицбергена показан на рис. 3.

Концентрации ^{226}Ra и $^{226}\text{Ra}_{\text{экс}}$ на станциях северо-западного района симбатно изменяются с содержанием $\text{C}_{\text{орг}}$ в осадке. Увеличение терригенной составляющей в осадке, на что указывает повышение концентрации ^{232}Th , приводит к относительно-му снижению концентрации $\text{C}_{\text{орг}}$ в осадке. Степень

Таблица 4. Корреляционная матрица связи концентраций ^{226}Ra и $^{226}\text{Ra}_{\text{экс}}$ (Бк/кг) с параметрами среды $\text{C}_{\text{орг}}$, $\text{C}_{\text{карб}}$ (%) и Eh (мВ) (при уровне вероятности $P = 0.95$ достоверная величина коэффициента корреляции равна 0.85)

	^{226}Ra	$\text{C}_{\text{орг}}$	$\text{C}_{\text{карб}}$	Eh	$^{226}\text{Ra}_{\text{экс}}$
^{226}Ra	1.00	0.94		-0.86	1.00
$\text{C}_{\text{орг}}$		1.00		-0.91	0.99
$\text{C}_{\text{карб}}$			1.00		
Eh				1.00	-0.86
$^{226}\text{Ra}_{\text{экс}}$					1

Таблица 5. Матрица коэффициентов корреляции ^{226}Ra , ^{238}U и ^{232}Th с параметрами среды в северо-западном районе акватории Шпицбергена

	^{226}Ra , Бк/кг	^{232}Th , Бк/кг	$\text{C}_{\text{орг}}$, %	Eh , мВ	$^{226}\text{Ra}_{\text{экс}}$
^{226}Ra , Бк/кг	1.00		0.92		0.99
^{232}Th , Бк/кг		1.00	-0.93	0.99	
$\text{C}_{\text{орг}}$, %			1.00	-0.97	0.89
Eh , мВ				1.00	
$^{226}\text{Ra}_{\text{экс}}$					1.00

окисленности осадка также увеличивается (Eh растет), и количество $\text{C}_{\text{орг}}$ уменьшается. При этом концентрация $\text{C}_{\text{орг}}$ изменяется в противофазе с содержанием ^{232}Th . Связь концентрации ^{238}U с содержанием ^{226}Ra , ^{232}Th и $\text{C}_{\text{орг}}$ статистически недостоверна. Значения коэффициентов корреляции приведены в табл. 5.

В северо-западном районе акватории Шпицбергена, так же как и в Троге Орла, концентрация ^{226}Ra и эксцесс $^{226}\text{Ra}_{\text{экс}}$ увеличиваются с ростом содержания $\text{C}_{\text{орг}}$. Концентрация ^{232}Th положительно связана с Eh ($R = 0.99$) и уменьшается с увеличением $\text{C}_{\text{орг}}$ ($R = -0.93$). Содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ снижается с увеличением Eh ($R = -0.97$).

В юго-западном районе акватории Шпицбергена концентрации ^{226}Ra и $^{226}\text{Ra}_{\text{экс}}$ увеличиваются с содержанием $\text{C}_{\text{орг}}$ и снижаются с увеличением Eh и окислением $\text{C}_{\text{орг}}$ (рис. 4).

С увеличением глубины Eh снижается, а $\text{C}_{\text{карб}}$ растет ($R = 0.96$) (табл. 6).

На северном склоне Шпицбергена (станции 7072 и 7074) концентрация $\text{C}_{\text{орг}}$ уменьшается с увеличением Eh . Концентрации ^{226}Ra , ^{238}U , ^{232}Th увеличиваются с ростом содержания $\text{C}_{\text{орг}}$ и снижаются с глубиной и величиной Eh (табл. 7).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные о концентрации ^{226}Ra , ^{238}U и ^{232}Th показывают, что превышение содержания радия над его равновесной концентрацией с ураном в осадке обусловлено поступлением в осадки ^{226}Ra , накопленного морской биотой, абсорбированного баритом, детритом, а также другими органическими остатками морских организмов из морской воды. При этом доля ^{226}Ra , неравновесного с ^{238}U , пропорциональна количеству органического углерода в поверхностном слое осадка. В целом для всего массива наблюдений концентрации ^{226}Ra , ^{238}U и ^{232}Th величина $^{226}\text{Ra}_{\text{экс}}$ увеличиваются с ростом содержания в осадке органического углерода и негативно связаны с содержанием $\text{C}_{\text{карб}}$.

Доля радия, образованного при распаде ^{230}Th ($^{226}\text{Ra}_{\text{до}}$), в общем содержании радия в осадке северного континентального склона Шпицбергена не превышает 5–19%. Величина эксцесса ^{226}Ra в измеренных пробах составляет от 24 до 73% от величины концентрации ^{226}Ra в осадке. С увеличением глубины концентрации ^{238}U и ^{232}Th снижаются ($R = -0.79$, -0.81 соответственно). На станциях с глубинами более 1200 м снижение концентрации ^{226}Ra и ^{238}U с глубиной более выражено ($R = -0.74$ и -0.75 соответственно).

В области зоны повышенной биопродуктивности (Трог Орла) связь концентрации ^{226}Ra и $^{226}\text{Ra}_{\text{экс}}$ с содержанием в осадке органического вещества хорошо выражена, коэффициенты корреляции $R = 0.94$ и 0.92 соответственно, что указывает на существенный вклад биологического сообщества в накопление ^{226}Ra в донных осадках. При этом увеличения концентрации ^{238}U и ^{232}Th в осадке не отмечено. Эта закономерность

Таблица 6. Матрица коэффициентов корреляции ^{226}Ra , ^{238}U , ^{232}Th и $^{226}\text{Ra}_{\text{экс}}$ с параметрами среды в юго-западном районе акватории Шпицбергена

	Глубина	^{226}Ra , Бк/кг	^{238}U , Бк/кг	^{232}Th , Бк/кг	$C_{\text{орг}}, \%$	$C_{\text{карб}}, \%$	$^{226}\text{Ra}_{\text{экс}}$, Бк/кг
Глубина	1.00					0.96	
^{226}Ra , Бк/кг		1.00	0.97	0.90	0.85		0.97
^{238}U , Бк/кг			1.00				
^{232}Th , Бк/кг				1.00	0.90		
$C_{\text{орг}}$					1.00		0.91
$C_{\text{карб}}$						1.00	
$^{226}\text{Ra}_{\text{экс}}$, Бк/кг							1.00

Таблица 7. Концентрации ^{226}Ra , ^{238}U , ^{232}Th , $^{226}\text{Ra}_{\text{экс}}$ на станциях северного склона Шпицбергена

Станции	Глубина	^{226}Ra , Бк/кг	^{238}U , Бк/кг	^{232}Th , Бк/кг	$^{226}\text{Ra}_{\text{экс}}$, Бк/кг	$C_{\text{орг}}, \%$	$C_{\text{карб}}, \%$	Eh , мВ
7072	2041	35.5 ± 1.3	25.5 ± 1.7	40.1 ± 1.3	10 ± 3	1.72	0.54	132
7074	2503	32 ± 0.79	20.6 ± 1.26	32.7 ± 1.0	11.4 ± 2	1.68	1.02	227

выполняется и в других районах акватории Шпицбергена. Концентрация ^{226}Ra и значение эксцесса ^{226}Ra отрицательно связаны с величиной окислительно-восстановительного потенциала осадка.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор признателен сотрудникам института Новичкову Е.А. и Стародымову Д.П. за отбор проб осадков, помощь в выполнении измерений и полезные советы при подготовке материалов публикации.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации FMWE-2021-0007. Отбор проб осадков в экспедициях ИО РАН проведен по теме госзадания Минобрнауки № FMWE-2021-0006.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор данной статьи заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Думанская И.О. Система Баренцева моря / Под ред. А.П. Лисицына. М.: ГЕОС, 2021. С. 179–194.
- Харин Г.С., Ерошенко Д.В., Исаченко С.М., Булохов А.В., Малафеев Г.В., Политова Н.В. // Океанологические исследования. 2020. Т. 48. № 2. С. 135–150.
- Титова Е.Ф., Ахмедзянов В.Р. // Мониторинг. Наука и технологии. 2020. Вып. 3. № 12. С. 35–47.
- Маслов А.В., Политова Н.В., Козина Н.В., Шевченко В.П., Алексеева Т.Н. // Литология и полезные ископаемые. 2020. № 1. С. 3–27.
- Иванов Г.И. НАЗВАНИЕ КНИГИ СПб: ВНИИОкеанология, 2002. 153 с.
- Yakovlev E., Puchkov A. // Mar. Pollut. Bull. 2020. Vol. 160. Article 111571. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111571>
- Yakovlev E., Puchkov A., Druzhinin S. // Mar. Pollut. Bull. 2023. Vol. 189. Article 114809. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.114809>
- Маслов А.В., Политова Н.В., Кловиткин А.А., Козина Н.В., Кравчишина М.Д., Новигатский А.Н., Новичкова Е.А., Шевченко В.П. // Докл. РАН. Науки о земле. 2022. Т. 507. № 2. С. 323–331.
- Le Roy E., Sanial V., Charette M.A., van Beek P., Lacan F., Jacques S.H.M., Henderson P.B., Souhaut M., García-Ibáñez M.I., Jeandel C., Pérez F.F., Sarthou G. // Biogeosciences. 2018. Vol. 15. P. 3027–3048.
- Старик И.Е., Кузнецов Ю.В., Легин В.К. // Радиохимия. 1959. Т. 1. № 3. С. 321–324.
- Кузнецов Ю.В., Симоняк З.В., Лисицын А.П., Френклин М.С. // Геохимия. 1968. № 3. С. 323–333.
- Кравчишина М.Д., Кловиткин А.А., Володин В.Д., Глуховец Д.И., Дубинина Е.О., Круглинский И.А., Кудрявцева Е.А., Матуль А.Г., Новичкова Е.А., Политова Н.В., Саввичев А.С., Силкин В.А., Стародымова Д.П. // Океанология. 2022. Т. 62. № 4. С. 660–663.
- Кравчишина М.Д., Кловиткин А.А., Володин В.Д., Глуховец Д.И., Дубинина Е.О., Круглинский И.А., Кудрявцева Е.А., Матуль А.Г., Новичкова Е.А., Политова Н.В., Саввичев А.С., Силкин В.А., Стародымова Д.П. // Океанология. 2022. Т. 62. № 4. С. 660–663.
- Winkelmann D., Stein C., Schfer R., Mackensen A. // Geochem. Geophys. Geosyst. 2008. Vol. 9. P. 1–14.
- Butschek F., Arosio R., William E.N., Noormets A.R., Howe J.A. // Arktos. 2019. Vol. 5. P. 1–14.
- Vare L.L., Masse G.B. // Holocene. 2010. Vol. 20. P. 637–643.
- Winkelmann D., Knies J. // Geochem. Geophys. Geosyst. 2005. Vol. 6. N 9. P. 1–22.
- Pathirana I., Knies J., Felix M., Mann U. // Clim. Past. 2014. Vol. 10. P. 569–587.
- Иванова Е.В., Мурдмаа И.О. // Система Баренцева моря / Под ред. А.П. Лисицына. М.: ГЕОС, 2021. С. 109–126.
- Кудрявцева Е.А., Кравчишина М.Д., Паутова Л.А., Русанов И.И., Силкин В.А., Глуховец Д.И., Торгунова Н.И., Нецветова О.П., Политова Н.В., Кловиткин А.А., Саввичев А.С. // Докл. РАН. Науки о земле. 2023. Т. 508. № 1. С. 108–114.

21. Glukhovets D., Sheberstov S., Vazyulya S., Yushmanova A., Salyuk P., Sahling I., Aglova E. // Remote Sens. 2022. V. 14. N 19. P. 4995.
22. Poulton A.J., Painter S.C., Young J.R. et al. // Global Biogeochem. Cycles. 2013. Vol. 27. P. 1023–1033.
23. Доманов М.М., Сапожников Ю.А., Сурин Н.М., Водяная Е.Г. // Радиохимия. 2004. Т. 46. № 2. С. 188–192.
24. Доманов М.М., Амбросимов А.К., Новичкова Е.А. // Радиохимия. 2019. Т. 61. № 5. С. 446–449.

DISTRIBUTION FEATURES OF ^{238}U , ^{232}Th AND ^{226}Ra IN BOTTOM SEDIMENTS OF THE SHELF AND CONTINENTAL SLOPE OF SVALBARD

M. M. Domanov

*Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Nakhimovskii pr., 36, Moscow, 117997 Russia
e-mail: domanov@ocean.ru*

Received July 22, 2023; revised December 27, 2023; accepted December 29, 2023

Abstract—The features of the distribution of concentrations of ^{238}U , ^{232}Th and ^{226}Ra in the surface layer of bottom sediments in the bottom sediments of the shelf and continental slope of Svalbard are considered. The content of ^{226}Ra , ^{232}Th , and ^{238}U varied in the range 22–134.3, 22.4–50.9, and 10.9–37.7 Bq/kg, respectively. The amount of ^{226}Ra nonequilibrium with ^{238}U ($^{226}\text{Ra}_{\text{ex}}$) ranged from 23 to 73% of the total ^{226}Ra content in sediments. The maximum concentrations of ^{226}Ra , ^{238}U , ^{232}Th and $^{226}\text{Ra}_{\text{ex}}$ (134.3, 37.7, 50.9, and 98.2 Bq/kg, respectively) were obtained in the area of increased bioproductivity (Eagle Trough). In this zone, the relationship between the concentrations of ^{226}Ra and $^{226}\text{Ra}_{\text{ex}}$ with the content of organic matter in sediment is well expressed, the correlation coefficients are $R = 0.94$ and 0.92 , respectively, which indicates a significant contribution of the biological community to the accumulation of ^{226}Ra in bottom sediments. The ^{226}Ra concentration and the ^{226}Ra excess value are negatively related to the redox potential of the sediment ($R = -0.88$). This pattern is also true in other areas of the Svalbard waters. In general, for the entire array of observations, the concentrations of ^{238}U and ^{232}Th increase with increasing content of organic carbon in the sediment ($R = 0.72$ and 0.7 , respectively). The concentrations of ^{238}U and ^{232}Th decrease with increasing C_{carb} content in the sediment ($R = -0.79$ and -0.81 , respectively). The data obtained indicate the need to take into account the ^{226}Ra excess when assessing the total natural radioactivity of marine sediments, the value of which may exceed the radioactivity of ^{238}U and ^{232}Th .

Keywords: Barents Sea, bottom sediments, radium, thorium, uranium

УДК 546.799.3/5

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Np, Pu И Am В ВОДЕ, ВЗВЕШЕННОМ ВЕЩЕСТВЕ И ДОННЫХ ОСАДКАХ ЗАЛИВА ПЕТРА ВЕЛИКОГО

© 2024 г. Н. В. Кузьменкова^{а, *}, В. Г. Петров^а, А. К. Рожкова^{а, б}, Э. А. Токарь^с, К. Ши^с, С. Н. Калмыков^а, Х. Хоу^с

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

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

^сИнститут химии ДВО РАН, 690022, Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, д. 159

^сУниверситет Ланчжоу, Китай, Сиань, Тиашиу соуф роад, 222

*e-mail: kuzmenkovav@ty.msu.ru

Получена 21.08.2023, после доработки 18.12.2023, принята к публикации 19.12.2023

Проанализировано содержание ^{237}Np , $^{239, 240}\text{Pu}$ и ^{241}Am в морской воде, взвешенном веществе и кернах донных осадков Уссурийского и Амурского заливов, отобранных в июле 2021 и августе 2022 гг. Впервые определены удельные активности ^{237}Np , $^{239, 240}\text{Pu}$ и ^{241}Am в воде залива Петра Великого, которые составили $(19\text{--}105) \times 10^{-3}$, $2.0\text{--}5.3$ и $24.1\text{--}33.5$ мБк/м³ соответственно. Удельные активности, а также соотношение изотопов $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ (~ 0.18) в донных осадках определенно указывают, что основным источником поступления плутония являются глобальные выпадения. Определены скорости осадконакопления для Амурского залива (в эстуарии р. Раздольная) — 0.9 мм/год и для Уссурийского залива — 4.1 мм/год. Установлены коэффициенты перехода актинидов для залива Петра Великого: растворенные формы, включая коллоиды — взвешенное вещество — донный осадок.

Ключевые слова: актиниды, нептуний, плутоний, америций, Уссурийский залив, Амурский залив, вода, взвешенное вещество, донные осадки

DOI: 10.31857/S0033831124010153

В последнее десятилетие все большую озабоченность вызывает сброс радиоактивных отходов в Японское море и прилегающие прибрежные воды. Через 10 лет после аварии на станции Фукусима-1 правительство Японии приняло решение сбросить более миллиона тонн жидких радиоактивных отходов в Мировой океан [1]. На основе междисциплинарного подхода, объединяющего данные открытых источников, авторитетные сведения и выводы, показано, что, поскольку океан является сложной и изменчивой системой и радионуклиды могут быть перераспределены океаническими течениями и вихрями, сброс радиоактивных сточных вод вызовет или может вызвать загрязнение рыбной продукции и рыболовных угодий и окажет негативное воздействие на морских обитателей и человека [2]. Согласно отчетам по мониторингу водоочистных сооружений, проводимым Tokyo Electric Power Company Holdings, Inc. (TEPCO) (TEPCO, 2012–2020 гг.), управлением по ядерному регулированию Японии (NRA) (NRA, 2013–2020 гг.), накопленные жидкие радиоактивные отходы в основном содержат ^3H , ^{14}C , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{125}Sb , ^{90}Sr , ^{129}I , ^{99}Tc , ^{106}Ru и ^{238}Pu [3, 4].

Первоначально широкое распространение радионуклидов в морской среде было вызвано испытаниями ядерного оружия в атмосфере [5; 6]. Среди

радионуклидов, попавших в Мировой океан, наибольшее значение имеют продукты деления — ^{90}Sr и ^{137}Cs , а также актиниды — $^{238, 239, 240}\text{Pu}$, ^{237}Np и ^{241}Am . Локальный вклад в воды Тихого океана в районе Японского моря внесли выпадения радиоактивных осадков в результате американских и французских испытательных программ и сброса ядерных отходов [7]. Широкомасштабные исследования радиоактивности морской среды в Дальневосточном регионе начались после аварии на станции Фукусима-1 (11 марта 2011 г.) [8–13]. Однако большинство исследований в области морской радиологии посвящены радионуклидам йода, стронция и цезия, потому что они широко участвуют в биогеохимических циклах и чаще попадают в пищевую цепь человека; их также относительно легко детектировать. Соединения актинидов в природных водах часто не находятся в состоянии термодинамического равновесия, а их миграционное поведение определяется тем, в какой форме нуклиды попадают в водную систему [14]. Поэтому одной из первых задач является определение источника поступления актинидов в морскую среду. Среди актинидов особую важность имеют нептуний, плутоний и америций. Например, в одной тонне отработанного уранового топлива теплового реактора после 10 лет выдержки содержится порядка 8.7 кг Pu,

0.45 кг Np, 0.58 кг Am и гораздо меньшее количество других трансурановых элементов [15].

В отличие от продуктов деления, актиниды не так активно мигрируют в воде, а относительно быстро аккумулируются в осадках. В целом донные отложения являются важнейшими природными архивами, фиксирующими информацию об изменениях в окружающей среде за период осадконакопления. Проблема количественной оценки миграции актинидов в системе вода — донные осадки и определения механизмов их вертикальной миграции по керну донных отложений остается недостаточно изученной.

Для залива Петра Великого проведено большое количество исследований экологической, геохимической, биологической и других направленностей. Большинство работ посвящено геологическим и экологическим исследованиям [16–24]. Радиационной оценке состояния донных осадков залива Петра Великого посвящено гораздо меньше работ [17; 23; 25; 26]. На территории исследования можно было ожидать влияние двух больших катастроф — аварии в бухте Чажма и аварии на станции Фукусима-1. Однако было установлено, что после аварии на станции Фукусима-1 (2011 г.) радиоактивные вещества не попали в залив Петра Великого [10]. После аварии в бухте Чажма (1985 г.) донные осадки были загрязнены в основном ^{60}Co , период полураспада которого — 5.2 г. Следовательно, в настоящее время его влияние незначительно (активность уменьшилась более чем в 150 раз). Кроме того, Амурский залив не подвергся влиянию этой катастрофы [27].

Целью нашего исследования была количественная оценка распределения Pu, Np и Am в системе вода — взвешенное вещество — донные отложения для Амурского и Уссурийского заливов. Кроме того, важно было определить актуальное на сегодняшний день содержание Pu, Np и Am в воде, взвешенном веществе и донных осадках, так как данные по концентрации этих элементов представляют особую ценность для будущих исследований по оценке дозовой нагрузки и биоаккумуляции в морской среде.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Уссурийский и Амурский заливы являются заливами второго порядка в заливе Петра Великого, который расположен в северо-западной части Японского моря, на границе умеренной и субтропической зон, характеризуется многообразием прибрежных грунтов, физико-химических условий среды и сложностью гидрологического режима. Залив Петра Великого в целом выделяется не только как уникальный природно-климатический регион, где сочетаются виды умеренных и субтропических широт, но и как достаточно загрязненная акватория, особенно в своей северной части. Берега залива Петра Великого образовались в четвертичном периоде, для которого характерно чередование трансгрессивных

и регрессивных эпох (наступление и отступление моря). Различные состояния уровня моря нашли отражение в надводных и подводных морских террасах, волноприбойных нишах, расположенных значительно выше современного уровня моря, затопленных пляжах и долинах рек [28].

Уссурийский залив — крупнейший водоем залива Петра Великого, расположенный в его северо-восточной части и ограниченный с запада полуостровом Муравьева-Амурского и островами архипелага Императрицы Евгении (Русский, Попова, Рейнеке и др.), а с востока — островом Аскольд. На берегах Уссурийского залива работают различные предприятия судоремонтной, строительной, топливной и сельскохозяйственной отраслей. Воды залива используются для прибрежного рыболовства и аквакультуры. В северной, верхней части залива расположена крупная рекреационная зона.

Амурский залив отличается высоким содержанием органического вещества. На северо-западе в Амурский залив впадает вторая по величине южного Приморья река Раздольная, которая играет большую роль в функционировании экосистемы залива [29]. Суммарный твердый сток реки равен 462 тыс. т при величине ионного стока 157 тыс. т. В этой части залива происходит смешение пресных и соленых морских вод, которое ведет к продолжению процессов флокуляции и образования оксигидроксидов Fe и Mn, на поверхности которых сорбируются тяжелые металлы. Дополнительно на химический состав донных осадков влияют гумусовые вещества, содержащие химические элементы, накопленные организмами и растениями еще при жизни, и антропогенные факторы, которые могут проявляться в восточной части залива вдоль береговой черты г. Владивостока [16].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В результате полевых работ в Амурском и Уссурийском заливах были отобраны 2 керна донных осадков и 3 пробы воды (рис. 1). Для отбора керна донных отложений использовался модифицированный поршневой бур ударного типа [30] с диаметром пробоотборника 110 мм. Было отобрано 2 керна: один в Амурском (глубина отбора — 10.3 м, мощность — 52 см) и один в Уссурийском заливе (глубина отбора — 12 м, мощность — 32 см). Кроме того, на трех точках в Уссурийском заливе через полипропиленовые фильтры переменной пористости с размером пор 1–5 мкм было прокачено от 5000 до 6500 л морской воды. На каждой точке фильтры были установлены последовательно один за другим, при забивании первого фильтра его подписывали и заменяли на новый. Второй фильтр оставался неизменным все время отбора (табл. 1).

Чем ближе к открытому морю располагалась точка, тем меньшее количество взвеси осаждалось на фильтрах. Отфильтрованную воду отбирали в пластиковые бочки (50 л) и доставляли в Институт химии ДВО

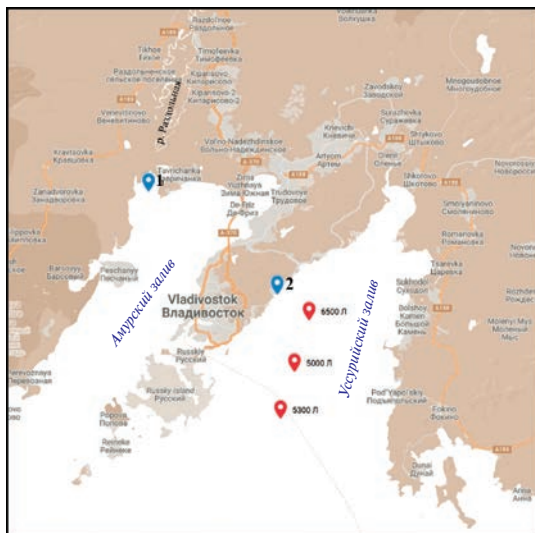


Рис. 1. Месторасположение точек отбора кернов донных осадков и воды (синие точки — отбор кернов осадков, красные — отбор воды; цифрами указан прокачанный через фильтры объем).

РАН для проведения соосаждения актинидов с гидроксидом железа по методике, разработанной авторами. Подробно методика соосаждения актинидов из проб большого объема описана в работе [31].

После отбора керны донных осадков также доставляли в лабораторию Института химии ДВО РАН. Для последующего проведения аналитических исследований на содержание радионуклидов производили послойный отбор образцов из центральной части керна площадью 4×5 см, деформация осадка была минимальной, и не происходило загрязнения донных отложений по стенкам пробоотборника. Керны из заливов нарезали на слои 1 см. При отборе проб производили детальные измерения объема пробы для определения плотности осадка, которую в дальнейшем использовали для расчета суммарных запасов анализируемых актинидов. Каждый из образцов просушивали при температуре 105°C в течение 8 ч, затем перетирали и помещали в емкость с заданной геометрией для дальнейшего проведения гамма-спектрометрического анализа.

Определение Np, Pu и Am проводили методом тандемного квадрупольного ИСП-МС/МС (Agilent 8800) в Университете Ланчжоу (Китай). Пробу (около 5 г) взвешивали в стакане и озоляли при 450°C

Таблица 1. Количество фильтров, отобранных в Уссурийском заливе

Количество прокачанной воды, л	Первый фильтр (1–5 мкм, шт.)	Второй фильтр (1–5 мкм, шт.)
6500	5	1
5000	4	1
5300	2	1

в течение 10 ч для удаления органических веществ, в озоленную пробу добавляли метки: ^{242}Pu и ^{243}Am (~ 0.05 Бк каждого на пробу). После разбавления водой (Milli-Q) добавляли NH_3 для стабилизации pH 8–9. Осадок растворяли в HCl , валентные состояния Np и Pu корректировали до Pu(IV) и Np(IV) с помощью KHSO_3 и HNO_3 , приготовленный раствор загружали на колонку TEVA (2 мл). Промывали 100 мл 4 М HNO_3 , с помощью 60 мл 6 М HCl смывали торий, который может присутствовать в природных образцах. Фракцию Np/Pu смывали с помощью 40 мл 0.1 М $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ –2 М HCl . Для отделения америция использовали колонку DGA (2 мл). Америций смывали с помощью 40 мл 0.5 М HCl . Подробная методика описана в работе [32]. Пределы обнаружения составляют: 1.8 фг (0.047 мкБк) для ^{237}Np , 6.7 фг (15.4 мкБк) для ^{239}Pu , 3.0 фг (25.2 мкБк) для ^{240}Pu и 0.9 фг (114.2 мкБк) для ^{241}Am .

Адсорбция актинидов на взвешенном веществе и донном осадке представлена коэффициентом распределения между твердой и жидкой фазами

$$K_d (\text{л/кг}) = C_s/C_e,$$

где C_s — концентрация актинида, адсорбированного на твердой фазе (Бк/кг), C_e — концентрация актинида в водной фазе (Бк/л) [33].

Для определения скорости осадконакопления с помощью техногенного Pu на эпюре его вертикального распределения был выделен пик, который соответствует максимуму глобальных выпадений в 1963 г. (основные испытания ядерного оружия в Северном полушарии). Для подтверждения условия, что пик относится к глобальным выпадениям и соответствует 1963 г., было проведено определение соотношений изотопов $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В воде Уссурийского залива определены ультранизкие концентрации Np, Pu и Am (табл. 2). Атомные соотношения четко указывают на источник поступления радионуклидов — глобальные выпадения. Определено, что локальные источники не оказали влияния на содержание актинидов в воде.

Изотопные соотношения плутония, полученные в результате испытаний ядерного оружия, зависят от мощности взрыва и изотопного состава плутония в делящихся материалах. Высокие отношения активностей $^{241}\text{Pu}/^{239}, ^{240}\text{Pu}$, высокие отношения атомов $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ (0.3) и более низкие отношения активностей $^{238}\text{Pu}/^{239}, ^{240}\text{Pu}$ (< 0.01) наблюдались после термоядерных испытаний, проведенных США в 1950-х гг., а более низкие отношения атомов $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ (0.036–0.063) — в ядерных испытаниях, проведенных бывшим СССР (Семипалатинский полигон). После введения моратория на испытания ядерного оружия в атмосфере, подписанного в 1963 г., новое поступление радионуклидов, произведенных в результате испытаний

в стратосфере, было ограничено, так как их вклад был незначительным. Поэтому максимумы концентраций радионуклидов, полученных в результате испытаний (например, ^{14}C , ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu и ^{241}Pu), в нижней тропосфере наблюдались в 1963 г. [34]. Для плутония, полученного при взрыве ядерной бомбы (глобальные выпадения), отношение активностей $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, ^{240}Pu составляет ~ 0.03 , отношение активностей $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, ^{240}Pu — 13–15, а отношение атомов $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ — 0.18. Таким образом, источником плутония в воде Уссурийского залива являются глобальные выпадения.

По оценкам, в ходе наземных испытаний ядерного оружия в окружающую среду было выброшено до 3 т ^{237}Np . В ходе ряда исследований, посвященных изучению поведения трансурановых радионуклидов в различных экосистемах, измерено соотношение атомов $^{237}\text{Np}/^{239}\text{Pu}$ в различных почвах Северного полушария. Полученные данные свидетельствуют о том, что глобальное соотношение $^{237}\text{Np}/^{239}\text{Pu}$ в радиоактивных осадках составляет около 0.45, а общее количество ^{237}Np — 1.5 т [35]. В образцах воды из Уссурийского залива соотношение $^{237}\text{Np}/^{239}\text{Pu}$ выше уровня глобальных выпадений. Однако стоит учитывать, что в работе [35] были проанализированы образцы почв. Поведение же нептуния и плутония в морской среде различно, что приводит и к изменению атомного соотношения. Так, плутоний более активно удерживается осадками по сравнению с нептунием (см. ниже), что приводит к увеличению соотношения $^{237}\text{Np}/^{239}\text{Pu}$ в морской воде. Проведенное в данной работе измерение соотношения $^{237}\text{Np}/^{239}\text{Pu}$ является первым для данного региона. Кроме того, из-за гораздо более низкого содержания нептуния измеренное соотношение атомов $^{237}\text{Np}/^{239}\text{Pu}$ в большей степени зависит от метода измерения и, следовательно, более изменчиво, чем, например, соотношение атомов $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ [36].

Количество америция в воде залива Петра Великого соответствует средней концентрации в Тихом океане. Установлено, что в Тихом океане концентрация ^{241}Am увеличивается от менее 1 мБк/м³ на поверхности до 9–20 мБк/м³ на глубинах до 600–900 м, а затем плавно снижается с увеличением глубины [37].

Анализ актинидов в фильтрах с порами 1–5 мкм показал наличие актинидов в частицах указанного размера (взвешенного вещества) (табл. 3). Америций в фильтрах был ниже предела обнаружения, что указывает на его миграцию преимущественно в растворенном состоянии.

Результаты исследования взвешенного вещества показывают, что при выходе в открытое море количество взвешенного вещества и количество

актинидов в нем уменьшаются. Это может указывать на так называемый «эффект разбавления» при условии большего перемешивания водных масс.

Установлено, что в подземных водах доля растворенного плутония составляет 25–35%, оставшаяся часть мигрирует со взвешенным веществом [38]. В морской среде от 52 до 96% актинидов мигрирует в растворенном состоянии или связано с частицами ≤ 0.45 мкм [39]. Роль взвешенного вещества в миграции актинидов не столь существенна, как, например, роль коллоидов, однако для морской среды она имеет важное значение с точки зрения биодоступности. Коэффициенты распределения (взвешенное вещество — вода) составили 0.11–0.3 и 0.02–0.07 для ^{237}Np и $^{239}, ^{240}\text{Pu}$ соответственно. Таким образом, в данной работе мы количественно оценили распределение актинидов со взвешенным веществом размером 1–5 мкм в заливе Петра Великого. Количество нептуния и плутония, мигрирующего со взвешенным веществом размером 1–5 мкм, оценивается в 0.04% для плутония и 0.1% для нептуния.

Распределение плутония в донных осадках обоих заливов имеет выраженные пики с максимальной концентрацией (рис. 2). Можно заметить, что профили вертикального распределения плутония, нептуния и америция в целом повторяются для обоих кернов. Это указывает на вероятный один источник их поступления в донные осадки. В результате исследования кернов донных осадков актиниды обнаружены во всех исследованных горизонтах. Таким образом, мощность отобранного керна не позволяет определить время попадания первых актинидов в заливы.

Удельные активности актинидов в Амурском заливе выше, чем в Уссурийском, примерно в два раза. Это может указывать на сильный их вынос с водосбора рекой Раздольная, в эстуарии которой находится точка отбора керна в Амурском заливе.

Ранее для Амурского залива было определено, что исследуемая территория не является радиоактивно загрязненной. Максимальная удельная активность ^{137}Cs составляет 10 Бк/кг, а его запас — 0.16 Бк/м². Несмотря на некоторые различия в минералогических профилях, процесс осадконакопления в течение 150 лет был равномерным, и скорость осадконакопления определена в 0.43–0.5 мм/год [40]. Точка отбора керна, представленного в данном исследовании, находится значительно ближе к устью реки Раздольная, поэтому скорость осадконакопления здесь выше в два раза и составляет 0.9 мм/год. Отобранный керн характеризуется повышенным содержанием сапропеля, который начинается с плотного спрессованного слоя (0–7 см), с частичной

Таблица 2. Удельные активности и атомные отношения актинидов в воде Уссурийского залива после фильтрования (фильтр 1–5 мкм)

Номер точки	$^{237}\text{Np} \times 10^{-3}$, мБк/м ³	^{239}Pu , мБк/м ³	^{240}Pu , мБк/м ³	^{241}Am , мБк/м ³	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	$^{237}\text{Np}/^{239}\text{Pu}$
6500	19.8–105.7	2.0–5.3	1.4–2.7	24.1–33.5	0.17–0.19	0.71–2.66
5300	38.2–105.6	2.3–3.8	1.6–2.4	12.1–39.8	0.16–0.18	0.91–3.99

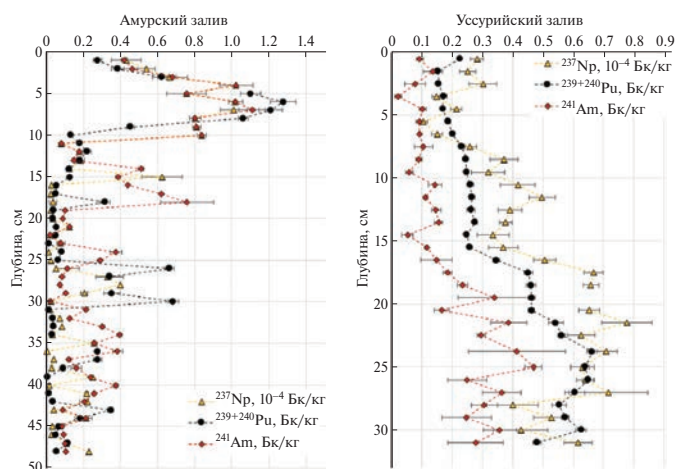


Рис. 2. Вертикальное распределение актинидов по профилям Амурского и Уссурийского заливов ^{237}Np и т. д., 10^{-4} Бк/кг.

примесью частиц песка (7–17 см) и переходом к глиноподобным осадкам легкого (17–22 см) и тяжелого (22–40 см) типов. Плотность горизонтов варьируется от 0.5 до 1.2 г/см³. Рентгенофазовый анализ керна показал наличие четко выраженных рефлексов, соответствующих различным фазам оксида кремния (кварц, халцедон, моганит). Источником кремнекислородных минералов, общее содержание которых в образцах составляет 30–50%, являются как прибрежные песчаные породы, так и речной поток. На глубине профиля, соответствующей диапазону 17–50 см, установлены преобладающие фазы таких реликтовых минералов, как гематит и магнетит, в наименьшей степени — кварца и моганита. На глубине профиля 45 см также выявлена фаза сульфида железа (FeS_2), образование которой может быть связано с окислительно-восстановительными процессами разложения органических остатков биоты и металлических конструкций, подвергающихся коррозии. Магнетит и гематит могут препятствовать процессам диффузии актинидов обратно в воду. Помимо карбоната кальция, в пробах из Амурского залива присутствует фаза сульфата кальция (гипс) биогенного происхождения. Первоначальные образцы содержали остатки раковин двусторчатых моллюсков различных видов [41].

Уссурийский залив намного чаще упоминается в литературе в связи с аварией в бухте Чажма в 1985 г. Радиационная обстановка здесь не раз исследовалась [21, 27, 42, 43]. Совместные исследования,

Таблица 3. Содержание актинидов во взвешенном веществе размером 1–5 мкм

Точка	$^{237}\text{Np} \times 10^{-3}$, мБк/м ³	^{239}Pu , мБк/м ³	^{240}Pu , мБк/м ³
6500	30.4 ± 1.08	0.14 ± 0.02	0.07 ± 0.002
5000	21.0 ± 0.82	0.11 ± 0.03	0.07 ± 0.002
5300	11.4 ± 0.44	0.07 ± 0.01	0.03 ± 0.002

проведенные в 1994 г. Дальневосточным региональным научно-исследовательским гидрометеорологическим институтом, Приморским управлением по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды и Тихоокеанским флотом, показали, что последствия ядерных испытаний, проведенных в Китае в 1976–1981 гг., и аварии на Чернобыльской АЭС имеют большее значение для загрязнения залива Петра Великого, чем авария в Бухте Чажма в 1985 г.

Продукты глобальных выпадений собирались поверхностными водами с водосборов и сбрасывались реками Раздольная и Барабашевка в Амурский залив и Суходол — в Уссурийский залив. В донных отложениях этих заливов по сравнению с Японским морем накопилось в 4–6 раз больше ^{137}Cs и ^{90}Sr и в 2–3 раза больше $^{239,240}\text{Pu}$. Однако ^{60}Co не был обнаружен нигде, за исключением небольшого участка, примыкающего к полуострову Дунай в районе, где радиоактивный след достигает береговой линии залива [27]. Настоящим исследованием определена скорость осадконакопления для Уссурийского залива: 4.1 мм/год. Такую экстремально высокую скорость осадконакопления можно объяснить антропогенным воздействием. Точка отбора располагается в заливе, который расположен под полигоном твердых бытовых отходов (рис. 1). Минералогический анализ керна, как и для Амурского залива, определил основные минералы — кварц, халцедон и моганит. Значительная часть осадков представлена также такими минералами, как альбит ($\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$) с примесью кальция, кальцит (CaCO_3), анкерит ($\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$), что может способствовать накоплению железа, а с ним и актинидов. Альбит — наиболее распространенный породобразующий минерал магматического происхождения, относящийся к классу алюмосиликатов, источником которого могут служить

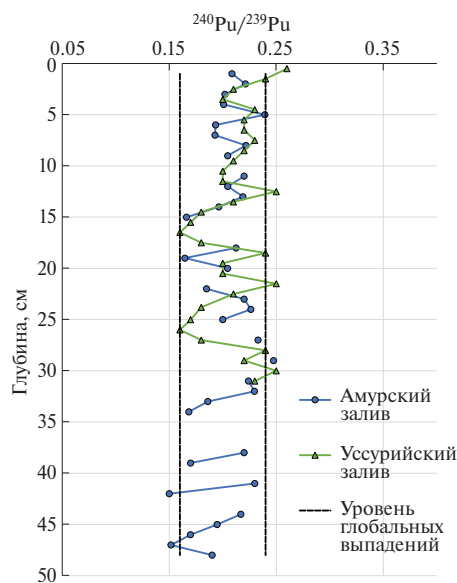


Рис. 3. Атомные соотношения в пробах донных осадков Амурского и Уссурийского заливов.

Таблица 4. Коэффициенты перехода (л/кг) для взвешенного вещества (1–5 мкм) и донных осадков (среднее значение) залива Петра Великого (отношение удельной активности в объекте к удельной активности в воде)

Вещество	^{237}Np	$^{239, 240}\text{Pu}$
Взвешенное вещество	0.11–0.30	0.02–0.07
Донные осадки	1262–1352	36842–46875

подводные и наземные вулканы дальневосточного побережья и, в частности, воды Японского моря. Фаза карбоната кальция, относящаяся, вероятно, к арагониту, образовалась в результате разрушения раковин моллюсков и является биогенным аккумулятором актинидов [41].

Соотношения изотопов плутония в кернах донных осадках подтвердили, что основным источником попадания сюда актинидов являются глобальные выпадения (рис. 3).

Установлены коэффициенты перехода актинидов в заливе Петра Великого: растворенные, включая коллоиды, — взвешенное вещество (1–5 мкм) — донный осадок для морской среды (табл. 4).

Основная масса этих актинидов содержится в донных осадках (>99%). Америций обнаружен только в воде (в растворенной форме) и донных осадках.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В воде залива Петра Великого обнаружены очень малые концентрации радионуклидов, таких как Np, Pu и Am. Удельная активность ^{237}Np составляет $(19–105) \times 10^{-3}$ мБк/м³, ^{239}Pu — от 2.0 до 5.3 мБк/м³, ^{241}Am — колеблется в диапазоне от 24.1 до 33.5 мБк/м³.

Изотопные соотношения Pu в воде залива Петра Великого и совпадение вертикальных профилей распределения Np, Pu, Am указывают на глобальные выпадения как основной источник поступления актинидов в воду. Таким образом, изучение глобальных процессов, связанных с радиоактивным загрязнением, может иметь важное значение для понимания распространения радионуклидов в окружающей среде.

Удельные активности актинидов в Амурском заливе выше, чем в Уссурийском, примерно в два раза. Это может указывать на сильный их вынос с водосбора рекой Раздольная, в эстуарии которой находится точка отбора керна в Амурском заливе.

Концентрации америция в воде залива Петра Великого соответствуют уровню средней концентрации в Тихом океане, что свидетельствует о низкой степени загрязнения воды Уссурийского залива и указывает на роль глобальных процессов в распространении радионуклидов.

Профили вертикального распределения Np, Pu и Am в донных осадках Уссурийского залива указывают на уменьшение их концентрации с глубиной и при выходе в открытое море. Это может быть связано с эффектом разбавления, который происходит при перемешивании водных масс.

Исследование подтверждает, что авария в бухте Чажма не оказала значительного влияния на содержание актинидов в воде Уссурийского залива. Это может оказаться важным при анализе влияния различных источников загрязнения на окружающую среду и определении стратегий управления радиоактивными отходами.

Представленное исследование является пилотным для исследования накопления труднодетектируемых актинидов в заливах Петра Великого.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда, проект 21-43-00025.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chang Y.-C., Zhao X., Han Y. // Ocean Coast. Manag. 2022. Vol. 227. Article 106294.
2. Liu D., Hoskin M. // Ocean Coast. Manag. 2023. Vol. 234. Article 106452.
3. TEPCO: Result of Radioactive Analysis around Fukushima Daiichi Nuclear Power Station (January, 2020).
4. Lu Y., Yuan J., Du D., Sun B., Yi X. // Geogr. Sustain. 2021. Vol. 2. N 2. P. 95–98.
5. Hong G.-H., Kim S.-H., Lee S.-H., Chung C.-S., Tkalin A.V., Chaykovskaya E.L., Hamilton T.F. // Marine Pollut. Bull. 1999. Vol. 38. N 10. P. 933–943.
6. Livingston H.D., Povinec P.P. // Health Phys. 2002. Vol. 82. N 5. P. 656.
7. Hirose K., Amano H., Baxter M.S., Chaykovskaya E., Chumichev V.B., Hong G.H., Isogai K., Kim C.K., Kim S.H., Miyao T., Morimoto T., Nikitin A., Oda K., Pettersson H.B.L., Povinec P.P., Seto Y., Tkalin A., Togawa O., Veletova N.K. // J. Environ. Radioact. 1999. Vol. 43. N 1. P. 1–13.
8. Neroda A.S., Mishukov V.F., Goryachev V.A., Simonenkov D.V., Goncharova A.A. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2014. Vol. 21. N 8. P. 5669–5677.
9. Evrard O., Lacey J.P., Lepage H., Onda Y., Cerdan O., Ayrault S. // J. Environ. Radioact. 2015. Vol. 148. P. 92–110.
10. Buesseler K., Dai M., Aoyama M., Benitez-Nelson C., Charmasson S., Higley K., Maderich V., Masqué P., Morris P.J., Oughton D., Smith J.N. // Annu. Rev. Marine Sci. 2017. Vol. 9. N 1. P. 173–203.
11. Koo Y.-H., Yang Y.-S., Song K.-W. // Prog. Nucl. Energy. 2014. Vol. 74. P. 61–70.
12. Funabashi Y., Kitazawa K. // Bull. At. Sci. 2012. Vol. 68. N 2. P. 9–21.

13. Mathieu A., Kajino M., Korsakissok I., Périllat R., Quélo D., Quérel A., Saunier O., Sekiyama T.T., Igarashi Y., Didier D. // Appl. Geochem. 2018. Vol. 91. P. 122–139.
14. Choppin G.R., Wong P.J. // Aquat. Geochem. 1998. Vol. 4. N 1. P. 77–101.
15. Choppin G.R. // Marine Chem. 2006. Vol. 99. N 1. P. 83–92.
16. Polyakov D.M., Mar'yash A.A., Mozherovskii A.V. // Water Resources. 2019. Vol. 46. N 2. P. 209–213.
17. Tsoy I., Prushkovskaya I., Aksentov K., Astakhov A. // Ocean Sci. J. 2015. Vol. 50. N 2. P. 433–444.
18. Блиновская Я.Ю., Якименко А.Л. // Успехи соврем. естествознания. 2018. № 1. С. 68–73.
19. Лишавская Т.С., Севастьянов А.В., Чернова А.С., Чаткина Т.В. // Труды ГУ «Дальневосточный региональный научно-исследовательский гидрометеорологический институт». 2010. № 1. С. 97–112.
20. Обзор современного экологического состояния залива Петра Великого (2000–2010 гг.). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/obzor-sovremennogo-ekologicheskogo-sostoyaniya-zaliva-petra-velikogo-2000-2010-gg/viewer> (дата обращения: 17.07.2022).
21. Tkalin A.V., Chaykovskaya E.L. // J. Environ. Radioact. 2000. Vol. 51. N 2. P. 229–238.
22. Ярошук И.О., Леонтьев А.П., Кошелева А.В., Пивоваров А.А., Самченко А.Н., Степанов Д.В., Швырев А.Н. // Метеорология и гидрология. 2016. № 9. С. 55–62.
23. Astakhov A.S., Kalugin I.A., Aksentov K.I., Dar'in A.V. // Geochem. Int. 2015. Vol. 53. N 4. P. 383–388.
24. Stonik I.V., Zinov A.A. // J. Marine Sci. Eng. 2023. Vol. 11. N 5. P. 1024.
25. Duran E.B., Povinec P.P., Fowler S.W., Airey P.L., Hong G.H. // J. Environ. Radioact. 2004. Vol. 76. N 1–2. P. 139–160.
26. Hong G.-H., Kim S.-H., Lee S.-H., Chung C.-S., Tkalin A.V. // Marine Pollut. Bull. 1999. Vol. 38. N 10. P. 933–943.
27. Sarkisov A.A., Vysotskii V.L., Pripachkin D.A. // At. Energy. 2020. Vol. 127. N 3. P. 159–165.
28. Коротченко Р.А., Самченко А.Н., Ярошук И.О. // Океанология. 2014. Т. 54. № 4. С. 538–545.
29. Сезонная гипоксия Амурского залива (Японское море). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/sezonnaya-gipoksiya-amurskogo-zaliva-yaponskoe-more/viewer> (дата обращения: 18.08.2022).
30. Nesje A. // Arctic Alpine Res. 1992. Vol. 24. N 3. P. 257–259.
31. Rozhkova A.K., Kuzmenkova N.V., Pryakhin E.A., Mokrov Y.G., Kalmykov S.N. // J. Environ. Radioact. 2021. Vol. 232. Article 106569.
32. Luo M., Xing S., Yang Y., Song L., Ma Y., Wang Y., Dai X., Happel S. // J. Environ. Radioact. 2018. Vol. 187. P. 73–80.
33. Amiard J.-C. Marine Radioecology. Wiley, 2023. Vol. 6. 340 p.
34. Hirose K., Povinec P.P. // Sci. Rep. 2015. Vol. 5. N 1. Article 15707.
35. Beasley T.M., Kelley J.M., Maiti T.C., Bond L.A. // J. Environ. Radioact. 1998. Vol. 38. N 2. P. 133–146.
36. Kelley J.M., Bond L.A., Beasley T.M. // Sci. Total Environ. 1999. Vol. 237–238. P. 483–500.
37. Kinoshita N., Nagaoka M., Nakanishi T. // Sci. Total Environ. 2021. Vol. 753. Article 142087.
38. Novikov A.P., Goryachenkova T.A., Travkina A.V., Myasnikov I.Yu. // Advances in Geochemistry, Analytical Chemistry, and Planetary Sciences: 75th Anniversary of the Vernadsky Institute of the Russian Academy of Sciences / Eds. V.P. Kolotov, N.S. Bezaeva. Cham: Springer, 2023. P. 629–643.
39. Lujanienė G., Šilobritienė B., Tracevičienė D., Šemčuk S., Romanenko V., Garnaga-Budrė G., Kaizer J., Povinec P.P. // J. Environ. Radioact. 2022. Vol. 249. Article 106892.
40. Kuzmenkova N., Rozhkova A., Egorin A., Tokar E., Grabenko E., Shi K., Petrov V., Kalmykov S., Hou X. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2023. Vol. 332. N 4. P. 959–971.
41. Tokar' E., Kuzmenkova N., Rozhkova A., Egorin A., Shlyk D., Shi K., Hou X., Kalmykov S. // Water. 2023. Vol. 15. N 12. P. 2267.
42. Budyansky M.V., Fayman P.A., Uleysky M.Yu., Prants S.V. // Marine Pollut. Bull. 2022. Vol. 177. Article 113483.
43. Ivanova E.P., Gorshkova N.M., Mikhailov V.V., Sergeev A.F., Gladkikh R.V., Goryachev V.A., Dudarev O.V., Botsul A.I., Mozherovsky A.V., Slinko E.N., Kiselev V.I. // Russ. J. Marine Biol. 2005. Vol. 31. N 2. P. 65–72.

DISTRIBUTION OF Np, Pu AND Am IN WATER, SUSPENDED MATTER, AND BOTTOM SEDIMENTS OF PETER THE GREAT BAY

N. V. Kuzmenkova^{a,*}, V. G. Petrov^a, A. K. Rozhkova^{a,b}, E. A. Tokar^c, K. Shi^d, S. N. Kalmykov^a, and H. Hou^d

^aDepartment of Chemistry, Moscow State University, Leninskie gory, 1, str. 3, Moscow, 119991 Russia

^bVernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina, 19, Moscow, 119991 Russia

^cInstitute of Chemistry, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, pr. 100-letiya Vladivostoka, 159, Vladivostok, 690022 Russia

^dSchool of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou, 730000 China

e-mail: *kuzmenkovanv@my.msu.ru

Received August 21, 2023; revised December 18, 2023; accepted December 19, 2023

Abstract—The content of ^{237}Np , $^{239,240}\text{Pu}$, and ^{241}Am in seawater, suspended matter, and bottom sediment cores of the Ussuri and Amur Bays, sampled in July 2021 and August 2022, was analyzed. The activity concentrations of ^{237}Np , $^{239,240}\text{Pu}$, and ^{241}Am in the water of Peter the Great Bay were determined for the first time and were found to be equal to $(19\text{--}105) \times 10^{-3}$, $2.0\text{--}5.3$, and $24.1\text{--}33.5$ mBq/m³, respectively. The activity concentrations as well as the $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ isotope ratio (~ 0.18) in the bottom sediments definitely indicate that global fallout is the main source of plutonium in the investigated territory. The sedimentation rates were determined for the Amur Bay (in the Razdolnaya River estuary), 0.9 mm/year, and for the Ussuri Bay, 4.1 mm/year. Actinide transfer coefficients were determined for Peter the Great Bay in the system dissolved forms, including colloids—suspended matter—bottom sediment.

Keywords: actinides, neptunium, plutonium, americium, Ussuri Bay, Amur Bay, water, suspended matter, bottom sediments