

ISSN 0033-8311

Том 65, Номер 4

Июль - Август 2023



РАДИОХИМИЯ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 65, номер 4, 2023

Извлечение цезия и стронция из азотнокислых ВАО смесью экстрагентов производных -18-краун-6 и -21-краун-7 в органических растворителях <i>А. М. Кошечева, А. В. Родин, А. В. Ананьев</i>	303
Экстракция U(VI), Th(IV), PЗЭ(III) и Sc(III) из нитратных и перхлоратных растворов 1,5-бис[ди(<i>n</i> -толил)фосфорил]-3-оксапентаном <i>А. Н. Туранов, В. К. Карандашев, В. Е. Баулин, Д. В. Баулин</i>	310
Концентрирование фосфора сорбентами на основе полиакрилонитрильного волокна, модифицированного гидроксидом железа(III) <i>М. А. Фролова, Н. А. Бежин, О. Н. Козловская, И. Г. Тананьев</i>	317
Сорбция цезия из сильнощелочных растворов на модифицированном ферроцианидном сорбенте «Ферсал» <i>В. В. Милютин, Н. А. Некрасова, П. В. Козлов, Д. В. Маркова</i>	329
Газофазная конверсия смолы КУ-2×8-М (М = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U) в нитрирующей атмосфере <i>С. А. Кулюхин, А. В. Гордеев, А. Ф. Селиверстов, А. Ю. Казберова, Г. В. Костикова, Е. П. Красавина, Ю. М. Неволин</i>	337
Разработка нового метода активизации изотопного обмена <i>В. П. Шевченко, И. Ю. Нагаев, К. В. Шевченко, Н. Ф. Мясоедов</i>	349
Влияние ионизирующего излучения на физико-химические и эксплуатационные свойства бензина с добавкой бензола <i>Л. Ю. Джаббарова, И. И. Мустафаев, А. С. Мирзаева, Н. А. Ибадов</i>	355
Диффузия трития, технеция, цезия и урана из выщелатов фосфатного стекла в поровом растворе глинистых материалов <i>К. В. Мартынов, Ю. В. Коневник, Е. В. Захарова</i>	364
Определение ^{90}Sr в природных водах и водах контрольно-наблюдательных скважин пунктов долговременного хранения и захоронения радиоактивных отходов <i>А. В. Воронина, Н. В. Белоконова</i>	380
К диффузии глобального ^{137}Cs в донных отложениях северных морей <i>Н. А. Бакунов, Д. Ю. Большиханов, А. О. Аксенов, А. С. Макаров</i>	393

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ ВАО СМЕСЬЮ ЭКСТРАГЕНТОВ ПРОИЗВОДНЫХ -18-КРАУН-6 И -21-КРАУН-7 В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2023 г. А. М. Кощеева^{а,*}, А. В. Родин^а, А. В. Ананьев^{б,**}

^а Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности,
107140, Москва, ул. Малая Красносельская, д. 2/8, корп. 7

^б Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов
им. акад. А.А. Бочвара, 123060, Москва, ул. Рогова, д. 5а
e-mail: * koshcheeva@secnrs.ru, ** AlVlananyev@bochvar.ru

Поступила в редакцию 27.12.2022, после доработки 20.06.2023, принята к публикации 26.06.2023

Изучены процессы экстракционного извлечения стабильных изотопов цезия и стронция растворами макроциклических полиэфиров в органических растворителях из азотнокислых растворов. Исследовано влияние структуры краун-эфира и типа растворителя на коэффициенты распределения цезия (D_{Cs}) и стронция (D_{Sr}). Опробованы экстракционные системы для совместного извлечения цезия и стронция, в которых в качестве растворителей использовали 1,1,7-тригидродекафторгептанол и хлорзамещенные углеводороды. Показано, что наиболее высокие D_{Cs} и D_{Sr} при совместном извлечении металлов наблюдаются при использовании смеси ДТБДБ18К6 и ДЦГ18К6. Экспериментальные данные подтверждают высокую селективность краун-эфиров для извлечения цезия и стронция в отдельную фракцию при обращении с радиоактивными отходами.

Ключевые слова: отработавшее ядерное топливо, экстракция, краун-эфиры, разбавители, цезий, стронций.

DOI: 10.31857/S0033831123040019, **EDN:** IKPQLO

Успешное развитие ядерной энергетики невозможно без решения проблемы обращения с образующимися радиоактивными отходами [1]. При экстракционной переработке облученного топлива активность рафината определяется преимущественно радионуклидами ^{137}Cs и ^{90}Sr [2]. Для извлечения данных металлов широкое применение в радиохимии нашли сорбционные и экстракционные методы. На сегодняшний день наиболее предпочтительным и проверенным методом остается жидкостная экстракция [3, 4]. При этом особый интерес представляет извлечение цезия и стронция в отдельную фракцию, в том числе для ее долговременного хранения с последующим приповерхностным захоронением, поэтому требуются высокие коэффициенты отделения от долгоживущих продуктов деления и актинидов. Выделение радионуклидов ^{90}Sr и ^{137}Cs из большого объема растворов, имеющих высокую радиоактивность и сложный химический состав, представляет собой довольно сложную задачу, для решения которой необходимо подобрать экстрагент-

ты, растворители и условия экстракционного передела.

На ПО «Маяк» использовали промышленную установку для фракционирования РАО с применением экстракционной системы на основе хлорированного дикарболлида кобальта [5]. Однако недостатки данной технологии и труднодоступность используемых реагентов стимулируют поиск новых экстракционных систем.

Для извлечения и концентрирования щелочных, щелочноземельных металлов и разделения их изотопов [6, 7] в настоящее время наибольшее значение приобретают супрамолекулярные экстрагенты нового поколения, к простейшим из которых относят макроциклические полиэфиры (краун-эфиры) с числом кислородных атомов не менее трех. Данный класс экстрагентов характеризуется высокой избирательной селективностью по отношению к металлам благодаря принципу структурного соответствия, сформулированному Ч. Педерсоном [8]. В различных обзорах описан процесс

комплексобразования металлов с 18-крауном-6, бензо-18-крауном-6, дибензо-18-крауном-6 в бензоле, толуоле, хлороформе, хлорбензоле, дихлорметане, 1,2-дихлорбензоле и 1,2-дихлорэтаноле [9–11]. Одними из первых подобных примеров практического применения являлась технология выделения щелочных и щелочноземельных элементов из азотнокислых растворов краун-эфирами в хлорированном углеводороде, разработанная во ВНИИХТ [12]. Также есть данные по экстракции металлов дибензо-21-крауном-7 и дибензо-24-крауном-8 из кислых сред в хлороформе, 1,2 дихлорэтаноле и нитробензоле [13, 14]. На ПО «Маяк» были проведены стендовые испытания, для которых использовали смесь макроциклических полиэфиров в полифторированном спирте-теломере в присутствии модифицирующей добавки – синтанол АЛМ-2 [15]. В результате эксплуатации вышеуказанной экстракционной системы были выявлены несовершенства, а также отмечены невысокие коэффициенты очистки цезия и стронция от примесных элементов. В последнее время в Радиовом институте им. В.Г. Хлопина активно ведутся разработки в направлении извлечения долгоживущих радионуклидов из ВАО макроциклическими соединениями, в том числе в присутствии второго экстрагента TODGA во фторированных растворителях БК-1 и ФН-1 [16, 17]. Следует отметить, что предложенная технология прошла только лабораторные испытания, что не в полной мере отображает возможность ее использования в промышленном масштабе. В работе [18] описан метод выделения цезия и стронция из жидких высокоактивных отходов экстракционной системой на основе каликскраун- и краун-эфира в октаноле, достигнуты высокие показатели извлечения металлов – 99% и выше. Однако при таком способе затруднена реэкстракция элементов, требуется более сложное аппаратное оформление.

Благодаря своей специфической особенности краун-эфиры находят применение в различных областях промышленности и науки, особенно в радиохимии. Наибольшее распространение для экстракционного разделения изотопов получили бензо-15-краун-5, дибензо-18-краун-6 и дициклоксано-18-краун-6 [19–21]. Краун-эфиры ограничено растворимы в воде и хорошо растворяются в малополярных органических растворителях, что важно в экстракционных процессах. Наибольшее число исследований посвящено разделению изотопов лития, хотя весьма обнадеживающие результаты получены также при изучении процессов разделения изотопов водорода, натрия, калия, магния, кальция, строн-

ция, бария, цинка, церия, урана. Большие успехи достигнуты в области ионометрии с применением краун-соединений. Разработаны высокоэффективные ионоселективные электроды для определения различных ионов [22]. Широкие возможности краун-эфиров обуславливают необходимость их дальнейшего детального изучения применительно к вопросам переработки ОЯТ и обращении с РАО.

Несмотря на многочисленные литературные данные по экстракционному извлечению щелочных и щелочноземельных металлов краун-эфирами, остается актуальным вопрос о совместном извлечении данных групп металлов из сложных солевых растворов переработки ОЯТ, в частности, выделение ^{137}Cs и ^{90}Sr в отдельную фракцию, с целью минимизации уровня активности и объема РАО перед захоронением в геологических формациях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе в качестве экстрагентов для совместного извлечения цезия и стронция из азотнокислых растворов использовали следующие коммерчески доступные и наиболее селективные краун-эфиры: дибензо-21-краун-7 (ДБ21К7), 4,4'-(5')-ди-*трет*-бутилдибензо-18-краун-6 (ДТБДБ18К6) и дициклогексано-18-краун-6, смесь изомеров (ДЦГ18К6), содержащие не менее 99% основного вещества. Преимущественно при проведении исследований использовали экстрагенты, синтезированные в ВНИИХТ и НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА.

Кроме макроцикла на эффективность и селективность экстракционного извлечения Cs и Sr из азотнокислых растворов сложного солевого состава влияют свойства растворителя, принимающего активное участие в образовании комплекса, который экстрагируется в органическую фазу [23]. В качестве полярных растворителей для исследований были выбраны спирт-теломер n3 – 1,1,7-тригидрододекафторгептиловый спирт (ФГ), АО «ГалоПолимер», хлорированные углеводороды: 1,2-дихлорэтан (ДХЭ), хлороформ (ХЛ), а также их смеси марки ч.д.а. (ООО «РусХим»). Исходные соли цезия CsNO_3 и стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и азотная кислота HNO_3 соответствовали марке х.ч. (ООО «РусХим»).

Использовали двухкомпонентный рабочий раствор (далее – рабочий раствор) смеси нитратов Cs и Sr по 100 мг/л каждого металла в 2–3 моль/л HNO_3 и раствор, имитирующий отходы от переработки облученного топлива реактора ВВЭР-1000 (далее – имитационный раствор), содержащий $900 \pm$

Таблица 1. Состав раствора, имитирующего отходы от переработки ОЯТ реактора ВВЭР-1000

Элемент	Концентрация, мг/л	Элемент	Концентрация, мг/л	Элемент	Концентрация, мг/л
Na	200 ± 50	La	275 ± 25	Cr	130 ± 50
K	75 ± 25	Ce	600 ± 50	Fe	500 ± 100
Cs	900 ± 50	Pr	240 ± 25	Co	150 ± 50
Mg	50 ± 25	Nd	1000 ± 100	Ni	100 ± 50
Ca	50 ± 25	Sm	180 ± 25	Y	100 ± 25
Sr	180 ± 50	Si	250 ± 50	Mn	125 ± 25
Ba	300 ± 50	Zr	900 ± 100	U	5 ± 2
Al	75 ± 25	Mo	700 ± 100		

50 мг/л Cs, 180 ± 50 мг/л Sr и другие металлы (более 20 металлов, в том числе и небольшое количества урана – 5 ± 2 мг/л) в 2 моль/л HNO₃. В табл. 1 приведен полный состав имитационного раствора. Коэффициенты распределения Cs (D_{Cs}) и Sr (D_{Sr}) в процессах экстракции из азотнокислых растворов краун-эфиром в различных органических растворителях определяли путем смешения равных объемов водной и органической фаз в делительных воронках в течение 5 мин. Данного времени контакта фаз достаточно для установления равновесия в системе; время расслаивания фаз 30 мин. Температура в ходе экспериментов составляла 21 ± 2 °С. Следует отметить, что водная фаза в процессе экстракции оставалась прозрачной и без изменения окраски, образование «третьей» фазы, а также изменения объемов фаз после экстракции не наблюдались.

Концентрацию цезия и стронция в исходных ($C_{исх}$) и равновесных ($C_{равн}$) водных растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектrophотометрии на приборе AA-240FS (Varian). Примесный состав металлов определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе ICPMS-2030 LF (Shimadzu). Погрешность измерений концентраций металлов в растворе с учетом пробоподготовки не превышала 5%.

Величину D_M рассчитывали по формуле

$$D_M = (C_{исх} - C_{равн}) / C_{равн}$$

где M = Cs, Sr, примесные элементы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экстракция цезия и стронция смесью краун-эфиров в различных растворителях

Проведенные нами ранее исследования по экстракционной способности макроциклических по-

лиэфиров по отношению к цезию и стронцию [24] показали, что системы на основе краун-эфира в органическом растворителе способны селективно выделять Cs и Sr из азотнокислых растворов. Зависимость величин D_M от концентрации HNO₃ носит экстремальный характер, однако максимум экстракции наблюдается при разных концентрациях азотной кислоты в зависимости от типа растворителя. По экстрагирующей способности по отношению к цезию дибензокраун-эфиры располагаются в ряду ДТБДБ18К6 > ДБ21К7 > ДБ24К8 > ДБ18К6 при применении ФГ и ДХЭ. Для стронция селективными экстрагентами являются ДЦГ18К6 и его алкилпроизводные. D_{Sr} снижается в ряду растворителей ХЛ > ДХЭ > ФГ [24]. Полученные ранее данные стали основополагающими для настоящих исследований по совместному выделению металлов смесью краун-эфиров.

В случае необходимости выделения цезий-стронциевой фракции использование комбинированных экстрагентов позволит минимизировать затраты на технологическое оборудование, сократить количество вторичных отходов, при этом достичь высоких коэффициентов очистки от примесных элементов.

Результаты опытов по совместному извлечению цезия и стронция из азотнокислых растворов смесью наиболее селективных и эффективных краун-эфиров для данных металлов (в соответствии с принципом геометрического соответствия гость-хозяин) в органических растворителях представлены в табл. 2, 3.

Как видно из полученных данных, при совместном извлечении цезия и стронция наибольшие значения D_{Cs} и D_{Sr} наблюдаются при применении смеси краун-эфиров 0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.1 моль/л ДЦГ18К6 в ФГ как для рабочего раствора, так и для имитационного. При использовании в экстракционных системах в качестве растворителя хлорированных углеводов наблюдается значи-

Таблица 2. Зависимость D_{Cs} и D_{Sr} при экстракции смесью 0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.1 моль/л ДЦГ18К6 в полярных растворителях из растворов в 2 моль/л HNO_3

Исходный раствор	Органический растворитель					
	ФГ		ХЛ		ДХЭ	
	D_{Cs}	D_{Sr}	D_{Cs}	D_{Sr}	D_{Cs}	D_{Sr}
Рабочий раствор	14.0	3.7	0.2	28.2	1.0	10.2
Имитационный раствор	10.4	3.8	3.5	21.8	0.5	8.4

тельное снижение D_{Cs} и заметное увеличение D_{Sr} по отношению к системам с разбавителем ФГ.

Можно предположить, что при увеличении концентрации дициклогексано-18-краун-6 в системе 0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.1 моль/л ДЦГ18К6 в ФГ цезий и стронций будут экстрагироваться с близкими значениями D_M без снижения эффективности экстракции металлов.

Однако при увеличении концентрации ДЦГ18К6 в вышеуказанной экстракционной системе при использовании рабочего раствора D_{Sr} заметно повышается, при этом D_{Cs} резко снижается. Аналогичная картина наблюдается при экстракции из имитационного раствора, о чем свидетельствуют данные, приведенные в табл. 4.

Отмеченный эффект свидетельствует о влиянии содержания краун-эфиров на процессы комплексобразования в исследуемых экстракционных системах.

Необходимо отметить, что при экстракции из многокомпонентного раствора, состав которого приближен к реальному составу экстракционного рафината переработки ОЯТ, наряду с исследуемыми металлами в органическую фазу экстрагируются близкие по ионному радиусу химические элементы, такие как К, Na, Ва (табл. 5).

Исходя из полученных результатов для совместного извлечения цезия и стронция из азотнокислых растворов нецелесообразно в экстракционной си-

Таблица 3. Зависимость D_{Cs} и D_{Sr} при экстракции смесью 0.1 моль/л ДБ21К7 + 0.1 моль/л ДЦГ18К6 в полярных растворителях из растворов в 2 моль/л HNO_3

Исходный раствор	Органический растворитель					
	ФГ		ХЛ		ДХЭ	
	D_{Cs}	D_{Sr}	D_{Cs}	D_{Sr}	D_{Cs}	D_{Sr}
Рабочий раствор	10.0	3.3	0.2	30.9	0.4	12.2
Имитационный раствор	7.9	3.1	≤ 0.1	24.4	0.2	10.2

стеме ДТБДБ18К6 + ДЦГ18К6 в ФГ увеличивать концентрацию ДЦГ18К6, поскольку экстрагируются К, Ва с близкими или превосходящими коэффициентами распределения по отношению к целевым элементам (Cs, Sr). Следует отметить, что значение D_M оставшихся металлов, находящихся в рафинате экстракционного передела ОЯТ (РЗЭ, Zr, Mo, U и другие) для экстракционной смеси 0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.1 моль/л ДЦГ18К6 в ФГ, не превышает 10^{-3} . Таким образом, коэффициенты разделения, определяемые как соотношение коэффициентов распределения Cs и Sr к коэффициентам распределения РЗЭ, Zr, Mo, U и других элементов, превышают 10^4 , что является перспективным для решения вопроса, связанного с получением короткоживущей цезий-стронциевой фракции.

При применении в качестве разбавителя ФГ в исследуемых экстракционных системах, состоящих из 0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.1 моль/л ДЦГ18К6 и 0.1 моль/л ДБ21К7 + 0.1 моль/л ДЦГ18К8, получены наибольшие значения D_{Cs} и D_{Sr} , поэтому для дальнейших исследований в предложенных экстракционных системах добивались степени извлечения цезия и стронция после многократной экстракции выше 99% по каждому металлу.

Для проведения трехступенчатой экстракции нами были использованы вышеприведенные смеси экстрагентов в ФГ. В качестве исходного раствора

Таблица 4. Зависимость D_M при экстракции смесью ДЦГ18К6 и ДТБДБ18К6 в ФГ из растворов в 2 моль/л HNO_3

Смесь краун-эфиров	Исходный раствор			
	рабочий раствор		имитационный раствор	
	D_{Cs}	D_{Sr}	D_{Cs}	D_{Sr}
0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.1 моль/л ДЦГ18К6	14.0	3.7	10.4	3.8
0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.2 моль/л ДЦГ18К6	5.5	10.1	3.8	9.2
0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.3 моль/л ДЦГ18К6	4.3	18.3	3.6	16.9
0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.4 моль/л ДЦГ18К6	4.0	26.7	3.1	24.3

Таблица 5. Зависимость D_M при экстракции смесью ДЦГ18К6 и ДТБДБ18К6 в ФГ из имитационного раствора (после I ступени экстракции), содержащего 300 ± 50 мг/л Ва, 75 ± 25 мг/л К, 200 ± 50 мг/л Na в 2 моль/л HNO_3

Смесь краун-эфиров	D_{Ba}	D_K	D_{Na}
0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.1 моль/л ДЦГ18К6	1.9	0.9	0.1
0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.2 моль/л ДЦГ18К6	6.9	4.8	≤ 0.1
0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.3 моль/л ДЦГ18К6	10.1	14.7	≤ 0.1
0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.4 моль/л ДЦГ18К6	14.5	44.7	≤ 0.1

Таблица 6. Экстракция цезия и стронция из имитационного раствора смесью 0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.1 моль/л ДЦГ18К6 в ФГ

Ступени экстракции	$C_{равн}$, мг/л		D_M		Извлечение, %	
	Cs	Sr	Cs	Sr	Cs	Sr
I ступень	79.5	34.6	10.4	3.8	91.25	79.36
II ступень	5.6	7.2	12.8	3.8	99.37	95.72
III ступень	1.5	1.7	2.9	3.2	99.84	98.97

применяли имитационный раствор с концентрацией азотной кислоты 2 моль/л.

Результаты исследований представлены в табл. 6, 7.

Как видно из полученных данных, наибольшие коэффициенты распределения по цезию и стронцию наблюдаются при применении смеси 0.1 моль/л ДТБДБ18К6 и 0.1 моль/л ДЦГ18К6 в ФГ. При этом для трехступенчатой экстракции общее выделение Cs и Sr для двух рассмотренных экстракционных систем практически идентично. Однако в случае необходимости максимального извлечения на I ступени экстракции целесообразно использовать 0.1 моль/л ДТБДБ18К6 и 0.1 моль/л ДЦГ18К6 в ФГ.

Следует обратить внимание на то, что по своим физико-химическим показателям спирт-теломер n3 относится к «тяжелым» и «вязким» растворителям, в связи с чем его применение в технологическом оборудовании может быть ограничено, поэтому необходимо рассмотреть возможность разбавления ФГ другими растворителями с целью повысить извлечение цезия и стронция из азотнокислых раство-

Таблица 7. Экстракция цезия и стронция из имитационного раствора смесью 0.1 моль/л ДБ21К7 + 0.1 моль/л ДЦГ18К6 в ФГ

Ступени экстракции	$C_{равн}$, мг/л		D_M		Извлечение, %	
	Cs	Sr	Cs	Sr	Cs	Sr
I ступень	101.9	40.8	7.9	3.1	88.77	75.66
II ступень	9.7	9.4	9.5	3.3	98.91	94.38
III ступень	1.4	2.3	6.1	3.1	99.85	98.63

ров и избежать возможного образования «третьей фазы» в технологическом оборудовании.

*Совместная экстракция цезия и стронция
краун-эфирами ДТБДБ18К6 и ДЦГ18К6 в смеси
растворителей*

Предполагается, что использование смеси растворителей в экстракционной системе 0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.1 моль/л ДЦГ18К6 даст синергетный эффект, который позволит извлекать цезий и стронций из азотнокислых растворов с более высокими коэффициентами распределения. В табл. 8 представлена зависимость коэффициентов распределения металлов при использовании экстракционной системы ДТБДБ18К6 и ДЦГ18К6 в смеси растворителей при концентрации азотной кислоты 2 моль/л.

Как видно из табл. 8, при использовании смеси растворителей ФГ и хлорированного углеводорода в экстракционной системе 0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.1 моль/л ДЦГ18К6 цезий и стронций экстрагируются с достаточно высокими и близкими по зна-

Таблица 8. Зависимость D_M при экстракции смесью ДТБДБ18К6 и ДЦГ18К6 при применении в качестве растворителей смеси хлоруглеводорода и ФГ

Исходный раствор	D_M	0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.1 моль/л ДЦГ18К6 в 50% ХЛ + 50% ФГ	0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.1 моль/л ДЦГ18К6 в 50% ДХЭ + 50% ФГ
Рабочий раствор	D_{Cs}	6.1	4.9
	D_{Sr}	5.1	4.5
Имитационный раствор	D_{Cs}	3.9	3.1
	D_{Sr}	4.0	3.9

чению коэффициентами распределения. При этом показатели извлечения цезия из растворов с концентрацией 2 моль/л HNO_3 значительно ниже, чем при применении одного ФГ. При этом путем варьирования процентного содержания ХЛ или ДХЭ в экстракционной системе можно подобрать условия, при которых D_M будет иметь наибольшее значение при совместном извлечении Cs и Sr из кислых многокомпонентных растворов. Поскольку смесь краун-эфиров в ФГ извлекает стронций с более низкими коэффициентами распределения по сравнению с извлечением цезия, то добавление второго растворителя в эту же систему, а именно хлорзамещенного углеводорода, в различном процентном соотношении способствует повышению экстракции стронция. Необходимо отметить, что при переходе от рабочего раствора к имитационному наблюдается незначительное снижение D_M . Это может быть связано с частичной экстракцией примесных элементов, о чем свидетельствуют данные, представленные в табл. 3.

Однако использование одного или смеси растворителей определяется их основными показателями (плотность, вязкость, поверхностное натяжение и др.), особенностями состава топлива и технологической схемы переработки ОЯТ, а также применяемым оборудованием. Необходимо продолжить исследование по подбору новых растворителей для экстракционных систем, состоящих из смеси макроциклических полиэфиров, а также по оценке влияния природы растворителя на экстракционное извлечение металлов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана перспективность использования экстракционных систем с производными 18-краун-6 и 21-краун-7 в органических разбавителях для совместного извлечения цезия и стронция из отходов от переработки ОЯТ реактора на тепловых нейтронах ВВЭР-1000. Определены значения D_M при экстракции смесью краун-эфиров 0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.1 моль/л ДЦГ18К6, а также 0.1 моль/л ДБ21К7 + 0.1 моль/л ДЦГ18К6 в спирте-теломере n3, хлороформе и 1,2-дихлорэтаноле из азотнокислых растворов различного состава. Показано, что при использовании 0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.1 моль/л ДЦГ18К6 в 1,1,7-тригидрододекафторгептаноле за первую ступень экстракции извлечение цезия составляет не менее 91, стронция – 79%.

Установлено, что при введении в экстракционную систему 0.1 моль/л ДТБДБ18К6 + 0.1 моль/л

ДЦГ18К6 в спирте-теломере n3 дополнительного растворителя – хлорзамещенного углеводорода – наблюдается снижение D_{Cs} более чем в два раза, при этом D_{Sr} изменяется незначительно. Увеличение в вышеуказанной системе концентрации ДЦГ18К6 с 0.1 до 0.4 моль/л приводит к значительному росту D_{Sr} , при этом наблюдается подавление экстракции цезия.

Выделение цезия и стронция в отдельную фракцию с использованием изученных экстракционных систем позволило достичь эффективного разделения от РЗЭ (Nd, Ce, Pr, Sm, La), Zr, Mo и U с коэффициентами разделения на уровне 10^4 и выше. Полученные результаты могут быть применимы для выделения короткоживущей фракции с целью ее дальнейшего контролируемого хранения.

Таким образом, новая экстракционная система, включающая 0.1 моль/л ДТБДБ18К8 и 0.1 моль/л ДЦГ18К6 в органических растворителях, для извлечения цезий-стронциевой фракции из водных рафинатов экстракционной переработки ОЯТ может быть рекомендована для дальнейших более глубоких исследований, в том числе для определения ее термической, радиационной устойчивости и испытания на реальных отходах.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кащеев В.А., Шадрин А.Ю., Рыкованов Г.Н., Дырда Н.Д., Макеева И.Р., Хмельницкий Д.В. // Атомная политика. 2019. Т. 127, № 2. С. 82.
2. Якишин В.В., Тананаев И.Г., Цивадзе А.Ю., Логунов М.В., Смирнов И.В. // Вопр. радиац. безопасности. 2010. № 2. С. 15.
3. Якишин В.В., Вилкова О.М., Тананаев И.Г., Смирнов И.В., Цивадзе А.Ю., Мясоедов Б.Ф. // Докл. АН. 2008. Т. 422, № 5. С. 641.
4. Глушко В.Н., Блохина Л.И., Жила М.Ю. // Хим. безопасность. 2019. Т. 3, № 1. С. 49.
5. Logunov M.V., Voroshilov Y.A., Babain V.A., Skobtsov A.S. // Radiochemistry. 2020. Vol. 62, N 6. P. 700.
6. Tananaev I.G., Myasoedov B.F. // Radiochemistry. 2016. Vol. 58, N 3. P. 257.
7. Логунов М.В., Бугров К.В., Иванов И.Б., Яковлев Н.Г. // Вопр. радиац. безопасности. 2016. № 2 (82). С. 15.

8. Pedersen C.I. // J. Am. Chem. Soc. 1970. Vol. 92, N 1. P. 391.
9. Абрамов А.А., Дубовая О.В., Волкова С.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия. 2009. Т. 50, № 5. С. 341.
10. Kumpantenko I.V., Roschin A.V., Ivanova N.A., Panin E.O., Sakharova N.A. // Russ. J. Phys. Chem. 2015. Vol. 9, N 2. P. 295.
11. Hadisaputra S., Canaval L.R., Pranowo H.D., Armunanto R. // Monatsh. Chem. 2014. Bd 145. S. 737.
12. Якишин В.В. // Химия и технология экстракции. М., РХТУ, 2001. Т. 1. С. 39.
13. Якишин В.В., Вилкова О.М., Плужник-Гладырь С.М., Котляр С.А. // Макрогетероциклы. 2010. Т. 3, № 2–3. С. 114.
14. Сапрыкин Ю.В., Сафиулина А.М., Магомедбеков Э.П., Тананаев И.Г. // Успехи в химии и хим. технологии. 2011. Т. XXV. № 7 (123). С. 33.
15. Ворошилов Ю.А., Логунов М.В., Смольянихин К.В., Яковлев Н.Г. // Вопр. радиац. безопасности. 2013. № 2. С. 23.
16. Tkachenko L.I., Kenf E.V., Babain V.A. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2022. Vol. 331. P. 4001.
17. Smirnov I.V., Karavan M.D., Kenf E.V., Tkachenko L.I. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 2022. Vol. 40, N 7. P. 756.
18. Wang J. // J. Nucl. Sci. Technol. 2015. Vol. 52, N 2. P. 171.
19. Demin S.V., Zhilov V.I., Tsivadze A.Yu. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. Vol. 61, N 1. P. 119.
20. Громов В.Ф., Иким М.И., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 2021. Т. 40, № 1. С. 55.
21. Демин С.В., Фатюшина Е.В., Жилов В.И., Якишин В.В., Вилкова О.М., Царенко Н.А., Цивадзе А.Ю. // ЖНХ. 2008. Т. 53, № 7. С. 1234.
22. Евтюгин Г.А., Стойкова Е.Е., Шамагсумова Р.В. // Успехи химии. 2010. Т. 79, № 12. С. 1164.
23. Бабаин А.В. // Тр. Радиевского ин-та им. В.Г. Хлопина. 2007. Т. XII. С. 44.
24. Якишин В.В., Царенко Н.А., Стрельникова А.М. // Тез. докл. 7-ой Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2012». 2012. С. 461.

Extraction of Cesium and Strontium from Nitric Acid HLW by a Mixture of Extractants of -18-CROWN-6 and -21-CROWN-7 Derivatives in Organic Solvents

A. M. Koscheeva^{a*}, A. V. Rodin^a, A. V. Ananiev^{b**}

^aFederal Environmental, Industrial and Nuclear Supervision Service
«Scientific and Engineering Centre for Nuclear and Radiation Safety», Moscow, 107140 Russia

^bJoint-stock company «Advanced Research Institute of Inorganic Materials
named after Academician A.A. Bochvar», Moscow, 123060 Russia
e-mail: * koscheeva@secnrs.ru, ** AIVlananyev@bochvar.ru

Received December 27, 2022; revised June 20, 2023; accepted June 26, 2023

The processes of extraction of stable isotopes of cesium and strontium by solutions of macrocyclic polyesters in organic solvents from nitric acid mediums have been studied. The effect of the crown ether structure and solvent type on the distribution coefficients of cesium (D_{Cs}) and strontium (D_{Sr}) has been studied. Extraction systems for the combined extraction of cesium and strontium were tested, in which 1,1,7-trihydrododecafluorohexanol and chlorohydrocarbons were used as solvents. It is shown that the highest D_{Cs} and D_{Sr} in the combined extraction of metals are observed when using a mixture of DTBDB18C6 and DCH18C6. Experimental data confirm the high efficiency of the use of crown ethers for the extraction of cesium and strontium into a separate fraction when handling radioactive waste.

Keywords: spent nuclear fuel, extraction, crown ethers, diluents, cesium, strontium.

ЭКСТРАКЦИЯ U(VI), Th(IV), РЗЭ(III) И Sc(III) ИЗ НИТРАТНЫХ И ПЕРХЛОРАТНЫХ РАСТВОРОВ 1,5-БИС[ДИ(*n*-ТОЛИЛ)ФОСФОРИЛ]-3-ОКСАПЕНТАНОМ

© 2023 г. А. Н. Туранов^а, В. К. Карандашев^б, В. Е. Баулин^в, Д. В. Баулин^{г,*}

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

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

^в Институт физиологически активных веществ Федерального исследовательского центра
проблем химической физики и медицинской химии РАН,
142432, Черноголовка Московской обл., Северный проезд, д. 1

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

*e-mail: badmitriy@gmail.com

Поступила в редакцию 16.01.2023, после доработки 21.03.2023, принята к публикации 27.03.2023

Исследована экстракция U(VI), Th(IV), РЗЭ(III) и Sc(III) из нитратных и перхлоратных растворов растворами фосфорилподанда 1,5-бис[ди(*n*-толил)фосфорил]-3-оксапентана (L) в 1,2-дихлорэтано в зависимости от концентрации кислот в водной фазе. Определена стехиометрия экстрагируемых комплексов. Установлено, что по мере увеличения концентрации кислот величина «перхлоратного» эффекта снижается, и при концентрации кислот выше 0.3 моль/л ионы РЗЭ(III) экстрагируются подандом L из растворов HClO₄ менее эффективно, чем из растворов HNO₃. При экстракции Sc(III) «перхлоратный» эффект проявляется и в области высокой концентрации кислот, что приводит к повышению коэффициентов разделения Sc(III) и РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) при экстракции подандом L из растворов HClO₄.

Ключевые слова: экстракция, уран(VI), торий(IV), редкоземельные элементы(III), скандий(III), фосфорилсодержащие поданды.

DOI: 10.31857/S0033831123040020, **EDN:** IKRTCE

В процессах переработки отработанного ядерного топлива широко используются экстракционные методы извлечения, концентрирования и разделения актинидов и редкоземельных элементов (РЗЭ) в азотнокислых средах [1]. Высокой экстракционной способностью по отношению к этим элементам обладают бидентатные нейтральные фосфорорганические соединения (БНФОС), такие как диоксиды замещенных алкилендифосфинов и оксиды диарил(диалкилкарбамоилметил)фосфинов (КМФО) [2–5]. В последние десятилетия возрос интерес к использованию в экстракционной практике фосфорилсодержащих подандов (ФП) – соединений, молекула которых состоит из двух РО-групп, соединенных полиэфирной цепочкой. Экстракционная способ-

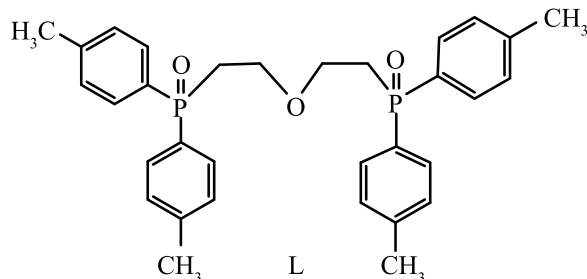
ность и селективность таких реагентов существенно зависит от длины полиэфирной цепи, конформационной жесткости молекулы, а также природы заместителя при атомах фосфора. Замена алкильных радикалов при одном или двух атомах фосфора молекулы ФП на арильные приводит к сильному росту коэффициентов распределения Am(III) и РЗЭ(III) при их экстракции из азотнокислых растворов [6].

В системах с БНФОС [7, 8], а также замещенными дигликолямидами [9] и дипиколинамидами [10] отмечено проявление «перхлоратного» эффекта – значительное увеличение эффективности экстракции U(VI), Am(III) и РЗЭ(III) при переходе от азотнокислых сред к хлорнокислым. Возможные причины такого эффекта обсуждались в ряде ра-

бот [11, 12]. На практике этот эффект использован для повышения степени концентрирования U(VI), Am(III) и PЗЭ(III) из растворов азотной и фосфорной кислот растворами КМФО при добавке небольших количеств хлорной кислоты или перхлоратов щелочных металлов в водную фазу [7].

Проявление «перхлоратного» эффекта в экстракционных системах и его величина существенно зависят от природы используемого экстрагента и кислотности водной фазы [13]. Возможность проявления этого эффекта в системах с ФП ранее не рассматривалось.

Цель работы – оценить возможность проявления «перхлоратного» эффекта при экстракции ионов металлов растворами фосфорилсодержащего поданда 1,5-бис[ди(*n*-толил)фосфорил]-3-оксапента (L).



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,5-Бис[ди(*n*-толил)фосфорил]-3-оксапентан впервые получен по методу, описанному в работе [14]. Исходные соединения ди(*n*-толил)фосфинистая кислота и 1,5-дихлор-3-оксапентан были закуплены в ООО «Сорбент-технологии», г. Москва. Спектры ЯМР ^1H и ^{31}P записаны на спектрометре Bruker CXP-200; стандарты – ТМС (внутренний) и 85% H_3PO_4 (внешний). Температуры плавления измерены на приборе Boetius PHMK 05. Анализ содержания С и Н проводили на С,Н,N-анализаторе (Carlo Erba Strumentazione, Италия). Содержание Р определяли методом атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой.

1,5-Бис[ди(*n*-толил)фосфорил]-3-оксапентан (L). Смесь 15.70 г (68.25 ммоль) ди(*n*-толил)фосфинистой кислоты и 22.00 г (136.50 ммоль) гексаметилдисилазана в токе аргона нагревали до 120°C и перемешивали 1 ч, затем по каплям прибавляли 4.84 г (34.12 ммоль) 1,5-дихлор-3-оксапентана.

Смесь перемешивали еще 3 ч при $180\text{--}200^\circ\text{C}$ с одновременной отгонкой триметилхлорсилана. После охлаждения до 20°C реакционную смесь разбавляли 50 мл этанола, добавили 10 мл 30%-ной H_2O_2 , перемешивали 1 ч при 80°C , затем разбавляли 200 мл воды и подкисляли концентрированной HCl до pH 1. Полученную смесь экстрагировали CHCl_3 (3×50 мл), экстракт промывали 20%-ным раствором FeSO_4 (3×40 мл), водой (2×50 мл), 20%-ным раствором Na_2CO_3 (3×40 мл), водой (3×50 мл) и удаляли растворитель в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент – CHCl_3 и $\text{CHCl}_3 : i\text{-PrOH} = 10 : 1$). Выход L 11.76 г (65%), т.пл. $91\text{--}94^\circ\text{C}$ (бензол–гексан). Найдено, %: С, 72.34, 72.49; Н, 6.80, 6.95; Р, 11.48, 11.57 $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{P}_2$. Вычислено, %: С, 72.44; Н, 6.84; Р, 11.68. Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 2.36 с (12H, 4CH₃–Ar), 2.4 м (4H, 2CH₂–P), 3.66 м (4H, 2OCH₂), 7.24–7.44 м (8H, Ar–H), 7.60–7.75 м (8H, Ar–H). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , δ , м.д.): 30.29.

В экспериментах по экстракции в качестве органического растворителя использовали 1,2-дихлорэтан х.ч. без дополнительной очистки.

Концентрацию HNO_3 или HClO_4 в водной фазе варьировали в диапазоне 0.003–7 моль/л при изучении межфазного распределения ионов U(VI), Th(IV), PЗЭ(III) и Sc(III). Ионы U(VI), Th(IV), Sc(III) и всех PЗЭ(III) (кроме Pm) одновременно присутствовали в водном растворе, исходная концентрация каждого из них составляла 2×10^{-6} моль/л.

Опыты по экстракции проводили при температуре $21 \pm 2^\circ\text{C}$ и соотношении объемов органической и водной фаз 1 : 1. Перемешивание фаз осуществляли в роторном миксере со скоростью 60 об/мин в течение 1 ч, что достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения (*D*).

Концентрацию U(VI), Th(IV), Sc(III) и PЗЭ(III) в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной плазме с использованием масс-спектрометра X-7 (Thermo Elemental, США). Содержание элементов в органической фазе определяли после реэкстракции раствором 0.1 моль/л оксиэтилидендифосфоновой кислоты. Коэффициенты распределения элементов (*D*) рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных фазах. Погрешность их определения не превышала 10%.

Концентрацию HNO_3 и HClO_4 в равновесных водных фазах определяли потенциометрическим титрованием раствором NaOH , в органических – таким же образом после реэкстракции кислот водой. Параллельно определяли содержание кислот в органической фазе при экстракции кислот чистым дихлорэтаном (холостой опыт). Результаты холостого опыта учитывали при расчете общей концентрации комплексов HNO_3 и HClO_4 с экстрагентом в органической фазе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку процесс экстракции ионов металлов из растворов HNO_3 и HClO_4 нейтральными фосфорорганическими соединениями сопровождается взаимодействием этих кислот с экстрагентом, предварительно исследована экстракция HNO_3 и HClO_4 раствором поданда L в дихлорэтане. Данные по распределению HNO_3 и HClO_4 между их водными растворами и раствором поданда L в дихлорэтане (рис. 1) указывают на то, что при $[\text{HNO}_3] > 3$ моль/л отношение концентрации HNO_3 , связанной в комплексы с экстрагентом, и исходной концентрации экстрагента в органической фазе превышает 2. Это указывает на то, что при высокой концентрации HNO_3 в водной фазе все три донорные центры молекулы поданда L (две группы $\text{P}=\text{O}$ и эфирный атом O) участвуют в комплексообразовании с молекулами HNO_3 . При экстракции хлорной кислоты в органическую фазу переходят комплексы с соотношением $\text{HClO}_4 : \text{L} = 1 : 1$ во всем исследованном диапазоне концентрации HClO_4 . Практически полное связывание экстрагента кислотой наблюдается при $[\text{HClO}_4] > 1$ моль/л (рис. 1). Отметим, что экстракционная способность поданда L по отношению к HClO_4 значительно превышает таковую оксида дифенил(дибутилкарбамоилметил)фосфина (КМФО Ph_2Bu_2) и диоксида тетрафенилметилendifосфина (ТФМДФО): при равной кислотности водной фазы концентрация HClO_4 в равновесной органической фазе, содержащей поданд L, существенно выше, чем при экстракции растворами КМФО Ph_2Bu_2 [15, 16] и ТФМДФО [17].

Рассмотрено влияние концентрации HNO_3 и HClO_4 в водной фазе на экстракцию U(VI) , Th(IV) , Sc(III) (рис. 2) и PЗЭ(III) (рис. 3) растворами поданда L в дихлорэтане. При экстракции из азотнокис-

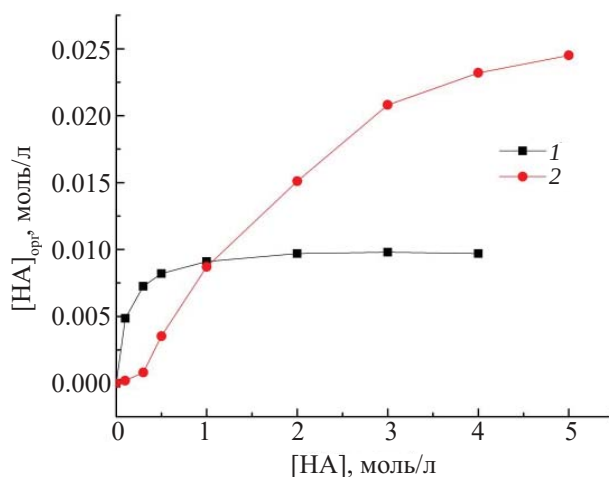


Рис. 1. Экстракция HClO_4 (1) и HNO_3 (2) растворами 0.01 моль/л поданда L в дихлорэтане.

лых растворов на кривых зависимостей $\lg D - [\text{HNO}_3]$ наблюдаются максимумы, что связано с высаливающим действием ионов NO_3^- и связыванием экстрагента азотной кислотой. Эффективность экстракции ионов металлов из азотнокислых растворов возрастает в ряду $\text{Ln(III)} < \text{Sc(III)} < \text{U(VI)} < \text{Th(IV)}$.

При экстракции PЗЭ(III) из растворов хлорной кислоты максимумы на кривых зависимостей $\lg D_{\text{Ln}} - [\text{HClO}_4]$ сдвинуты в область более низкой кислотности, чем при экстракции из азотнокислых растворов (рис. 3). По-видимому, это связано с тем, что ФП экстрагируют HClO_4 в большей степени, чем HNO_3 [18].

При экстракции U(VI) , Th(IV) и Sc(III) из растворов с концентрацией HClO_4 от 0.003 до 2 моль/л наблюдаются зависимости $\lg D - [\text{HClO}_4]$ с максимумами (рис. 2), что соответствует экстракции этих ионов нейтральным экстрагентом L по механизму координационной сольватации. Дальнейшее увеличение концентрации HClO_4 в водной фазе от 2 до 6 моль/л не приводит к уменьшению D_{U} и сопровождается ростом коэффициентов распределения Th(IV) и особенно Sc(III) (рис. 2). По-видимому, при экстракции из растворов с $[\text{HClO}_4] > 2$ моль/л в комплексообразовании с ионами металлов участвуют комплексы L с HClO_4 , концентрация которых в органической фазе растет с ростом концентрации HClO_4 в водной фазе. При этом эффективность экстракции Sc(III) подандом L из слабокислых (0.05–0.3 моль/л) растворов HClO_4 значительно выше, чем из растворов 3 моль/л HClO_4 (рис. 2).

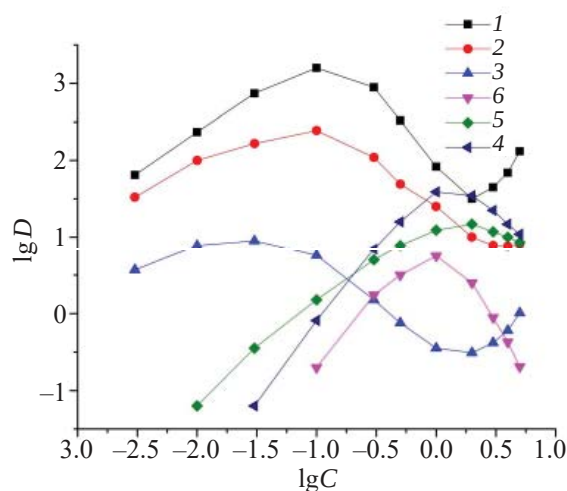


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения Sc(III) (1, 6), U(VI) (2, 5) и Th(IV) (3, 4) от концентрации HClO_4 (1–3) и HNO_3 (4–6) в равновесной водной фазе при экстракции растворами 0.01 моль/л поданда L в дихлорэтаноле.

Следует отметить, что эффективность экстракции ионов металлов из растворов HClO_4 возрастает в ряду $\text{Ln(III)} < \text{Th(IV)} < \text{U(VI)} < \text{Sc(III)}$ в отличие от последовательности, наблюдаемой при экстракции из азотнокислых растворов. Причиной этого может различное строение экстрагируемых комплексов. При экстракции из азотнокислых растворов ионы NO_3^- координируют ионы металлов, входя во внутреннюю координационную сферу экстрагируемых комплексов [19], тогда как в присутствии ионов ClO_4^- , обладающих слабой координирующей способностью, ионы металлов переходят в органическую фазу в виде ионных пар $[\text{M}^{n+}\text{L}_s][\text{ClO}_4]_n$ (s – сольватное число).

Стехиометрическое соотношение металл : экстрагент в экстрагируемых комплексах определяли методом сдвига равновесия. Полученные данные (рис. 4), показывают, что из азотнокислых растворов соединение L экстрагирует РЗЭ(III) и U(VI) в виде смесей моно- и дисольватов, Sc(III) в основном в виде дисольватов, а Th(IV) в виде смеси ди- и трисольватов. При экстракции из растворов HClO_4 ионы РЗЭ(III) и U(VI) экстрагируются в виде дисольватов, а Sc(III) и Th(IV) – в основном в виде трисольватов. Увеличение значений сольватных чисел в комплексах, экстрагируемых из растворов HClO_4 , связано с невозможностью непосредственной коор-

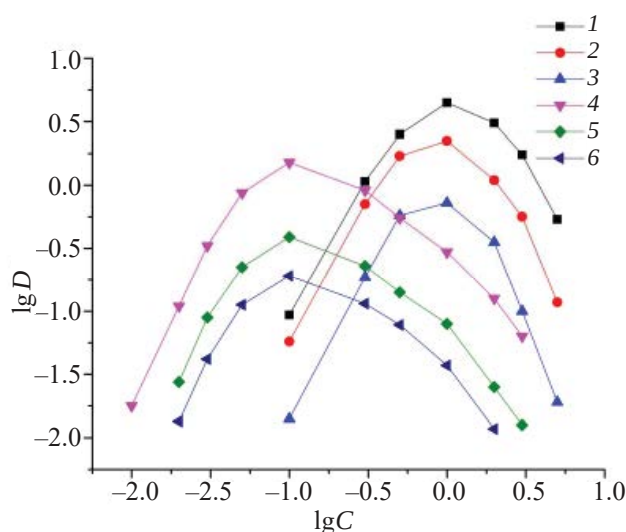


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения Lu(III) (1, 4), Eu(III) (2, 5) и Nd(III) (3, 6) от концентрации HNO_3 (1–3) и HClO_4 (4–6) в равновесной водной фазе при экстракции растворами 0.05 моль/л поданда L в дихлорэтаноле.

динации ионов ClO_4^- с ионами экстрагируемых металлов. Более высокая гидрофобность анионов ClO_4^- , а также увеличение значений сольватных чисел в экстрагируемых комплексах определяют более эффективную экстракцию ионов U(VI), Th(IV), Sc(III) и РЗЭ(III) подандом L из перхлоратных растворов, чем из нитратных, т.е. проявление «перхлоратного» эффекта. Величину такого эффекта обычно определяют как отношение коэффициентов распределения ионов металлов при экстракции из растворов, содержащих ионы ClO_4^- и NO_3^- , в сопоставимых условиях, $K(\text{ClO}_4^-/\text{NO}_3^-) = D(\text{ClO}_4^-)/D(\text{NO}_3^-)$.

Сопоставление значений D при экстракции U(VI), Th(IV), Sc(III) (рис. 2) и РЗЭ(III) (рис. 3) соединением L из растворов HClO_4 и HNO_3 показало, что только при экстракции Sc(III) соединением L «перхлоратный» эффект проявляется во всем исследованном диапазоне концентрации кислот. Это приводит к увеличению коэффициента разделения Sc(III) и ионов других металлов ($\beta_{\text{Sc/M}} = D_{\text{Sc}}/D_{\text{M}}$). При экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 растворами 0.01 моль/л поданда L в дихлорэтаноле $\beta_{\text{Sc/Eu}} = 250$, а U(VI) и Th(IV) экстрагируются более эффективно, чем Sc(III). При экстракции же из раствора 3 моль/л HClO_4 растворами поданда L такой же концентрации $\beta_{\text{Sc/Eu}} = 8.9 \times 10^5$, $\beta_{\text{Sc/Th}} = 107$ и $\beta_{\text{Sc/U}} = 5.7$.

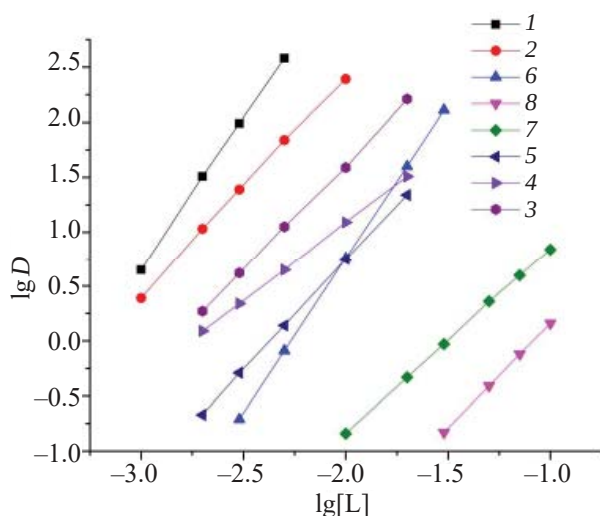


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения Sc(III) (1, 5), U(VI) (2, 4), Th(IV) (3, 6) и Eu(III) (7, 8) от концентрации поданда L в дихлорэтано при экстракции из растворов 0.1 моль/л HClO_4 (1, 2, 6, 8) и 1 моль/л HNO_3 (3–5, 7).

Ионы U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) экстрагируются из растворов хлорной кислоты более эффективно, чем из растворов азотной кислоты, только при достаточно низкой кислотности водной фазы. Увеличение кислотности водной фазы приводит к уменьшению величины «перхлоратного» эффекта. Например, при экстракции U(VI) увеличение концентрации кислот от 0.01 до 1 моль/л сопровождается уменьшением величины $K(\text{ClO}_4^-/\text{NO}_3^-)$ от 1580 до 2.0.

Ионы РЗЭ(III) экстрагируются подандом L из растворов азотной кислоты значительно более эффективно, чем из растворов хлорной кислоты, при концентрации кислот выше 0.3 моль/л (рис. 3). Это связано с тем, что увеличение кислотности водной фазы при постоянной концентрации ионов ClO_4^- приводит к уменьшению D_{Ln} при экстракции подандом L (рис. 5) вследствие снижения концентрации свободного экстрагента, вызванного связыванием его в виде комплексов с хлорной кислотой.

При экстракции ионов РЗЭ(III) из перхлоратных сред растворами поданда L наблюдается тенденция увеличения D_{Ln} с увеличением атомного номера (Z) РЗЭ (рис. 6). Такой характер зависимости $D_{\text{Ln}}-Z$ обычно связывают с увеличением устойчивости комплексов Ln(III) с жесткими (по Пирсону) лигандами по мере увеличения плотности заряда ионов Ln^{3+} с увеличением Z [20]. При экстракции ионов РЗЭ(III) из нитратных растворов D_{Ln} возрастают в

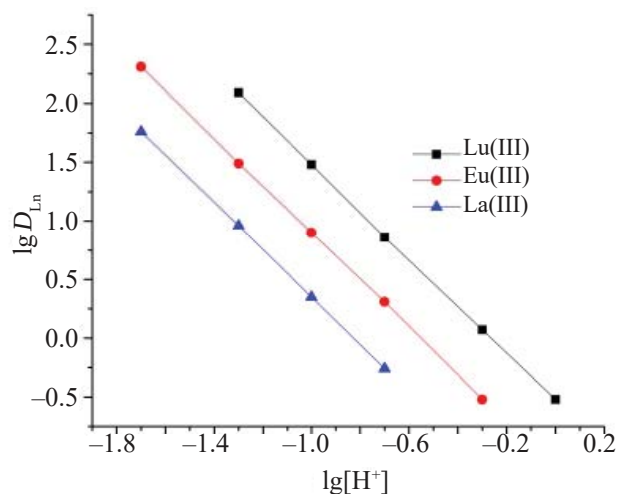


Рис. 5. Зависимость коэффициентов распределения Lu(III) (1), Eu(III) (2) и La(III) (3) от концентрации ионов H^+ в равновесной водной фазе при экстракции растворами 0.05 моль/л поданда L в дихлорэтано. $[\text{ClO}_4^-] = 1$ моль/л.

ряду РЗЭ(III) от La(III) к Ho(III), а затем мало изменяются с увеличением Z (рис. 6). По-видимому, при экстракции тяжелых РЗЭ(III) действие двух факторов (увеличение прочности экстрагируемых комплексов и увеличение энергии гидратации ионов Ln^{3+} с увеличением Z), влияющих на переход ионов Ln^{3+} в органическую фазу в противоположном направлении, взаимно компенсируется.

При экстракции РЗЭ(III) подандом L из раствора NH_4ClO_4 значения D_{Ln} на два порядка выше, чем при экстракции из раствора NH_4NO_3 . В случае же экстракции из растворов соответствующих кислот такой же концентрации «перхлоратный» эффект не наблюдается (рис. 6). В системах с БНФОС, в молекулах которых две координирующие группы P(O) и/или C(O) группы соединены метиленовым мостиком, «перхлоратный» эффект проявляется и в кислых средах. Например, при экстракции Eu(III) растворами КМФО Ph_2Bu_2 из растворов 3 моль/л HClO_4 и HNO_3 величина $K(\text{ClO}_4^-/\text{NO}_3^-)$ составляет 3×10^5 [15].

Резкое различие в поведении поданда L и БНФОС в экстракционных системах с HClO_4 может быть связано с более высокой устойчивостью протонированного комплекса, образуемого подандом L, чему способствует участие эфирного атома кислорода в образовании такого комплекса [21]. Ранее отмечалось, что изменение структуры БНФОС, приводя-

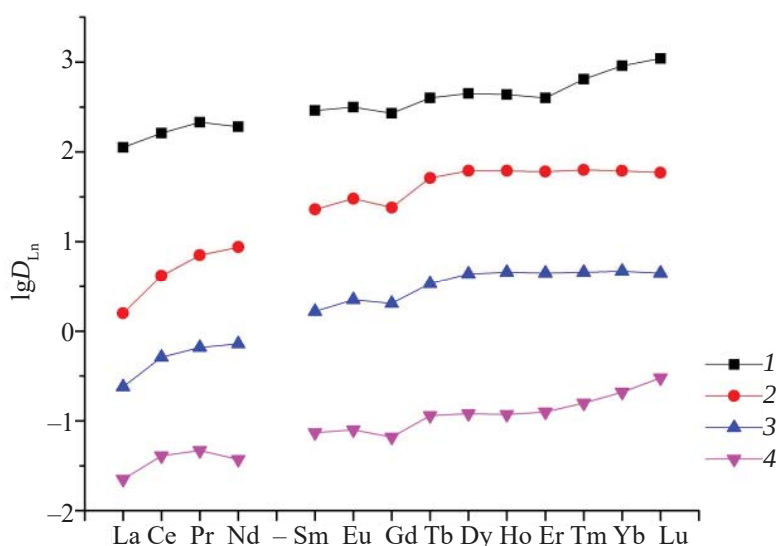


Рис. 6. Коэффициенты распределения РЗЭ(III) при экстракции растворами 0.025 (1) и 0.05 моль/л (2–4) поданда L в дихлорэтане из растворов 1 моль/л NH_4ClO_4 (1), NH_4NO_3 (2), HNO_3 (3) и HClO_4 (4).

щее к повышению их экстракционной способности по отношению к HClO_4 , сопровождается значительным снижением величины «перхлоратного» эффекта [12, 13].

Представленные данные показали, что величина «перхлоратного» эффекта при экстракции ионов металлов нейтральными фосфорорганическими соединениями сильно зависит от их строения, кислотности водной фазы и природы экстрагируемых ионов металлов. При низкой кислотности водной фазы фосфорилсодержащий поданд L экстрагирует U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) из перхлоратных растворов значительно более эффективно, чем из нитратных. По мере увеличения концентрации кислот величина «перхлоратного» эффекта снижается, и уже при концентрации кислот выше 0.3 моль/л ионы РЗЭ(III) экстрагируются подандом L из растворов HClO_4 менее эффективно, чем из растворов HNO_3 . При экстракции Sc(III) «перхлоратный» эффект проявляется и в области высокой концентрации кислот, что приводит к повышению коэффициентов разделения Sc(III) и U(VI), Th(IV), РЗЭ(III) при экстракции подандом L из растворов HClO_4 .

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках Государственного задания Института физики твердого тела им. Ю.А. Осипяна РАН, Института проблем тех-

нологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Института физиологически активных веществ Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН и Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Myasoedov B.F., Kalmykov S.N., Kulyako Yu.M., Vinokurov, S.E. // *Geochem. Int.* 2016. Vol. 54, N 13. P. 1156.
2. Аляпишев М.Ю., Бабаин В.А., Устынюк Ю.А. // *Успехи химии.* 2016. Т. 85, № 9. С. 943.
3. Leoncini A., Huskens J., Verboom W. // *Chem. Soc. Rev.* 2017. Vol. 46. P. 7229.
4. Розен А.М., Крупнов Б.В. // *Успехи химии.* 1996. Т. 65, № 11. С. 1052.
5. Чмутова М.К., Литвина М.Н., Прибылова Г.А., Иванова Л.А., Смирнов И.В., Шадрин А.Ю., Мясоедов Б.Ф. // *Радиохимия.* 1999. Т. 41, № 4. С. 331.
6. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е., Баулин Д.В., Костикова Г.В., Федосеев А.М. // *ЖОХ.* 2022. Т. 92, № 11. С. 1754.

7. Чмутова М.К., Юссонна М., Литвина М.Н., Нестерова Н.П., Мясоедов Б.Ф., Кабачник М.И. // Радиохимия. 1990. Т. 32, № 4. С. 56.
8. Smirnov I.V., Babain V.A., Shadrin A.Yu., Efremova T.I., Bondarenko N.A., Herbst R.S., Peterman D.R., Todd T.A. // Solvent Extr. Ion Exch. 2005. Vol. 23. P. 1.
9. Tachimori S., Sasaki Y., Suzuki S. // Solvent Extr. Ion Exch. 2002. Vol. 20. P. 687.
10. Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Антонов Н.Г., Смирнов И.В. // ЖПХ. 2006. Т. 79, № 11. С. 1827.
11. Nash K. // Sep. Sci. Technol. 1999. Vol. 34. P. 911.
12. Смирнов И.В. // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 1. С. 40.
13. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е., Баулин Д.В. // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 2. С. 117.
14. Евреинов В.И., Баулин В.Е., Вострокнутова З.Н., Цветков Е.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 1993. № 8. С. 518.
15. Чмутова М.К., Литвина М.Н., Нестерова Н.П., Кочеткова Н.Е., Мясоедов Б.Ф., Кабачник М.И. // Радиохимия. 1990. Т. 32, № 5. С. 88.
16. Стоянов Е.С., Воробьева Т.П., Смирнов И.В. // ЖСХ. Т. 44, № 3. С. 414.
17. Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А., Большакова А.С. // Радиохимия. 1978. Т. 20, № 5. С. 725.
18. Сергиевский В.В., Джакупова Ж.Е., Гарифзянов А.Р., Храмов А.Н., Торопова В.Ф. // ЖОХ. 1990. Т. 60, № 9. С. 1942.
19. Демин С.В., Жилов В.И., Неведов С.Е., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // ЖНХ. 2012. Т. 57, № 6. С. 970; Demin S.V., Nefedov S.E., Zhilov V.I. Baulin V.E., Tsivadze A.Y. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. Vol. 57, N 6. P. 897.
<https://doi.org/10.1134/S0036023612060095>.
20. Nash K.L., Jensen M.P. // Sep. Sci. Technol. 2001. Vol. 36. N 5–6. P. 1257.
<https://doi.org/10.1081/SS-100103649>
21. Stoyanov E.S., Smirnov I.V. // J. Mol. Struct. 2005. Vol. 740. P. 9.

Extraction of U(VI), Th(IV), REE(III), and Sc(III) from Nitrate and Perchlorate Solutions with 1,5-bis[di(*p*-tolyl)phosphoryl]-3-oxapentane

A. N. Turanov^a, V. K. Karandashev^b, V. E. Baulin^c, D. V. Baulin^{d*}

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

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

^c Institute of Physiologically Active Substances, Federal Research Center for Problems of Chemical Physics
and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

^d Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119071 Russia

*e-mail: badmitriy@gmail.com

Received January 16, 2023; revised March 21, 2023; accepted March 27, 2023

Extraction of U(VI), Th(IV), REE(III), and Sc(III) from nitrate and perchlorate solutions with solutions of phosphorylpodand 1,5-bis[di(*p*-tolyl)phosphoryl]-3-oxapentane (L) in 1,2-dichloroethane depending on the concentration of acids in the aqueous phase was studied. The stoichiometry of the extractable complexes was determined. It was found that, as the concentration of acids increases, the magnitude of the «perchlorate» effect decreases, and at acid concentrations above 0.3 mol/L, REE(III) ions are extracted by podand L from HClO₄ solutions less efficiently than from HNO₃ solutions. During the extraction of Sc(III), the «perchlorate» effect also manifests itself in the region of high acid concentration, which leads to an increase in the separation coefficients of Sc(III) and REE(III), U(VI), and Th(IV) during extraction with podand L from HClO₄ solutions.

Keywords: extraction, uranium(VI), thorium(IV), rare earth elements(III), scandium(III), phosphoryl-containing podands

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ФОСФОРА СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОГО ВОЛОКНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ГИДРОКСИДОМ ЖЕЛЕЗА(III)

© 2023 г. М. А. Фролова^а, Н. А. Бежин^{а, *}, О. Н. Козловская^а, И. Г. Тананаев^{а-б}

^а Севастопольский государственный университет,
299053, Севастополь, ул. Университетская, д. 33

^б ПО «Маяк», 456784, Озерск Челябинской обл., пр. Ленина, д. 31

^вИнститут химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева ФИЦ «Кольский научный центр РАН» (ИХТРЭМС КНЦ РАН),
184209, Апатиты Мурманская обл., мкр. Академгородок, д. 26А

*e-mail: nickbezhin@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.01.2023, после доработки 27.03.2023, принята к публикации 30.03.2023

Представлены результаты извлечения фосфора сорбентами собственного производства на основе полиакрилонитрильного волокна, модифицированного гидроксидом железа(III), из растворов с различным pH. Установлены степени извлечения фосфора, динамическая обменная емкость и полная динамическая обменная емкость сорбентов по фосфору. Построены выходные кривые сорбции фосфора, приведены результаты исследования физико-химических закономерностей (изотерма и кинетика) сорбции. Проведена оценка эффективности извлечения ^{32}P и ^{33}P из проб дождевых осадков с использованием сорбентов на основе полиакрилонитрильного волокна, модифицированного гидроксидом железа(III). Проведен мониторинг ^{32}P , ^{33}P в атмосферных выпадениях Севастопольского региона.

Ключевые слова: ПАН-Fe(OH)₃, фосфор, ^{32}P , ^{33}P , сорбция, pH, изотерма, кинетика, дождевая вода.

DOI: 10.31857/S0033831123040032, **EDN:** IKTCVI

ВВЕДЕНИЕ

В предыдущих статьях [1, 2] нами описано получение сорбентов на основе гидроксида железа(III) и полиакрилонитрильного (ПАН) волокна различными методами: Fe–NH (Non-Hydrolyzed) – с использованием негидролизованного ПАН и осаждением Fe(OH)₃ аммиаком; Fe–SF (Sodium Ferrate) – с использованием готового Na₂FeO₄; Fe–H (Hydrolyzed) – с использованием предварительно гидролизованного ПАН с осаждением Fe(OH)₃ аммиаком.

Определены значения коэффициентов распределения фосфора, построены выходные кривые сорбции при различной скорости пропускания морской воды, определены динамическая обменная емкость (ДОЕ) и полная динамическая обменная емкость (ПДОЕ) сорбентов [1] при извлечении фосфора из

морской воды. Исследованы физико-химические закономерности (изотерма и кинетика) сорбции фосфора из морской воды. Полученные зависимости параметров сорбции от времени описаны с помощью моделей внутримолекулярной диффузии, псевдопервого и псевдovторого порядка, модели Елови-ча, зависимости параметров сорбции от равновесной концентрации фосфора в растворе – с помощью изотерм сорбции Ленгмюра и Фрейндлиха [2].

В статье [3] нами приводятся результаты оценки эффективности извлечения фосфора из больших объемов морской воды, приведены данные по оценке биодинамики фосфора с использованием полученных сорбентов.

Однако необходимо отметить, что для оценки параметров биодинамики фосфора в океане необходимо знать поступление ^{32}P и ^{33}P с атмосферными выпадениями [4]. Соотношение $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ для фосфо-

ра, поступающего в океаническую воду с осадками, остается относительно постоянным, несмотря на тот факт, что абсолютные концентрации могут варьироваться от одного факта выпадения осадков к другому. Поэтому важно оценивать потоки ^{32}P и ^{33}P , поступающих с атмосферными выпадениями на подстилающую поверхность, взаимосвязи между значениями потока и количеством осадков для ^{32}P и ^{33}P .

^{32}P ($T_{1/2} = 14.3$ сут) и ^{33}P ($T_{1/2} = 25.3$ сут) являются короткоживущими радионуклидами [65] космического происхождения. Их нахождение в дождевой воде было открыто более 60 лет назад [6, 7]. Ряд исследователей использовали ^{32}P и ^{33}P как важные трассеры при изучении процессов в атмосфере [8–10], циркуляции в стратосфере [8], вертикальной структуры тропосферы и обмена между стратосферой и тропосферой [9], в качестве трассеров озона, для оценки времени жизни аэрозолей [10].

Так в статье [11] представлены результаты оценки потоков ^{32}P и ^{33}P и их отношения в атмосферных выпадениях в период с марта 1991 г. по март 1992 г. на Бермудских островах. Отношения $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ лежало в интервале от 0.66 до 1.22 и в среднем составило 0.96. В данной работе [11] также представлена сводная таблица отношений $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ в дождевых осадках, полученных в других исследованиях, из которой наглядно видно, что отношение $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ в целом постоянное и находилось в пределах 0.40–1.24 несмотря на то, что работы по определению ^{32}P и ^{33}P в атмосферных выпадениях выполнялись в разных широтах и разных полушариях.

В тоже время в работе [9] отношение активности $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$, измеренное в образцах, собранных в Вудс-Хоул и Портсмуте, колебалось от 0.55 ± 0.14 до 1.59 ± 0.26 , что выше пределов, полученных в других исследованиях. В работе [9] это объясняется тем, что более высокие значения отношения $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ наблюдаются в штормовых условиях.

Для концентрирования ^{32}P и ^{33}P из дождевых осадков с целью последующего измерения предложен ряд осадительных и сорбционных методов.

В ряде работ [6, 7, 12, 13] ^{32}P и ^{33}P концентрировали путем осаждения гидроксида железа(III). Далее проводили очистку с двукратным осаждением фосфомолибдата аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, осаждением фосфата

аммония-магния $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, разделением примесей на катионо- и анионообменных смолах, получением счетных образцов. Полученные выходы при извлечении изотопов фосфора согласно статье [7] составили 50–80%, согласно работе [13] – 39.4–98.5%, в статьях [6, 12] выходы не приведены. Однако необходимо отметить, что в данных работах для извлечения ^{32}P и ^{33}P использовали большие объемы дождевых осадков, так объем исходной пробы согласно статье [6] составлял 200 л, [7] – 50 л, [12] – 18–85 л, [13] – 12.6–45.6 л.

В работах Н.А. Васер [11, 14] описывается сорбционное выделение ^{32}P и ^{33}P из проб дождевой воды объемом 10–60 л на оксиде алюминия. Далее радиохимическую подготовку проводили аналогично описанной в работах [12, 13]. Согласно работе [14], эффективность извлечения изотопов фосфора составила более 98% при извлечении из 60 л дождевой воды при скорости пропускания 5 л/мин или менее.

В работе [15] С.Р. Бенитес-Нельсон предложила извлечение фосфора из дождевых осадков с использованием картриджей, модифицированных $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Полипропиленовые картриджи с размером пор 25 мкм сначала пропитывали раствором 6.25 моль/л NaOH при 85–90°C в течение 10–15 мин, давали остыть и промывали дистиллированной водой. Затем картриджи пропитывали 50%-ным раствором FeCl_3 при 85–90°C в течение 15 мин, давали остыть и помещали в ванну с раствором 3 моль/л NH_4OH на несколько часов. Используя данный способ, получали картриджи с содержанием $\text{Fe}(\text{OH})_3$ от 25 до 30 мас%. Пробы дождя объемом 5–20 л пропускали через колонку длиной 30.5 и диаметром 1.9 см (объем 0.087 л) с картриджем, модифицированным гидроксидом железа(III). Полученные выходы составили 31.6–90.8%. Однако такие картриджи обладают высоким гидродинамическим сопротивлением и подвержены быстрому вымыванию $\text{Fe}(\text{OH})_3$, что вносит существенную ошибку в итоговые результаты.

Таким образом, наглядно видно, что в настоящее время не существует единой методологии, позволяющей максимально эффективно извлекать ^{32}P и ^{33}P из дождевых осадков, отсутствуют результаты комплексных испытаний влияния различных параметров осадительных методик и характеристик используемых сорбционных материалов на эффек-

тивность извлечения. Кроме того, объемы проб дождевой воды составляют десятки литров, что делает затруднительным определение концентрации изотопов фосфора при малом объеме осадков.

Наиболее высокую эффективность извлечения фосфора из дождевой воды, согласно работе [14], показал оксид алюминия, поэтому в настоящей работе проведено сравнение эффективности сорбции фосфора полученными сорбентами и гранулированным оксидом алюминия.

Настоящая статья посвящена испытанию полученных сорбентов на реальных дождевых осадках, разработке универсальной методике извлечения ^{32}P и ^{33}P из малых объемов дождевых осадков, оценке потоков ^{32}P и ^{33}P , поступающих с атмосферными выпадениями на подстилающую поверхность в Севастопольском регионе, взаимосвязи между значениями потока и количеством осадков для ^{32}P и ^{33}P , а также оценке извлечения из растворов с различным pH, изучению динамики, кинетики и изотермы сорбции полученными сорбентами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сорбенты. Методики получения сорбентов $\text{PAN-Fe}(\text{OH})_3$ подробно представлены в статьях [1, 2]. Также для извлечения фосфора использовали оксид алюминия с размером гранул 2.0–6.0 мм и насыпной массой 0.73–0.78 г/см³ производства НПП «Техпроект» (Екатеринбург, Россия), полученный согласно ТУ 2163-003-98708430–2008.

Изучение влияния pH на извлечение фосфора. Для исследования влияния pH на параметры сорбции проводили извлечение фосфора с концентрацией 0.3 мг/дм³ из 10 см³ исследуемого раствора с различными значениями pH (1–10) сорбентом (0.1 г) в течение 48 ч. Каждый опыт повторяли не менее трех раз.

Изучение сорбционного извлечения фосфора в динамических условиях. Для построения выходных кривых сорбции и определения ДОЕ и ПДОЕ проводили извлечение фосфора в динамических условиях путем пропускания через колонку с сорбентом исследуемого раствора фосфора с концентрацией 0.3 мг/дм³ со скоростью 3 см³/мин до момента уравнивания состава фильтрата с составом исходного раствора.

Изучение кинетики сорбции фосфора. Для исследования кинетики извлечение проводили из 10 см³ исследуемого раствора фосфора с концентрацией 0.3 мг/дм³ 0.1 г сорбента в течение различного времени в диапазоне от 1 до 48 ч. Каждый опыт повторяли не менее трех раз.

Изучение изотермы сорбции фосфора. Для построения изотерм извлечение проводили из 10 см³ исследуемого раствора с различной концентрацией фосфора 0.1 г сорбента в течение 48 ч. Каждый опыт повторяли не менее трех раз.

Определение концентрации стабильного фосфора. Концентрацию стабильного фосфора в растворах до и после сорбции определяли на фотометре КФК-3-01 (АО «ЗОМЗ», Сергиев Посад, Россия) по методике [16].

Степень извлечения (R , %), емкость сорбентов (Γ , мг/г) в статических условиях, динамическую обменную емкость (ДОЕ, мг/г) и полную динамическую обменную емкость (ПДОЕ, мг/г) определяли по формулам, подробно представленным в работе [1].

Отбор проб атмосферных выпадений. Пробы дождевых осадков отбирали открытым способом с закрытой территории одного из учебных корпусов Севастопольского государственного университета (ул. Курчатова, д. 7) в стальные эмалированные кюветы площадью 0.81 м², расположенные на высоте 1.5 м относительно уровня подстилающей поверхности. Кюветы были соединены с пластиковыми емкостями объемом 25 дм³, чтобы уменьшить потери в результате испарения проб. После выпадения осадков пробы консервировали путем подкисления раствором соляной кислоты до pH менее 2, выдерживали в течение 4–6 ч и фильтровали через фильтр «белая лента» с помощью вакуумного насоса N 811 KT.18 (KNF Neuberger GmbH, Фрайбург-им-Брайсгау, Германия).

Сорбция ^{32}P и ^{33}P из проб атмосферных выпадений. Извлечение ^{32}P и ^{33}P проводили одноклоночным методом. Отфильтрованные и подкисленные пробы дождевых осадков пропускали через 10 см³ сорбента, используя перистальтический насос LongerPump WT600-2J (Longer Precision Pump Co., Баодин, Китай), с различной скоростью.

Для оценки выхода в пробу дождевых осадков в качестве трассера добавляли аликвоту раство-

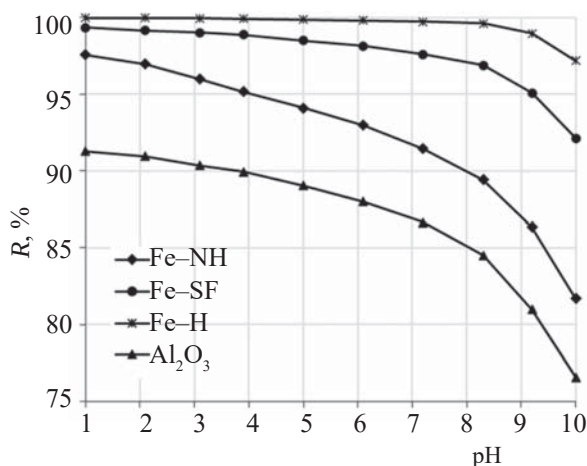


Рис. 1. Влияние pH на извлечение фосфора Al_2O_3 и сорбентами ПАН- $\text{Fe}(\text{OH})_3$, полученными различными методами.

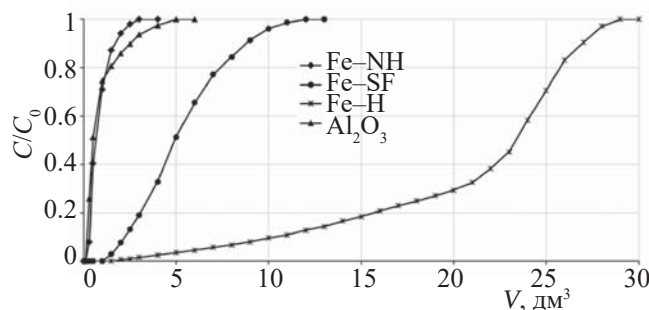


Рис. 2. Выходные кривые сорбции фосфора.

ра KH_2PO_4 до концентрации фосфора в дождевых осадках 1 мкмоль/дм^3 . Так как фосфор присутствует в осадках, то его определение выполняли в исходной пробе, потом после добавления известного количества стабильного фосфора, а также в процессе сорбции для дальнейшей оценки выхода каждые $0.1\text{--}0.5 \text{ дм}^3$ отбирали пробы пропущенных дождевых осадков в пластиковые пробирки.

На основании исходных и полученных значений концентраций рассчитывали значения эффективности извлечения (E , %) минерального фосфора из дождевых осадков, равную степени извлечения изотопов ^{32}P и ^{33}P , по формуле, представленной в работе [3].

Определение удельной активности ^{32}P и ^{33}P методом жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии с радиохимической подготовкой. Сорбенты ПАН- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ после извлечения фосфора озоляли в муфельной печи СНОЛ-30/1300-И1п (AB Umea-Group, Утена, Литва) при 600°C в течение 4 ч. Зола растворяли в смеси 50 см^3 концентриро-

ванной соляной кислоты и 50 см^3 30%-ной перекиси водорода. Раствор отделяли фильтрованием.

Далее радиохимическую подготовку проводили аналогично описанной в работах [12, 13]. Более подробная схема методики радиохимической подготовки представлена на схеме 1.

Время измерения ^{32}P и ^{33}P во всем диапазоне каналов на ультранизкофоновом спектрометре Wallac 1220 Quantilus (Perkin Elmer, Турку, Финляндия) — не менее 300 мин. Для ^{32}P и ^{33}P ($E_{\text{max}} > 156 \text{ кэВ}$) эффективность счета обычно выше 95% [13], неопределенность не превышает 10%. Расчет объемной активности ^{32}P и ^{33}P проводили по формулам, представленным в работе [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияния pH на извлечение фосфора. Исследование проводили при pH растворов в диапазоне 1–10. Полученные результаты представлены на рис. 1.

Наглядно видно, что с увеличением pH степень извлечения фосфора падает. Полученные результаты можно объяснить с помощью механизма сорбции фосфора, согласно которому при низких значениях pH в сорбенте идет образование фосфата железа(III):



однако по мере повышения pH ионы OH^- могут вытеснять (замещать) ионы PO_4^{3-} из фосфата железа(III), переводя их в растворимую форму с образованием нерастворимого гидроксида железа(III).

При извлечении фосфора с использованием Al_2O_3 степень извлечения при увеличении pH также уменьшается, что соответствует литературным данным [17].

Сорбционное извлечение фосфора в динамических условиях. Выходные кривые сорбции фосфора в динамических условиях представлены на рис. 2.

Таблица 1. Значения ДОЕ и ПДОЕ по фосфору на различных сорбентах

Сорбент	Fe-NH	Fe-SF	Fe-H	Al_2O_3
ДОЕ, мг/г	0.0097	0.0487	0.0649	0.0065
ПДОЕ, мг/г	0.0360	0.1886	0.6956	0.0551

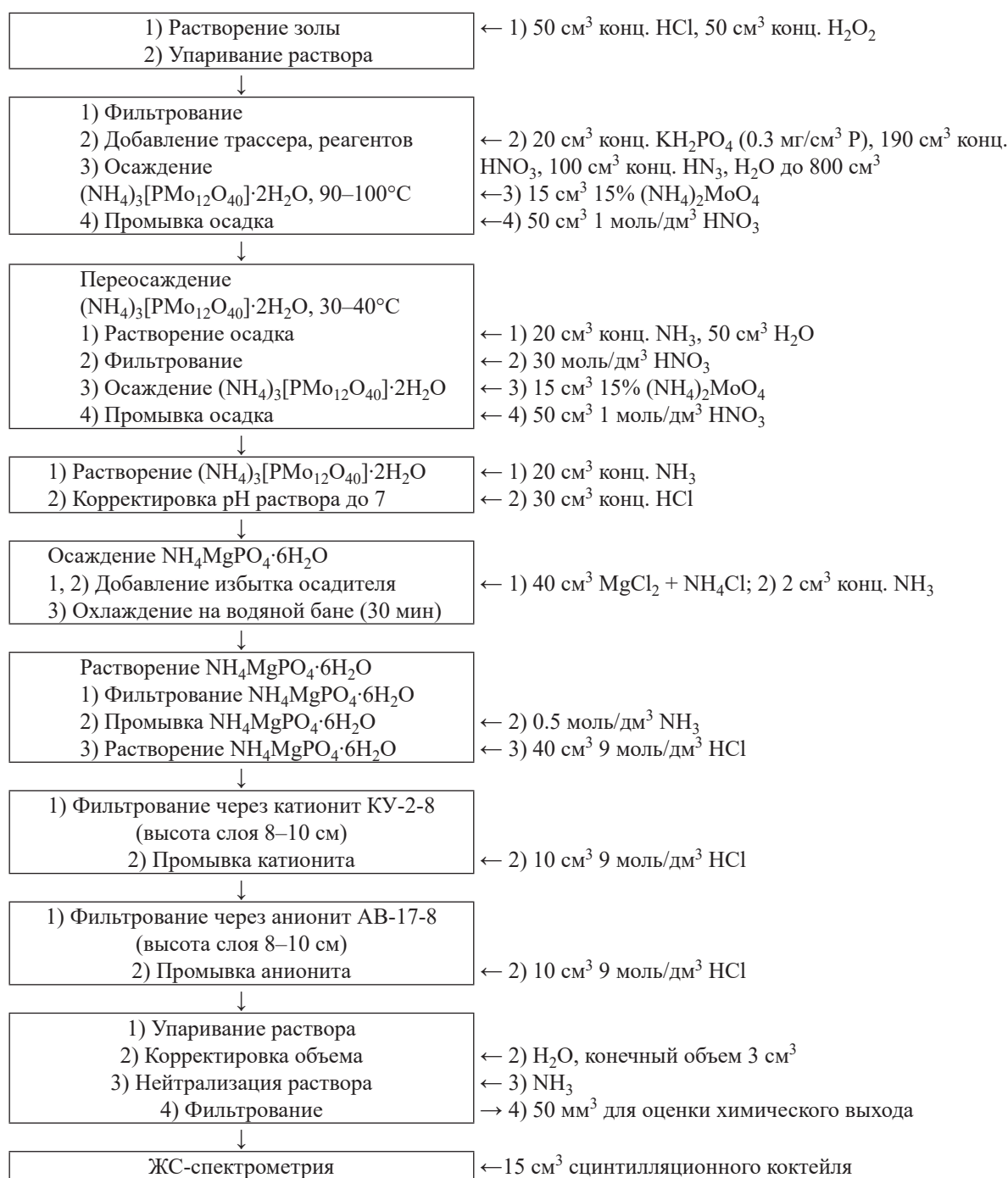


Схема 1. Радиохимическая подготовка проб.

Результаты определения ДОЕ и ПДОЕ изученных сорбентов приведены в табл. 1.

Установлено, что наилучшие результаты ДОЕ по стабильному фосфору показывают сорбенты Fe–SF и Fe–Н, при этом ПДОЕ сорбента Fe–Н в несколько раз выше по сравнению с остальными изученными

сорбентами. Эти данные позволяют рассчитывать количество сорбента необходимое для концентрирования радионуклидов ³²P, ³³P из дождевых осадков, при использовании в качестве трассеров выхода стабильных изотопов.

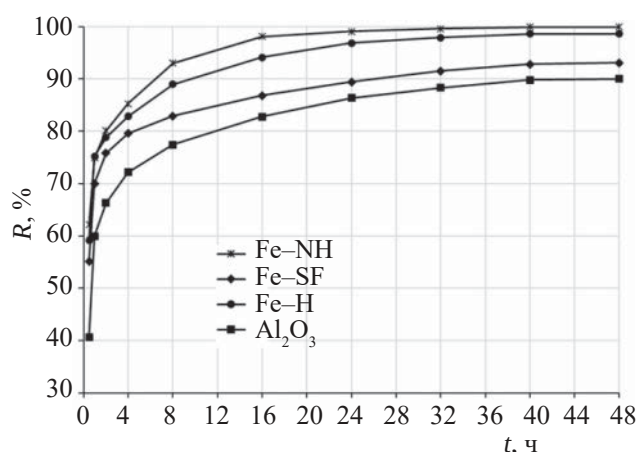


Рис. 3. Зависимость степени извлечения фосфора от времени сорбции.

Кинетика сорбции фосфора. Результаты исследования кинетики сорбции фосфора представлены на рис. 3. Установлено, что время достижения сорбционного равновесия при извлечении фосфора для большинства сорбентов составляет 40–48 ч.

Полученные экспериментальные параметры извлечения фосфора описывали с помощью кинетических моделей (табл. 2): внутричастичной диффузии [18], псевдопервого [18–21] и псевдовторого порядка [18–20, 22], Еловича [19, 20, 23].

Для описания кинетики сорбции фосфора исследуемыми сорбентами наиболее приемлемой оказалась модель псевдовторого порядка, о чем свидетельствуют самые высокие коэффициенты $r^2 = 0.999–1.00$ и согласующиеся экспериментальные и теоретические значения равновесной сорбционной емкости q_e .

Кинетические модели псевдопервого порядка, внутричастичной диффузии и Еловича не позволяют хорошо описать кинетику сорбции фосфора. Поскольку механизм псевдовторого порядка адекватно описывает полученные величины, процесс сорбции

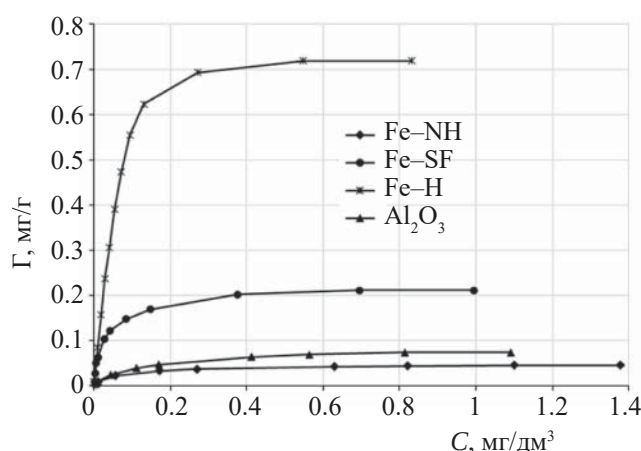


Рис. 4. Изотермы сорбции фосфора.

лимитируется реакцией ионного обмена, сорбат и функциональная группа сорбента взаимодействуют друг с другом в соотношении 1 : 1 [19, 22].

Полученные значения констант скорости для моделей псевдопервого и псевдовторого порядка (табл. 2) в целом имеют общие закономерности и показывают, что сорбция фосфора наилучшим образом идет на сорбенте Fe–Н.

Изотерма сорбции фосфора. Результаты исследования изотермы сорбции фосфора представлены на рис. 4. Установлено, что максимальная емкость сорбентов по фосфору устанавливается при равновесной концентрации фосфора в растворе более 0.6 мг/дм^3 . Наибольшую емкость по фосфору имеет сорбент Fe–Н.

Полученные экспериментальные параметры извлечения фосфора обрабатывали с помощью линеаризации по уравнениям Ленгмюра [18, 21, 23] и Фрейндлиха [19, 21, 23] (табл. 3). Установлено, что полученные данные извлечения фосфора всеми изученными сорбентами хорошо описываются уравнением изотермы сорбции Ленгмюра.

Таблица 2. Полученные параметры кинетических моделей

Сорбент	Внутричастичная диффузия			Псевдопервый порядок			Псевдовторой порядок			Модель Еловича			$q_{e, \text{exp}}$, мг/г
	K_1 , мг/(г·ч ^{0.5})	c	r^2	K_1 , ч ⁻¹	q_e , мг/г	r^2	K_2 , г/(мг·ч)	q_e , мг/г	r^2	α , г/(мг·ч)	β , г/мг	r^2	
Fe–NH	0.0006	0.0087	0.791	0.101	0.0036	0.950	114	0.0126	0.999	8.10	1000	0.937	0.0125
Fe–SF	0.0007	0.0092	0.803	0.116	0.0038	0.984	121	0.0133	0.999	13.4	1000	0.948	0.0132
Fe–H	0.0007	0.0095	0.782	0.147	0.0037	0.983	144	0.0135	0.999	8.14	909	0.949	0.0134
Al ₂ O ₃	0.0008	0.0071	0.796	0.120	0.0052	0.934	82.5	0.0122	0.999	0.416	769	0.944	0.0120

Константа n указывает на интенсивность взаимодействия сорбент–сорбат. Установлено, что сорбция хорошо протекает даже при высоких концентрациях ионов фосфора, о чем свидетельствуют значения n больше 1 [21, 23].

Оценка эффективности извлечения ^{32}P , ^{33}P из проб атмосферных выпадений. Результаты изучения влияния скорости пропускания атмосферных осадков на эффективность извлечения ^{32}P и ^{33}P одноколоночным методом гранулированным Al_2O_3 и волокнистыми сорбентами ПАН- $\text{Fe}(\text{OH})_3$, полученными различными способами, представлены на рис. 5.

Установлено, что наибольшая эффективность извлечения фосфора достигается при скорости пропускания дождевых осадков 0.5–2 к.о./мин (колоночных объемов в минуту) при использовании сорбентов Fe–SF (88.1–94.5%) и Fe–H (95.6–99.6%).

Эффективность извлечения фосфора с помощью Al_2O_3 , использованного в данной работе (размер гранул 2.0–6.0 мм, насыпная масса 0.73–0.78 г/см³), составила 63–80.3% при скорости пропускания 0.5–5 к.о./мин, что ниже значений, полученных в работе [14] для Al_2O_3 . Однако в работе [14] параметры используемого Al_2O_3 не приведены, поэтому нет возможности провести достоверное сравнение.

По полученным результатам разработана методика извлечения ^{32}P и ^{33}P из дождевых осадков (схема 2):

1. Отбирают дождевые осадки (минимум 2–3 дм³) в расположенные на высоте 1.5 м относительно уровня подстилающей поверхности кюветы, соединенные с пластиковыми емкостями для уменьшения потерь в результате испарения проб.

2. Отобранные дождевые осадки консервируют путем подкисления раствором соляной кислоты до pH менее 2, выдерживают в течение 4–6 ч и отфильтровывают.

Таблица 3. Параметры изотерм сорбции

Сорбент	Изотерма Ленгмюра			Изотерма Фрейндлиха		
	g_m , мг/г	K_L , дм ³ /мг	r^2	K_F , мг/г	n	r^2
Fe–NH	0.045	22.3	0.996	0.051	2.55	0.922
Fe–SF	0.212	46.7	0.996	0.323	2.43	0.879
Fe–H	0.720	17.0	0.999	1.71	1.58	0.890
Al_2O_3	0.074	12.4	0.998	0.095	1.92	0.952

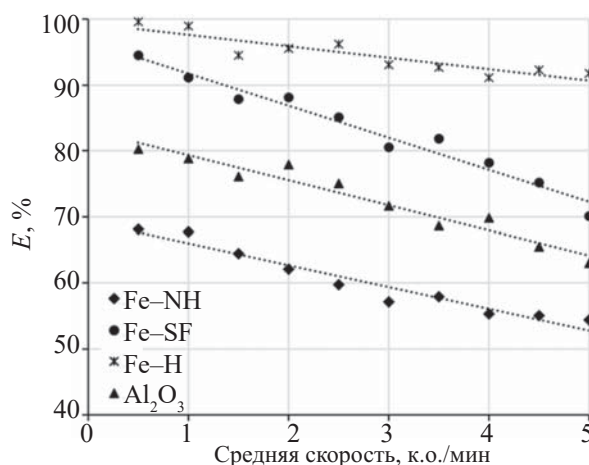


Рис. 5. Зависимость эффективности извлечения (E , %) ^{32}P , ^{33}P от скорости пропускания дождевых осадков (одноколоночный метод, объем сорбента 10 см³, объем дождевых осадков 3 дм³)

3. В отобранные дождевые осадки добавляют навеску дигидроортофосфата калия до концентрации 1 мкмоль/дм³ по фосфору для оценки эффективности извлечения и оставляют на 5–6 ч для уравнивания концентрации фосфора во всем объеме емкости.

4. В колонку загружают 10 см³ сорбента Fe–SF или Fe–H.

5. Через колонку с сорбентом пропускают подготовленные дождевые осадки со скоростью 0.5–2 к.о./мин.

6. Периодически (каждые 0.1–0.5 дм³) отбирают пробу пропущенных дождевых осадков для оценки эффективности извлечения по стабильному фосфору.

7. После сорбции сорбент высушивают в сушильном шкафу при температуре 70–80°C.

8. Определение активности ^{32}P и ^{33}P проводят методом жидкостно-сцинтилляционной спектроскопии с радиохимической подготовкой по методике, подробно описанной в [3].

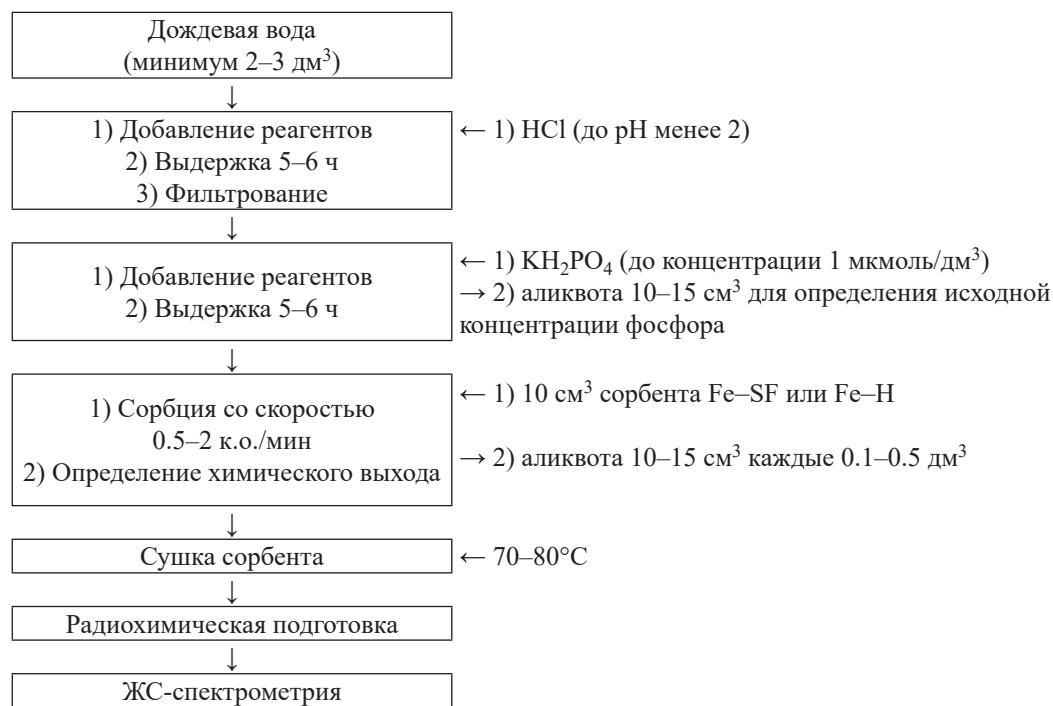


Схема 2. Разработанная методика извлечения ^{32}P и ^{33}P из дождевых осадков.

Таким образом, предложена методика извлечения ^{32}P и ^{33}P , позволяющая эффективно (эффективность извлечения сорбентом Fe–Н более 90% при скорости пропускания до 5 к.о./мин) извлекать фосфор из малого объема (2–3 дм³) дождевых осадков. Дальнейшие исследования по концентрированию радиоизотопов фосфора из дождевых осадков выполнялись по разработанной методике.

Мониторинг ^{32}P , ^{33}P в атмосферных выпадениях Севастопольского региона. Результаты мониторинга активностей и потоков ^{32}P , ^{33}P в ат-

мосферных выпадениях Севастопольского региона представлены в табл. 4.

Установлено, что концентрация ^{33}P в атмосферных осадках изменялась в пределах от 1.32 до 3.85 дпм/дм³ (дпм (decays per minute) – распадов в минуту) при среднем значении 2.43 дпм/дм³, концентрация ^{32}P – от 1.22 до 3.94 дпм/дм³ при среднем значении 2.38 дпм/дм³. Справочные данные исследований, проведенных на близких широтах, показали близкие значения от 0.27 до 13.61 дпм/дм³ для ^{33}P и ^{32}P [9]. С увеличением количества атмосферных осадков активность изотопов снижается

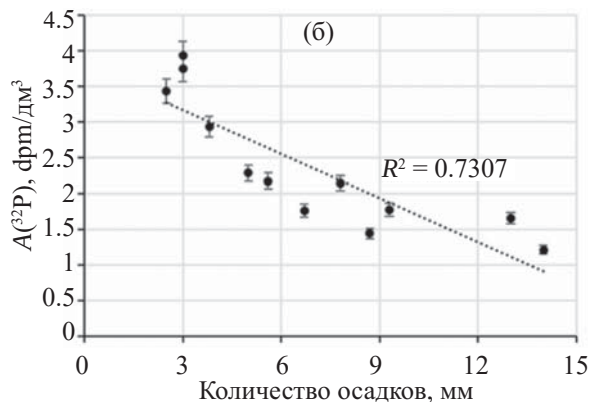
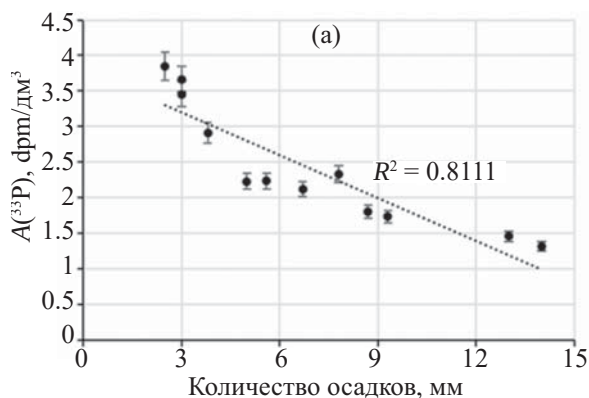


Рис. 6. Зависимость активности ^{32}P , ^{33}P от количества осадков.

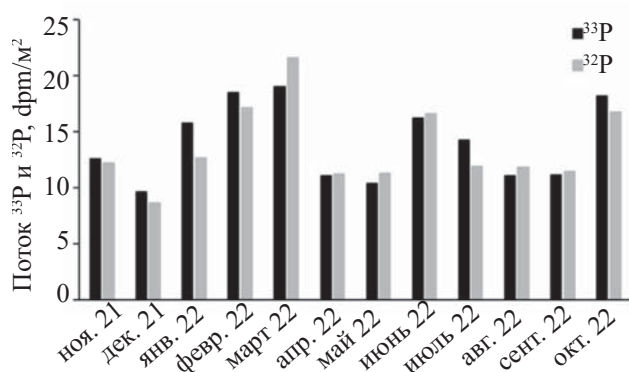


Рис. 7. Поток ^{32}P и ^{33}P .

(рис. 6). Это явление указывает на то, что интенсивность осадков играет важную роль в выносе данных изотопов из тропосферы, что согласуется с данными работы [9].

Значения потоков изотопов и их отношения рассчитывали из значений активности (табл. 4, рис. 7). Поток ^{33}P с влажными атмосферными выпадениями изменялся в интервале от 9.63 до 18.98 dpm/m², среднее значение составило 13.96 dpm/m², поток ^{32}P – от 8.6 до 21.58 dpm/m², среднее значение составило 13.58 dpm/m².

Зависимость значений потока от количества осадков представлена на рис. 8. Увеличение количе-

ства осадков приводит к увеличению потоков изотопов. Отклонения в отношениях между потоками и осадками среди изотопов могут возникать из-за различий в источниках воздушных масс, скоростях поглощения и радиоактивном распаде. Между потоками ^{33}P и ^{32}P имеется достаточно значимая корреляция ($R^2 = 0.81$, рис. 9).

Были рассчитаны значения отношения потоков $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ (табл. 4, рис. 10). Минимальное значение составило 0.88, максимальное – 1.25, среднее – 1.04 для $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ соответственно.

Согласно результатам, представленным в работе [8], приземная концентрация ^{32}P выше концентрации ^{33}P на 10–100%, а значение отношения $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$, превышающее 0.9, указывает на стратосферный источник воздушных масс. В работе [9] также говорилось, что более высокие значения $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ до 1.59 ± 0.26 в образцах, собранных в Вудс-Хоул и Портсмуте, наблюдались в штормовых условиях. Полученные нами данные для г. Севастополя (ветровой регион) подтверждают это, более низкие отношения $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ наблюдались при максимальных скоростях ветра менее 7 м/с (порывах менее 11 м/с), более высокие отношения $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ – при скорости ветра более 7 м/с (порывах более 11 м/с). Также

Таблица 4. ^{32}P , ^{33}P в атмосферных выпадениях Севастопольского региона

Дата сбора	Количество осадков, мм ^a	Скорость ветра, м/с ^a		Активность ^{33}P , dpm/dm ³	Активность ^{32}P , dpm/dm ³	Поток ^{33}P , dpm/m ²	Поток ^{32}P , dpm/m ²	$^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$
		максимальная	порыв					
09.11.2021	5.6	7	12	2.24 ± 0.11	2.18 ± 0.11	12.54 ± 0.63	12.21 ± 0.61	1.03 ± 0.10
02.12.2021	2.5	12	14	3.85 ± 0.19	3.44 ± 0.17	9.63 ± 0.48	8.60 ± 0.43	1.12 ± 0.11
19.01.2022	8.7	14	18	1.81 ± 0.09	1.45 ± 0.07	15.75 ± 0.79	12.62 ± 0.63	1.25 ± 0.12
08.02.2022	14	10	12	1.32 ± 0.07	1.22 ± 0.06	18.48 ± 0.92	17.08 ± 0.85	1.08 ± 0.11
01.03.2022	13	4	6	1.46 ± 0.07	1.66 ± 0.08	18.98 ± 0.95	21.58 ± 1.08	0.88 ± 0.09
08.04.2022	3.8	6	10	2.91 ± 0.15	2.94 ± 0.15	11.06 ± 0.55	11.17 ± 0.56	0.99 ± 0.10
06.05.2022	3	5	5	3.46 ± 0.17	3.76 ± 0.19	10.38 ± 0.52	11.28 ± 0.56	0.92 ± 0.09
09.06.2022	9.3	6	10	1.74 ± 0.09	1.78 ± 0.09	16.18 ± 0.81	16.55 ± 0.83	0.98 ± 0.10
11.07.2022	6.7	9	12	2.12 ± 0.11	1.77 ± 0.09	14.20 ± 0.71	11.86 ± 0.59	1.20 ± 0.12
16.08.2022	3	7	10	3.67 ± 0.18	3.94 ± 0.20	11.01 ± 0.55	11.82 ± 0.59	0.93 ± 0.09
14.09.2022	5	7	11	2.23 ± 0.11	2.29 ± 0.11	11.15 ± 0.56	11.45 ± 0.57	0.97 ± 0.10
03.10.2022	7.8	12	14	2.33 ± 0.12	2.15 ± 0.11	18.17 ± 0.91	16.77 ± 0.84	1.08 ± 0.11

^a Данные получены на гидрометеорологической станции «Севастополь», расположенной на мысе Павловский в г. Севастополе.

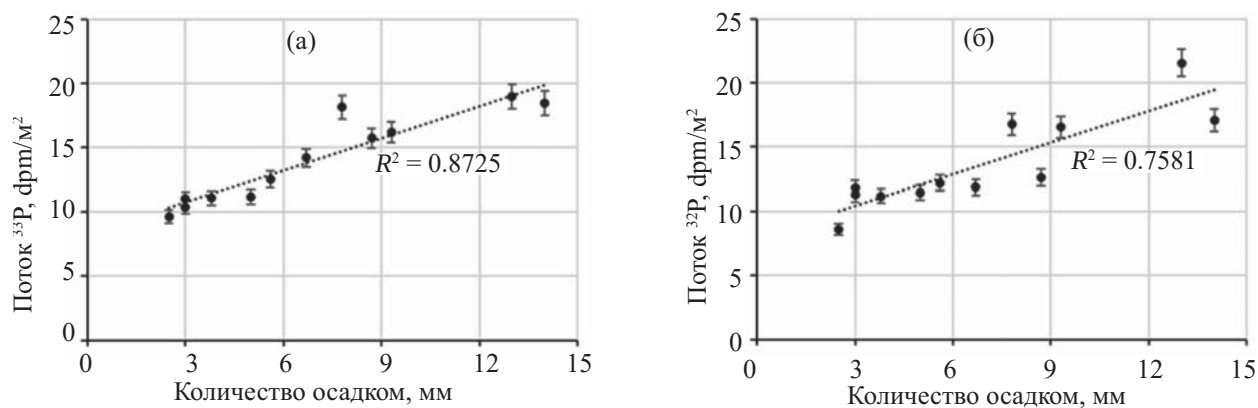


Рис. 8. Зависимость потоков ^{32}P , ^{33}P от количества осадков.

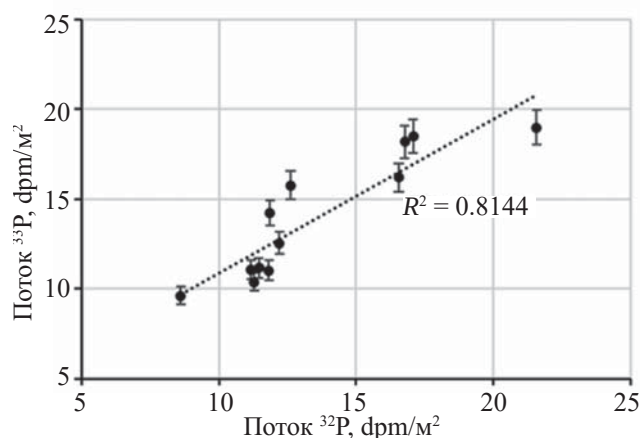


Рис. 9. Зависимость потока ^{33}P от потока ^{32}P .

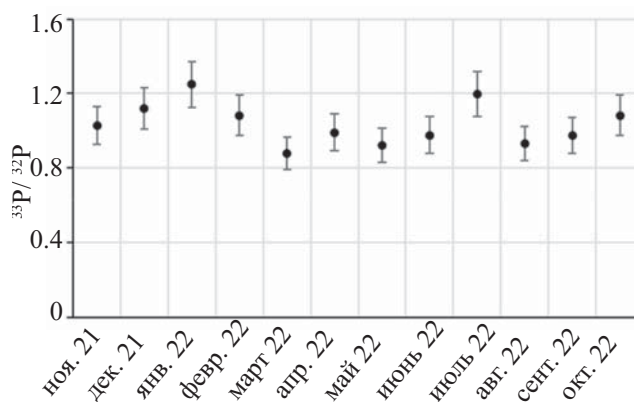


Рис. 10. Отношение активностей $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ в пробах дождевой воды.

необходимо указать, что между отношением и максимальной скоростью ветра и порывами ветра имеется достаточно значимая корреляция ($R^2 > 0.75$, рис. 11).

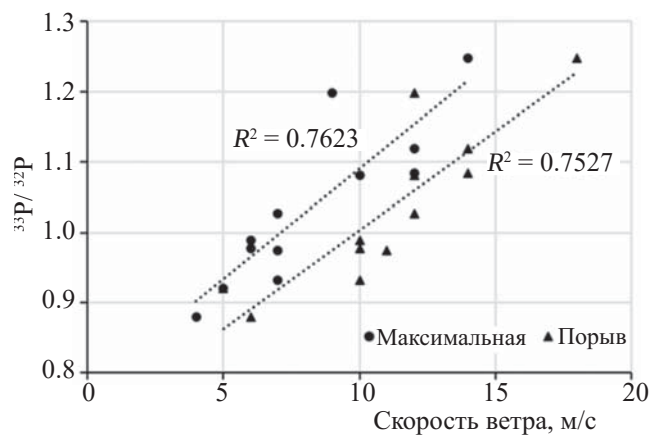


Рис. 11. Зависимость отношения активностей $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ в пробах дождевой воды от скорости ветра.

Полученные данные отношения активностей $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ в пробах дождевой воды в различные месяцы были использованы нами в работе [3] для определения параметров биодинамики фосфора для комплексной оценки экологического состояния прибрежной акватории. На основании данных отношения $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ в морской воде на различных горизонтах и в источнике поступления – атмосферных выпадениях – по формулам, приведенным в статье [24], были рассчитаны значения времени, скорости и степени обращения фосфора в растворенную неорганическую форму. Были установлены повышенные значения параметров биодинамики фосфора в весенний и летний период, объясняющиеся особенностью хозяйственной и курортной деятельности исследуемого района, которая негативно влияет на состояние морской экосистемы, в то время как полученные значения концентраций различных форм фосфора имели типичный для данного

сезона и места отбора проб (поверхностный слой, прибрежный район) однородный характер изменения и не указывали на повышенную антропогенную нагрузку.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано извлечение фосфора сорбентами собственного производства на основе акрилатного волокна и гидроксида железа(III) на модельных и реальных растворах (дождевых осадках). Полученные данные показывают, что статические и динамические характеристики сорбента Fe–Н выше по сравнению с остальными изученными сорбентами.

Установлены основные физико-химические характеристики (изотерма и кинетика) процессов сорбции фосфора волокном, модифицированным гидроксидом железа(III) и оксидом алюминия. Полученные зависимости степени извлечения от времени сорбции наилучшим образом описываются с помощью механизма псевдвторого порядка, зависимости емкости сорбента от равновесной концентрации фосфора в растворе – с помощью изотермы сорбции Ленгмюра.

Выполнена оценка эффективности извлечения ^{32}P и ^{33}P из проб дождевых осадков. Установлено, что наибольшая эффективность извлечения фосфора из дождевых осадков достигается при использовании сорбентов Fe–SF и Fe–Н при скорости пропускания 0.5–2 к.о./мин. По полученным данным предложена методика извлечения радиоизотопов фосфора из малого объема дождевых осадков с использованием в качестве сорбента волокна, модифицированного $\text{Fe}(\text{OH})_3$, одноколоночным методом с добавлением микроколичеств дигидрофосфата калия как трассера извлечения фосфора.

С использованием разработанной методики получены данные натурных наблюдений объемной активности изотопов ^{32}P , ^{33}P , отношения активностей $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ в атмосферных выпадениях. Приведены результаты оценки потоков ^{32}P и ^{33}P , поступающих с атмосферными выпадениями на подстилающую поверхность в Севастопольском регионе с ноября 2021 по октябрь 2022 г., взаимосвязи между значениями потока и количеством осадков для ^{32}P и ^{33}P . Полу-

ченные результаты показали, что средние значения потоков с осадками составили для ^{33}P 13.96, для ^{32}P – 13.58 dpm/m^2 . Полученные данные отношения активностей $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ в атмосферных осадках были использованы для оценки параметров биодинамики фосфора в морской воде для комплексной оценки экологического состояния прибрежной акватории.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bezhin N.A., Frolova M.A., Dovhyi I.I., Kozlovskaya O.N., Slizchenko E.V., Shibetskaia I.G., Khlystov V.A., Tokar' E.A., Tananaev I.G. // Water. 2022. Vol. 14, N 15. 2303.
2. Bezhin N.A., Frolova M.A., Kozlovskaya O.N., Slizchenko E.V., Shibetskaia I.G., Tananaev I.G. // Processes. 2022. Vol. 10, N 10. 2010.
3. Frolova M.A., Bezhin N.A., Slizchenko E.V., Kozlovskaya O.N., Tananaev I.G. // Materials. 2023. Vol. 16, N 5. 1791.
4. Benitez-Nelson C. // Science. 2015. Vol. 348, N 6236. P. 759–760.
5. Wang M., Audi G., Kondev F.G., Huang W. J., Naimi S., Xu X. // Chin. Phys. C. 2017. Vol. 41, N 3. P. 030003-1–030003-442.
6. Marquez L., Costa N.L. // Nuovo Cimento. 1955. Vol. 2, N 5. P. 1038–1041.
7. Lal D., Narasappaya N., Zutshi P.K. // Nucl. Phys. 1957. Vol. 3, N 1. P. 69–75.
8. Baskaran M. Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. Berlin: Springer, 2011. 951 p.
9. Benitez-Nelson C.R., Buesseler K.O. // J. Geophys. Res. 1999. Vol. 104, N D9. P. 11745–11754.
10. Сапожников Ю.А., Алиев Р.А., Калмыков С.Н. Радиоактивность окружающей среды. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. 289 с.
11. Waser N.A.D., Bacon M.P. // Earth Planet. Sci. Lett. 1995. Vol. 133, N 1–2. P. 71–80.
12. Nakanishi T., Kusakabe M., Aono T., Yamada M. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2009. Vol. 279, N 3. P. 769–776.
13. Chen M., Yang Z., Zhang L., Qiu Y., Ma Q., Huang Y. // Acta Oceanol. Sin. 2013. Vol. 32, N 6. P. 18–25.

14. Waser N.A., Fleer A.P., Hammar T.R., Buessler K.O., Bacon M.P. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. 1994. Vol. 338. P. 560–567.
15. Benitez-Nelson C.R., Buessler K.O. // Anal. Chem. 1998. Vol. 70. P. 64–72.
16. РД 52.10.738-2010. Массовая концентрация фосфатов в морских водах. М.: ОАО ФООП, 2010. 27 с.
17. Zheng T.T., Sun Z.X., Yang X.F., Holmgren A. // Chem. Cent. J. 2012. Vol. 6. P. 26.
18. Dong L., Wu C., Han Y., Pan S., Wang Z., Zhang G., Hou L., Gu P. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2021. Vol. 327. P. 1179–1190.
19. Attallah M.F., Borai E.H., Allan K.F. // Radiochemistry. 2009. Vol. 51. P. 622–627.
20. Dakrouy G.A., Abo-Zahra Sh.F., Hassan H.S. // Arab. J. Chem. 2020. Vol. 13. P. 6510–6522.
21. El-Shazly E.A.A., Dakrouy G.A., Someda H.H. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2021. Vol. 330. P. 127–139.
22. Plazinski W., Dziuba J., Rudzinski W. // Adsorption. 2013. Vol. 19. P. 1055–1064.
23. Javadian H. // J. Ind. Eng. Chem. 2014. Vol. 20. P. 4233–4241.
24. Lomas M.W., Burke A.L., Lomas D.A., Bell D.W., Shen C., Dyhrman S.T., Ammerman J.W. // Biogeoscience. 2010. Vol. 7, N 2. P. 695–710.

Phosphorus Concentration by Sorbents Based on Polyacrylonitrile Fiber Modified with Iron(III) Hydroxide

M. A. Frolova^a, N. A. Bezhin^{a,*}, O. N. Kozlovskaya^a, I. G. Tananaev^{a,c}

^a Sevastopol State University, Sevastopol, 299053 Russia

^b PA «Mayak», Ozersk, Chelyabinsk oblast, 456784 Russia

^c Tananaev Institute of Chemistry FRC Kola Science Center RAS, Murmansk oblast, 184209 Russia
e-mail: * nickbezhin@yandex.ru

Received January 27, 2023; revised March 27, 2023; accepted March 30, 2023

The results of phosphorus recovery by sorbents of our production on the base of polyacrylonitrile fiber modified with iron(III) hydroxide from solutions with different pH were presented. The phosphorus degree of recovery, the dynamic exchange capacity, and the total dynamic exchange capacity of sorbents for phosphorus have been established. The output curves of phosphorus sorption were constructed, and the results of a study of the sorption physicochemical regularities (isotherm and kinetics) were presented. The sorption efficiency of ³²P and ³³P from rainfall samples using sorbents based on polyacrylonitrile fiber modified with iron(III) hydroxide was evaluated. Monitoring of ³²P, ³³P in atmospheric fallout of the Sevastopol region was carried out.

Keywords: PAN–Fe(OH)₃, phosphorus, ³²P, ³³P, sorption, pH, isotherm, kinetics, rainwater

СОРБЦИЯ ЦЕЗИЯ ИЗ СИЛЬНОЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ФЕРРОЦИАНИДНОМ СОРБЕНТЕ «ФЕРСАЛ»

© 2023 г. В. В. Милютин^{а,*}, Н. А. Некрасова^а, П. В. Козлов^б, Д. В. Маркова^б

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

^б ПО «Маяк», 456780, Озёрск Челябинской области, пр. Ленина, д. 31

*e-mail: vmilyutin@mail.ru

Поступила в редакцию 11.04.2023, после доработки 20.05.2023, принята к публикации 26.05.2023

В статических условиях изучена сорбция цезия из растворов нитратов натрия и калия, гидроксида натрия, а также из модельного раствора, имитирующего щелочные высокоактивные отходы (ВАО) ПО «Маяк», на различных резорцинформальдегидных сорбентах (РФС), сорбенте на основе борсодержащего полимера марки Клевасол и сорбенте марки Ферсал на основе модифицированного ферроцианида никеля. Показано, что во всех изученных средах наилучшими сорбционно-селективными характеристиками по отношению к цезию обладает сорбент Ферсал. При сорбции цезия из модельного раствора ВАО в динамических условиях объем пропущенного раствора до наступления 1%-го проскока для сорбента Ферсал составляет 127 колоночных объемов (к.о.). Ресурс очистки остальных изученных сорбентов в 3–4 раза меньше. Десорбция цезия с сорбента Ферсал может быть осуществлена при пропуске 9–10 к.о. 7.5 моль/дм³ HNO₃, однако при этом происходит разрушение гранул сорбента, что не позволяет использовать его повторно. Сделан вывод о том, что для очистки щелочных ВАО ПО «Маяк» наиболее перспективным является сорбент Ферсал.

Ключевые слова: ферроцианидный сорбент Ферсал, резорцинформальдегидные иониты, сорбент Клевасол, радионуклиды цезия, извлечение, радиоактивные отходы.

DOI: 10.31857/S0033831123040044, EDN: IKTXYE

ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее сложных задач, возникающих при переработке жидких радиоактивных отходов (ЖРО), является извлечение радионуклидов из сильнощелочных высокосолевыми сред. К такого рода отходам относятся, в частности, высокоактивные ЖРО, образованные в результате применения осадительных технологий переработки ОЯТ промышленных реакторов. В настоящее время отходы в количестве более 14.5 тыс. м³ хранятся в емкостях на ПО «Маяк». ЖРО представляют собой гетерогенные системы, состоящие из осветленной части и суспензии осадка, в которых жидкая фаза представлена преимущественно гидроксидом, алюминатом, нитритом и нитратом натрия. Активность жидкой фазы на 99% определяется наличием радионуклида ¹³⁷Cs [1].

При переработке высокоактивных щелочных ЖРО указанного состава главной задачей являлось удаление основного дозообразующего компонента – радионуклида ¹³⁷Cs. Извлечение цезия-137 на начальной стадии переработки позволит значительно снизить радиационную нагрузку на оборудование и персонал, а также позволит перевести отходы в категорию среднеактивных и после цементирования сделает возможным их упрощенное захоронение на поверхности.

Для извлечения радионуклидов цезия из щелочных растворов широко используются экстракционные и сорбционные методы.

При экстракционной переработке щелочных ВАО в качестве перспективных экстрагентов для цезия были испытаны алкилкаликс[*n*]арены с различными заместителями в бензольном кольце [2–4]. Результаты испытаний на модельных и реальных

растворах подтвердили принципиальную возможность использования экстрагента на основе *n*-изонилкаликс[6]арена для переработки щелочных ВАО ПО «Маяк» [5].

К недостаткам экстракционного способа относятся недостаточно высокая селективность к цезию в присутствии макроколичества ионов натрия и калия, относительно низкая химическая и радиационная стойкость экстрагентов, а также их ограниченная коммерческая доступность.

При использовании сорбционных методов извлечения цезия из щелочных сред в качестве сорбентов наиболее часто используют органические иониты на основе резорцинформальдегидных смол. Так, резорцинформальдегидная смола марки SuperLig-644 была успешно использована для очистки высокоминерализованных ЖРО предприятия в Саванна Ривер, США [6]. В статье [7] изучена сорбция цезия из модельных растворов, имитирующих осветленную фазу емкостей-хранилищ ВАО ПО «Маяк», на различных резорцинформальдегидных сорбентах российского производства. В данных работах было показано, что резорцинформальдегидные иониты обладают высокими сорбционными характеристиками по отношению к цезию. Органические сорбенты могут быть использованы в режиме повторяющихся циклов сорбция–десорбция, десорбцию цезия проводят раствором азотной кислоты с концентрацией 0.5–1.0 моль/дм³. К недостаткам органических ионитов относятся их относительно низкая радиационная и химическая устойчивость.

Неорганические сорбенты по сравнению с органическими ионитами обладают более высокой химической и радиационно-химической устойчивостью. Для извлечения цезия из щелочных ВАО использовали кристаллические силикаты титана [8] и неорганический сорбент на основе борсодержащего полимера марки Клевасол (Clevasol) [9]. Проведенные испытания показали, что неорганические сорбенты могут быть использованы для непосредственного извлечения цезия, а также имеют высокую химическую, термическую и радиационную стойкость.

Широко известно, что сорбенты на основе ферроцианидов переходных металлов обладают высокой селективностью по отношению к ионам цезия в присутствии значительных количеств посторонних макрокомпонентов, в частности, ионов натрия и ка-

лия [10]. Основным недостатком ферроцианидных сорбентов является резкое снижение сорбционных характеристик при сорбции цезия из щелочных сред с рН более 11, что связано с химическим растворением ферроцианидной составляющей [11, 12].

В настоящее время в Институте физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН) совместно с ООО «Комфинсервис» синтезирован новый неорганический сорбент на основе модифицированного ферроцианида никеля марки Ферсал, обладающий высокой селективностью к ионам цезия и устойчивый в сильнощелочных средах. Предварительные испытания показали, что сорбент Ферсал обладает высокими сорбционно-селективными характеристиками по отношению к цезию в растворах с концентрацией гидроксида натрия до 100 г/дм³.

Настоящая статья посвящена изучению сорбции цезия из сильнощелочных растворов на сорбенте марки Ферсал в статических и динамических условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики использованных сорбентов

При проведении работы использовали опытную партию сорбента Ферсал, синтезированную в ИФХЭ РАН. Сорбент представляет собой гранулированный композиционный сорбент на основе ферроцианида никеля, подвергнутого химической и термической модификации. Для получения гранулированного образца в качестве связующего использовали золь кремниевой кислоты. Содержание ферроцианидной составляющей в сорбенте 40–45 мас%.

Для получения сравнительных характеристик сорбента Ферсал в работе также использовали следующие сорбенты:

– Axionit RCs – органический ионит на основе непористой резорцинформальдегидной смолы. Опытный образец синтезирован и предоставлен для испытаний ЗАО «Аксион-РДМ»;

– РФС-И – органический ионит на основе непористой резорцинформальдегидной смолы. Опытный лабораторный образец синтезирован и предоставлен для испытаний ИХ ДВО РАН, Владивосток;

Таблица 1. Физико-химические характеристики использованных сорбентов

Показатель	Значение показателя для сорбента				
	Клевасол	Ферсал	Axionit RCs	РФС-И	РФС-Са
Внешний вид	Гранулы неправильной формы серого цвета	Гранулы неправильной формы зеленого цвета	Сферические гранулы черного цвета	Гранулы неправильной формы черного цвета	Гранулы неправильной формы черного цвета
Размер гранул, мм	0.25–1.0	0.25–3.0	0.25–0.80	0.25–1.0	0.25–1.0
Насыпной вес, г/см ³	0.52	0.53	0.82	0.68	0.61
Удельный объем набухшего сорбента, см ³ /г	1.92	1.87	3.29	2.08	2.73

– РФС-Са – органический ионит на основе пористой резорцинформальдегидной смолы. Опытный лабораторный образец синтезирован и предоставлен для испытаний ИХ ДВО РАН, Владивосток;

– *Клевасол (Clevasol)* – неорганический сорбент на основе борсодержащего полимера производства компании LEMER PAX Innovative, Франция. Образец для испытаний предоставлен официальным дистрибьютором данного сорбента в России ООО «Комфинсервис».

Подготовка сорбентов к испытаниям

Резорцинформальдегидные смолы (РФС) Axionit RCs, РФС-И и РФС-Са перед началом испытаний переводили в рабочую натриевую форму путем последовательной обработки в статических условиях раствором HNO_3 с концентрацией 1 моль/дм³, водой и раствором NaOH с концентрацией 1.0 моль/дм³. Затем сорбенты промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при температуре 60°C до постоянной массы.

Сорбенты Клевасол и Ферсал перед началом испытаний рассеивали на сите с получением фракции 0.25–0.50 мм и высушивали на воздухе при температуре 60°C до постоянной массы. Удельный объем набухших сорбентов определяли после выдержки навески сорбента в дистиллированной воде в течение 12 ч. Основные физико-химические характеристики использованных сорбентов приведены в табл. 1.

Состав и приготовление модельных растворов

Испытания по сорбции ^{137}Cs проводили с использованием модельных растворов следующего состава:

– растворы NaNO_3 с концентрацией 0.5, 1.0, 2.0 и 3.0 моль/дм³, pH 13, корректировка pH раствором NaOH ;

– растворы KNO_3 с концентрацией 0.1, 0.25, 0.5 и 1.0 моль/дм³, pH 13, корректировка pH раствором NaOH ;

– растворы $\text{NaOH} + \text{NaNO}_3$ с постоянной суммой концентраций NaOH и NaNO_3 3.5 моль/дм³, содержащие 0.1, 0.25, 0.50, 1.0, 1.5 и 2.0 моль/дм³ NaOH и 3.4, 3.25, 3.0, 2.5, 2.0 и 1.5 моль/дм³ NaNO_3 соответственно;

– модельный раствор, имитирующий осветленную фазу емкостей-хранилищ ВАО ПО «Маяк» состава, г/дм³: NaOH 100, NaNO_3 128, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 82.5 (6.0 по Al), K_2CrO_4 7.72, CsNO_3 0.0733 (0.050 по Cs); плотность 1.190 г/см³.

Модельные растворы готовили путем растворения соответствующих реагентов квалификации не ниже ч.д.а. в дистиллированной воде.

Перед началом сорбционных экспериментов в модельные растворы вносили метку ^{137}Cs в количестве около 10^5 Бк/дм³ и выдерживали в течение не менее 3 сут для достижения равновесия между активными и неактивными компонентами раствора.

Методика статических экспериментов

Сорбцию в статических условиях проводили по следующей методике: навеску воздушно-сухого сорбента массой 0.10 ± 0.01 г, взвешенную с точностью 0.0001 г, помещали в пластиковую полиэтиленовую емкость (виал), приливали 20 см³ раствора и закрывали завинчивающейся крышкой. Полученную смесь непрерывно перемешивали в течение 24 ч в планетарном шейкере. После окончания процесса

сорбции твердую фазу отделяли от раствора путем фильтрования через бумажный фильтр «белая лента» и определяли в фильтрате удельную активность ^{137}Cs .

По результатам анализов рассчитывали значения коэффициента распределения (K_d , $\text{см}^3/\text{г}$) ^{137}Cs по формуле:

$$K_d = \frac{A_0 - A_p}{A_p} \times \frac{V_p}{m_c}, \quad (1)$$

где A_0 , A_p – соответственно удельная активность ^{137}Cs в исходном растворе и в фильтрате после сорбции, $\text{Бк}/\text{см}^3$; V_p – объем жидкой фазы, см^3 ; m_c – масса сорбента, г.

При сорбции цезия из модельного раствора ВАО, содержащего стабильный цезий, кроме значений K_d рассчитывали значения статической емкости (СЕ, $\text{мг}/\text{г}$) сорбента по цезию по формуле:

$$\text{СЕ} = [(C_0 - C_p)V_p]/m_c, \quad (2)$$

где C_0 , C_p – концентрация цезия в исходном растворе и в фильтрате после сорбции, соответственно, $\text{мг}/\text{см}^3$; V_p – объем жидкой фазы, см^3 ; m_c – масса сорбента, г.

Удельную активность ^{137}Cs в растворах определяли прямым радиометрическим методом по гамма-линии 661 кэВ с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М («Грин стар технолджиз», Россия). Геометрия измерительного образца – чашка Петри, объем пробы $20 \pm 2 \text{ см}^3$, время измерения 300 с, относительная погрешность измерения активности – не более 15%. При проведении статических экспериментов проводили не менее двух параллельных экспериментов. Относительное расхождение рассчитанных сорбционных параметров не превышало 10%. В таблицах приведены средние значения соответствующих величин.

Методика динамических экспериментов

Эксперименты в динамических условиях проводили по следующей методике: отмеряли мерным цилиндром 3.0 см^3 предварительно подготовленного и выдержанного под слоем воды в течение не менее 12 ч сорбента. Затем сорбент в виде водной суспензии количественно переносили в пластиковую сорбционную колонку с внутренним диаме-

тром 8.5 мм. Высота слоя сорбента в колонке 53 мм, соотношение высоты к диаметру колонки $h/d = 6.2$.

При сорбции через сорбент при помощи перистальтического насоса марки Longerpump BQ-50J (КНР) пропускали модельный раствор ВАО со скоростью $10.0 \pm 0.5 \text{ см}^3/\text{ч}$ (3.3 ± 0.1 колоночных объемов (к.о.) в час). Фильтраты после колонки собирали по фракциям и определяли в них удельную активность ^{137}Cs . По результатам анализа фильтратов строили выходные кривые сорбции в координатах коэффициент очистки ($K_{\text{оч}}$) – объем пропущенного раствора (V_p) и рассчитывали значения объемной динамической емкости (ДЕ_v , $\text{мг}/\text{см}^3$) сорбента до достижения определенного проскока по цезию в фильтрат по формуле:

$$\text{ДЕ}_v = \Sigma[(C_0 - C_i)V_i]/V_c, \quad (3)$$

где C_0 , C_i – концентрация цезия в исходном растворе и в i -ой фракции фильтрата, $\text{мг}/\text{см}^3$; V_p – объем i -ой фракции фильтрата, см^3 ; V_c – объем сорбента в колонке, см^3 .

Для пересчета объемной динамической емкости (ДЕ_v) в массовую динамическую емкость (ДЕ_m , $\text{мг}/\text{г}$) сорбента использовали формулу

$$\text{ДЕ}_m = \text{ДЕ}_v V_{\text{уд}}, \quad (4)$$

где $V_{\text{уд}}$ – удельный объем, $\text{см}^3/\text{г}$.

Значение $K_{\text{оч}}$ вычисляли по формуле

$$K_{\text{оч}} = A_0/A_{\text{ф}}, \quad (5)$$

где A_0 , $A_{\text{ф}}$ – соответственно удельная активность ^{137}Cs в исходном растворе и в фильтрате после сорбции, $\text{Бк}/\text{дм}^3$.

После окончания сорбции цезия из модельного раствора ВАО сорбент в колонке промывали дистиллированной водой со скоростью 6–9 $\text{см}^3/\text{ч}$ (2–3 к.о./ч) в течение 3–4 ч, объем промывки – не менее 30 см^3 (10 к.о.). Затем пропускали десорбирующий раствор со скоростью 2.5–3.0 $\text{см}^3/\text{ч}$ (0.8–1.0 к.о./ч). Элюаты после колонки собирали по фракциям и определяли в них удельную активность ^{137}Cs . По результатам анализа фильтратов строили выходные кривые десорбции в координатах концентрация цезия (C), $\text{мг}/\text{см}^3$ – V_p , к.о. По окончании десорбции рассчитывали степень десорбции (S , %) по формуле

Таблица 2. Значения коэффициентов распределения (K_d) ^{137}Cs , коэффициентов очистки ($K_{\text{оч}}$) и статической емкости по цезию (СЕ) для различных сорбентов при сорбции из модельного раствора ВАО

Сорбент	Клевасол	Ферсал	Axionit RCs	РФС-И	РФС-Са
K_d ^{137}Cs , см ³ /г	167	1900	344	370	337
$K_{\text{оч}}$	1.84	10.95	2.80	2.85	2.69
СЕ, мг/г	4.55	9.09	6.24	6.49	6.28

$$S = (m_{\text{дес}}/m_{\text{с}}) \times 100\%, \quad (6)$$

где $m_{\text{дес}}$ – количество десорбированного цезия, мг;
 $m_{\text{с}}$ – количество сорбированного цезия, мг.

В качестве десорбирующих растворов использовали раствор HNO_3 с концентрацией 1.0 моль/дм³ для РФС и 7.5 моль/дм³ для сорбентов Ферсал и Клевасол.

После окончания десорбции, сорбент в колонке промывали дистиллированной водой со скоростью 6–9 см³/ч (2–3 к.о./ч) в течение 3–4 ч, объем промывки не менее 30 см³ (10 к.о.).

Для повторного использования сорбента его регенерировали путем перевода в исходную рабочую форму. РФС сорбенты переводили в Na-форму путем пропускания через колонку раствора NaOH с концентрацией 1.0 моль/дм³ со скоростью 3–4 см³/ч (1–1.3 к.о./ч) в течение 8–10 ч, объем регенерирующего раствора не менее 30 см³ (10 к.о.).

Сорбент Ферсал переводили в К-форму путем пропускания через колонку раствора состава, моль/дм³: NaNO_2 0.3, CH_3COOK 0.6, pH 8.5–9.0 со скоростью 3–4 см³/ч (1.0–1.3 к.о./ч) в течение 8–10 ч, объем регенерирующего раствора не менее 30 см³ (10 к.о.).

Сорбент Клевасол после окончания десорбции использовали в следующем цикле сорбции без дополнительной регенерации.

После окончания регенерации сорбенты промывали дистиллированной водой и использовали для сорбции цезия в следующем цикле.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сорбция ^{137}Cs в статических условиях

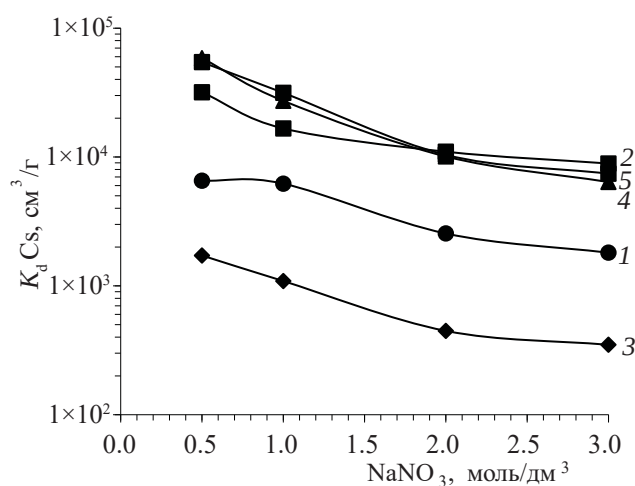
Зависимости коэффициентов распределения (K_d) ^{137}Cs на различных сорбентах от концентрации NaNO_3 , KNO_3 и NaOH приведены на рис. 1–3 соответственно.

Представленные результаты показывают, что в растворах NaNO_3 наибольшие значения K_d ^{137}Cs имеют сорбенты Ферсал, РФС-И и РФС-Са. В присутствии ионов калия максимальную селективность проявляет сорбент Ферсал. В сильнощелочных растворах наилучшие сорбционные характеристики имеют сорбенты Ферсал, РФС-И и РФС-Са.

В табл. 2 приведены значения коэффициентов распределения (K_d) ^{137}Cs , коэффициентов очистки ($K_{\text{оч}}$) и статической емкости по цезию (СЕ) для различных сорбентов при сорбции из модельного раствора ВАО.

Изученные сорбенты по сорбционным характеристикам в модельном растворе ВАО располагаются в следующем ряду: Ферсал $\gg$ РФС-И $\sim$ Axionit RCs $\sim$ РФС-Са $>$ Клевасол.

Для определения влияния концентрации макрокомпонентов модельного раствора ВАО на сорбцию цезия были проведены эксперименты с использованием разбавленного водой в 2 и 3 раза модельного раствора (растворы МР/2 и МР/3 соответственно). Полученные результаты приведены в табл. 3.

**Рис. 1.** Зависимость коэффициента распределения (K_d) ^{137}Cs от концентрации NaNO_3 на сорбентах: 1 – Клевасол, 2 – Ферсал, 3 – Axionit RCs, 4 – РФС-И, 5 – РФС-Са.

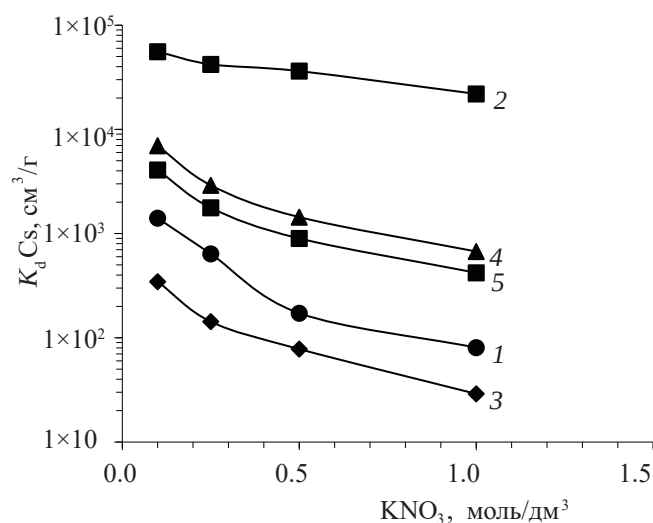


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения (K_d) ^{137}Cs от концентрации KNO_3 на сорбентах: 1 – Клевасол, 2 – Ферсал, 3 – Axionit RCs, 4 – РФС-И, 5 – РФС-Са.

Представленные результаты показывают, что при разбавлении раствора наблюдается непропорционально большее увеличение K_d ^{137}Cs . Особенно этот эффект проявляется для сорбента Ферсал: так, при разбавлении модельного раствора в 2 раза значение K_d ^{137}Cs для этого сорбента увеличивается в 5.8 раз, а при разбавлении в 3 раза – в 13.7 раз. Наблюдаемый эффект может быть связан с замедленной диффузией ионов цезия в концентрированных растворах электролитов. Полученные результаты показывают, что наиболее целесообразно проводить сорбцию цезия из разбавленных в 2–3 раза модельных растворов.

Сорбция ^{137}Cs в динамических условиях

На рис. 4 приведены выходные кривые сорбции ^{137}Cs на различных сорбентах из модельного раствора ВАО.

Таблица 3. Значения коэффициентов распределения (K_d) ^{137}Cs при сорбции из исходного, разбавленного в 2 и 3 раза модельного раствора ВАО (МР, МР/2 и МР/3 соответственно)

Тип сорбента	K_d ^{137}Cs , см³/г, в растворе		
	МР	МР/2	МР/3
Клевасол	167	414	811
Ферсал	1900	11000	26000
РФС-И	370	2450	2960
РФС-Са	337	1270	1880

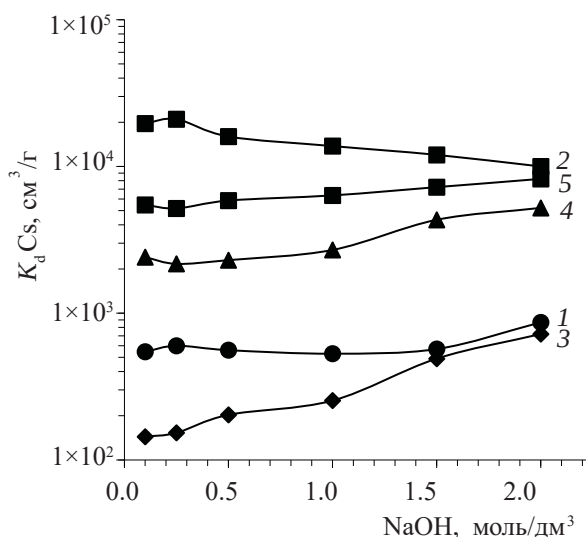


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения (K_d) ^{137}Cs от концентрации NaOH на сорбентах: 1 – Клевасол, 2 – Ферсал, 3 – Axionit RCs, 4 – РФС-И, 5 – РФС-Са.

Представленные на рис. 4 результаты показывают, что наиболее эффективно динамическая сорбция ^{137}Cs протекает на сорбенте Ферсал. Объем пропущенного раствора до наступления 1%-го проскока ($K_{\text{оч}} = 100$) составляет 127 к.о, при этом максимальное значение $K_{\text{оч}}$ достигает 3000. На сорбентах Axionit RCs, РФС-И и РФС-Са ресурс сорбента до достижения $K_{\text{оч}} = 100$ в 2.5–3 раза ниже, а на сорбенте Клевасол – в 7 раз ниже по сравнению с Ферсалом.

В табл. 4 приведены значения массовой и объемной динамической емкости сорбентов при достижении 50%-ного проскока по цезию.

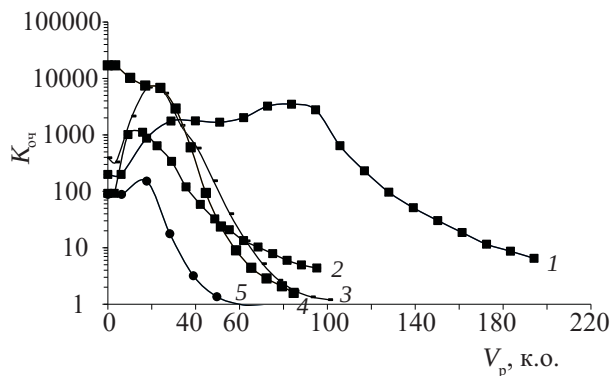


Рис. 4. Выходные кривые сорбции ^{137}Cs из модельного раствора ВАО на сорбентах: 1 – Ферсал, 2 – РФС-И, 3 – Axionit RCs, 4 – РФС-Са, 5 – Клевасол.

Таблица 4. Значения массовой (DE_m) и объемной (DE_v) динамической емкости сорбентов по цезию при достижении 50%-ного проскока по цезию

Параметр	Ферсал	РФС-и	РФС-Са	Клевасол	Axionit RCs
DE_m , мг/г	21.1	15.6	10.1	5.8	14.1
DE_v , мг/см ³	11.3	7.5	3.7	2.1	3.9

Полученные результаты показывают, что сорбент Ферсал обладает наибольшей емкостью по цезию по сравнению со всеми остальными изученными сорбентами.

Для десорбции поглощенного ^{137}Cs с сорбентов РФС-И, Axionit RCs и РФС-Са использовали раствор 1.0 моль/дм³ HNO_3 , а с сорбентов Ферсал и Клевасол – 7.5 моль/дм³ HNO_3 .

Полученные результаты показали, что основная часть цезия с РФС вымывается при пропускании 3–4 к.о., а с сорбентов Ферсал и Clevasol – 9–10 к.о. десорбирующего раствора. Степень десорбции ^{137}Cs с сорбентов РФС-И, Axionit RCs и РФС-Са составила 95–97%, а с сорбентов Ферсал и Clevasol – 85–90%.

После окончания десорбции было обнаружено, что гранулы сорбентов Ферсал и Клевасол потеряли свою механическую прочность, что не позволило использовать их повторно. Гранулы сорбентов РФС-И и РФС-Са после десорбции остались в первоначальном виде и были использованы для повторной сорбции цезия.

Поведенные в аналогичных условиях 2-й и 3-й циклы сорбции цезия на РФС сорбентах показали, что сорбционные характеристики сорбентов практически не изменяются на протяжении трех последовательных циклов сорбции–десорбции.

ВЫВОДЫ

Проведенные в статических условиях эксперименты с использованием различных резорцинформальдегидных сорбентов (РФС), сорбента марки Клевасол на основе борсодержащего полимера и сорбента Ферсал на основе модифицированного ферроцианида никеля показали, что наилучшими сорбционными-селективными характеристиками по отношению к цезию в присутствии ионов натрия и калия, в щелочных растворах с концентрацией гидроксида натрия до 2 моль/дм³, а также в модельном растворе, имитирующем осветленную фазу вы-

сокоактивных отходов (ВАО) ПО «Маяк», обладает сорбент Ферсал.

Результаты опытов по сорбции цезия из модельного раствора ВАО в динамических условиях показали, что наиболее эффективно сорбция ^{137}Cs протекает на сорбенте Ферсал. Объем пропущенного раствора до наступления 1%-ного проскока ($K_{\text{оч}} = 100$) составляет 127 к.о, при этом максимальное значение $K_{\text{оч}}$ достигает 3000. На РФС сорбентах ресурс сорбента до достижения $K_{\text{оч}} = 100$ в 2.5–3 раза, а на сорбенте Клевасол – в 7 раз ниже по сравнению с Ферсалом.

Практически полная десорбция цезия (более 95%) с РФС достигается при пропускании 3–4 к.о. 1.0 моль/дм³ HNO_3 . У сорбентов Ферсал и Clevasol степень десорбции цезия составляет 85–90 % и достигается при пропускании 9–10 к.о. 7.5 моль/дм³ HNO_3 . После проведения десорбции цезия гранулы сорбентов Ферсал и Клевасол снижают свою механическую прочность, что исключает их повторное использование. Гранулы сорбентов РФС-И и РФС-Са не теряют своей механической прочности, что позволяет использовать их в многоциклическом режиме сорбции–десорбции.

На основании полученных результатов показано, что для очистки щелочных ВАО ПО «Маяк» в режиме однократного использования наиболее перспективным является сорбент Ферсал.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичном финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлов П.В., Ремизов М.Б., Макаровский Р.А., Дементьева И.И., Н.А. Лупеха. // Радиоактивные отходы. 2018. № 4 (5). С. 55.
2. Smirnov I.V., Karavan M.D., Logunov M.V., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. // Radiochemistry. 2018. Vol. 60. P. 470.
3. Smirnov I.V., Stepanova E.S., Tyupina M.Yu., Ivenskaya N.M., Zaripov S.R., Kleshnina S.R., Solovieva S.E., Antipin I.S. // Radiochemistry. 2016. Vol. 58, N 4. P. 381.
4. Bonnesen P.V., Delmau L.H., Moyer B.A., Lumetta G.J. // Solvent Extr. Ion Exch. 2003. Vol. 21, N 2. P. 141.
5. Ivenskaya N.M., Stepanova E.S., Logunov M.V., Smirnov I.V. // Radiochemistry. 2018. Vol. 60. P. 378.
6. Duignan M.R., Nash C.A. // Sep. Sci. Technol. 2010. Vol. 45, N 12–13. P. 1828.
7. Милютин В.В., Зеленин П.Г., Козлов П.В., Ремизов М.Б., Кондрюцкий Д.А. // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 6. С. 507.
8. Wilmarth W.R., Lumetta G.J., Johnson M.E., Poirier M.R., Thompson M.C., Suggs P.C., Machara N.P. // Solvent Extr. Ion Exch. 2011. Vol. 29, N 1. P. 1.
9. Слюнчев О.М., Истомина Н.М., Старовойтов Н.П., Мальцев А.А., Дудкин В.А., Бобров П.А., Ремизова В.А. // Вопр. радиац. безопасности. 2020. № 3. С. 7.
10. Милютин В.В., Гелис В.М. // ЖПХ. 1997. Т. 70, № 12. С. 1967.
11. Милютин В.В., Михеев С.В., Гелис В.М., Кононенко О.А. // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 3. С. 258.
12. Милютин В.В., Михеев С.В., Гелис В.М., Козлитин Е.А. // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 3. С. 261.

Sorption of Cesium from Strongly Alkaline Solutions on a Modified Ferrocyanide Sorbent «Fersal»

V. V. Milyutin^{a,*}, N. A. Nekrasova^a, P. V. Kozlov^b, D. V. Markova^b

^a Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia

^b Mayak Production Association, Ozersk, Chelyabinsk oblast, 456780 Russia

*e-mail: vmilyutin@mail.ru

Received April 11, 2023; revised May 20, 2023; accepted May 26, 2023

The sorption of cesium from solutions of sodium and potassium nitrates, sodium hydroxide, and also from a model solution simulating alkaline high-level waste (HLW) of FSUE PO «Mayak» on various resorcinol-formaldehyde sorbents (RFS), on sorbent based on a boron-containing polymer of the Clevasol brand and on sorbent of the Fersal brand based on modified nickel ferrocyanide was studied under batch conditions. It is shown that in all the media studied, the Fersal sorbent has the best sorption-selective characteristics with respect to cesium.

During the sorption of cesium from a model solution of HLW under dynamic conditions, the volume of the passed solution to 1% breakthrough for the Fersal sorbent is 127 bed volumes (b.v.). The purification resource of the other studied sorbents is 3–4 times less. Desorption of cesium from the Fersal sorbent can be carried out by passing 9–10 b.v. 7.5 mol/dm³ HNO₃, however, in this case, the sorbent granules are destroyed, which does not allow it to be reused. It is concluded that the Fersal sorbent is the most promising for the treatment of alkaline HLW.

Keywords: Fersal ferrocyanide sorbent, resorcinol-formaldehyde ion exchangers, Clevasol sorbent, cesium radionuclides, sorption, radioactive waste.

ГАЗОФАЗНАЯ КОНВЕРСИЯ СМОЛЫ КУ-2×8-М (М = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U) В НИТРИРУЮЩЕЙ АТМОСФЕРЕ

© 2023 г. С. А. Кулюхин*, А. В. Гордеев, А. Ф. Селиверстов,
А. Ю. Казберова, Г. В. Костикова, Е. П. Красавина, Ю. М. Неволин

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

Поступила в редакцию 21.02.2023, после доработки 05.04.2023, принята к публикации 07.04.2023

Рассмотрен новый подход к деструктивной переработке катионообменной смолы КУ-2×8-М (М = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U), основанный на ее газофазной обработке в нитрирующей атмосфере с последующей химической обработкой продуктов конверсии. Показано, что выдержка образцов КУ-2×8-М (М = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U) в атмосфере HNO_3 (пары)–воздух при температурах 403–443 К в течение 8 и 24 ч с последующим растворением продуктов конверсии в $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ NaOH и озонированием полученных растворов позволяет провести эффективную утилизацию смолы КУ-2×8-М (М = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U).
Ключевые слова: катионообменная смола, КУ-2×8, газофазная обработка, азотная кислота, растворение, озонирование.

DOI: 10.31857/S0033831123040056, **EDN:** IKXBUZ

Катионит КУ-2×8 представляет собой высокомолекулярное полимерное соединение (сополимер стирола и дивинилбензола) трехмерной гелевой структуры, содержащее функциональные группы кислотного характера $-\text{SO}_3\text{H}^+$, способные к реакциям катионного обмена [1]. Катионит КУ-2×8 активно применяется в процессах водоподготовки, очистки сточных вод, как катализатор химических реакций во всех отраслях промышленности, включая атомную энергетику.

В настоящее время на АЭС накопилось значительное количество отработанных ионообменных смол (ОИОС), содержащих радиоактивные элементы [2–4]. За время работы установок водоочистки и очистки жидких радиоактивных отходов на объектах использования атомной энергии накоплено более 30 тыс. м^3 ОИОС, содержащих радиоактивные элементы (уран, ТУЭ, продукты деления ЯТ) и продукты коррозии конструкционных материалов [5]. Утилизация ОИОС сталкивается с рядом проблем, среди которых можно выделить следующие:

высокая гигроскопичность ОИОС при содержании воды ниже 10%, отсюда увеличение объема ОИОС;

присутствие в составе ОИОС органических веществ, отсюда оценка технологии с точки зрения возгораемости, огнестойкости и газообразования, вызванного радиолитическим и химическим воздействиями;

загрязнение ОИОС маслами, блокирующими зерно смол, отсюда препятствие для доступа дезактивирующих реагентов к функциональным группам смол.

Из-за возникающих проблем переработка ионообменных смол является наиболее сложной и дорогостоящей операцией, и на сегодняшний день не существует готовых к тиражированию технологических установок для решения этой задачи.

Среди современных методов предварительной обработки и переработки ионитов можно выделить следующие [5–21]:

иммобилизация: прессование, невозвратные защитные железобетонные контейнеры;

термическая обработка: пиролиз, пирогидроллиз, комплекс плазменной переработки;

регенерация: глубокая дезактивация, сверхзвуковая гидродинамическая обработка;

сушка: термовакуумная сушка, концентрирование, центрифугирование;

включение в матрицу: цементирование, остекловывание, битумизация, омоноличивание (полимерные композиции);

сверхкритическое водное окисление;

Фентон-процесс;

химико-биологическая переработка.

Каждый из указанных методов имеет как свои преимущества, так и свои недостатки, к которым можно отнести использование дорогих газоочистительных систем, высоких давлений и температур, увеличение вторичных РАО и т.п. Кроме того, ряд методов (например, пиролиз) опасны для окружающей среды. Однако главными недостатками являются высокие экономические издержки.

С учетом специфики ионообменных смол необходимы разработка и внедрение в практику новых методов утилизации, базирующихся на передовом опыте и использовании достижений современной технологической науки, которые позволят уменьшить экономические затраты и будут безопасными для окружающей среды.

С учетом преимуществ и недостатков существующих методов переработки ОИОС цель работы состояла в исследовании нового, оригинального метода переработки катионита КУ-2×8-М (М = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U) (как имитатора отработанных катионообменных ионообменных смол) путем их газовой обработки в нитрирующей атмосфере с последующей утилизацией продуктов конверсии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали CsNO_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, HNO_3 и NaOH марки х.ч. Кати-

онообменную смолу КУ-2×8, физико-химические характеристики которой приведены в работе [22], использовали в Na^+ -форме.

Образцы смолы КУ-2×8-М (М = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U) получали путем выдержки смолы КУ-2×8 в 1 моль/л растворах азотнокислых солей металлов в течение 24 ч при комнатной температуре. Образцы смолы, содержащей металлы, промывали 3 раза дистиллированной водой и высушивали при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния.

Для определения содержания металлов в образцах смолы предварительно проводили десорбцию металлов с помощью 12 моль·л⁻¹ HNO_3 . Содержание металлов в азотнокислом растворе (рН ~7) определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) на приборе Agilent 7500ce (Agilent Technologies, США). Исходное содержание металлов в смоле КУ-2×8-М составило, мг/г смолы: Cs 182.5, Ni 52.9, Cu 51.5, Fe 23.0, Nd 63.8, U 92.5.

ИК спектры снимали на спектрофотометре Specord M80 (Carl Zeiss, Германия) в диапазоне 4000–400 см⁻¹. Образцы для измерений ИК спектров готовили в виде таблеток с безводным, спектроскопически чистым KBr. Для приготовления таблеток брали 3–5 мг порошкообразных образцов смолы и 810–815 мг KBr. ИК спектры для каждого образца снимали по 3 раза при скорости сканирования 0.5 с⁻¹ и шаге сканирования ν , равном 2 см⁻¹.

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 с⁻¹ и шаге сканирования 2θ , равном 0.011°.

В работе использовали озонаторы нового поколения (Лаборатория озоновых технологий, Россия), позволяющие получать высокую концентрацию озона (200 мг·л⁻¹ и более), производительностью 50 г·ч⁻¹ O_3 . Скорость подачи озono-кислородной смеси (ОКС) в реактор составляла 7.0 мл·с⁻¹. Изменения концентрации озона в газовой фазе регистрировали с помощью оптического УФ-анализатора

«Медозон». Озонолиз проводили в термостатируемом реакторе объемом 400 мл (отношение высоты к диаметру составляло 2 : 1) с механической мешалкой (900 об·мин⁻¹).

Химический показатель кислорода (ХПК) растворов определяли на анализаторе жидкости «Флюорат 02-3М» со спектрофотометром UNICO 2020. Измерения проводили в Главном испытательном центре питьевой воды (ГИЦПВ, Москва).

Эксперименты по газофазной конверсии образцов КУ-2×8-М (М = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U) проводили в нитрирующей атмосфере, полученной в результате испарения 12 моль·л⁻¹ HNO₃ (далее – нитрирующая атмосфера), следующим образом. Навески образцов КУ-2×8-М (М = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U) (около 1.0 г) помещали в стеклянные чашки, фиксируя суммарную массу образца и чашки. Затем чашки размещали в эксикаторе объемом 2.5 л, в который предварительно устанавливали фарфоровую чашку с 10 мл 12 моль·л⁻¹ HNO₃. После этого плотно закрывали крышку эксикатора, которую одновременно прижимали специальным пружинным устройством. Затем эксикатор ставили во второй эксикатор, объемом 10 л, выполняющего роль внешнего защитного контейнера. Далее систему эксикаторов помещали в нагревательную печь марки PortLab NF-81 (Япония) с принудительной эвакуацией газовой фазы.

Проводили нагревание в течение 8 и 24 ч при изменении температуры от 403 до 443 К. В процессе нагрева происходило как испарение HNO₃, так и ее разложение с образованием паров воды и NO₂. В результате этого давление внутри первого эксикатора увеличивалось, что приводило к периодическому сбросу давления за счет поднятия крышки эксикатора. В результате избыточное давление внутри первого эксикатора не превышало 0.01 атм. Следует отметить, что первоначально из эксикатора удалялись воздух и пары воды, а затем только пары HNO₃ и NO₂. Таким образом, в первом эксикаторе всегда поддерживалась нитрирующая атмосфера. После окончания эксперимента эксикаторы охлаждали, вскрывали, проветривали и вынимали образцы. Конечные продукты реакции взвешивали и, зная массу чашки, определяли массу конечного продукта.

Каждый образец до и после газофазной обработки взвешивали по 3 раза на весах марки Ohaus PA214C (Китай). Точность взвешивания 0.0001 г.

Далее для конечных продуктов газофазной конверсии смолы в нитрирующей атмосфере будет использовано обозначение КУ-2×8-М–HNO₃–T/t, где T – температура среды, К; t – время выдержки образцов смолы в нитрирующей атмосфере, ч; М = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U.

Для КУ-2×8-М–HNO₃–T/t (М = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U) отбирали навески для проведения ИК спектрофотометрических исследований. Кроме того, было изучено поведение продуктов конверсии смолы при обработке раствором 0.5 моль·л⁻¹ NaOH. С этой целью отобранные навески конечных продуктов заливали 40 мл раствора 0.5 моль·л⁻¹ NaOH и затем интенсивно встряхивали в течение 1–2 мин. При растворении КУ-2×8-М–HNO₃–T/t (М = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U) в 0.5 моль·л⁻¹ NaOH образовалась суспензия из желтого раствора и окрашенного осадка, за исключением образцов с цезием. Маточный раствор отделяли от осадка. Осадок промывали 2 раза водой и сушили при 333 К на воздухе. Для высушенного осадка снимали ИК-спектр и проводили рентгенофазовый анализ (РФА).

К маточному раствору добавили промывные растворы осадка, образовавшегося при обработке КУ-2×8-М–HNO₃–T/t (М = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U) раствором 0.5 моль·л⁻¹ NaOH. Из объединенного раствора (рН > 10) отбирали 5 мл и упаривали аликвоту досуха при 333 К. Для полученного осадка снимали ИК спектр и проводили РФА.

Кроме того, из объединенного раствора отбирали пробу объемом 4 мл, добавляли 0.5 мл 12 моль·л⁻¹ HNO₃ до рН 7 и образовавшийся раствор направляли на анализ методом ИСП-МС.

Для исследования возможности утилизации маточных растворов, полученных в результате растворения конечных продуктов в растворах щелочей, проводили озонирование объединенного раствора. Для барботирования использовали газовый поток, содержащий 150–200 мг·л⁻¹ O₃. В результате барботирования O₃ в течение 30 мин со скоростью 0.5 л·мин⁻¹ желто-коричневый раствор обес-

Таблица 1. Данные по газофазной конверсии КУ-2×8-М (М = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U) в нитрирующей атмосфере

Образец	T, °C/ время, ч	Δm, %	Состояние через 24 ч после окончания процесса конверсии	Образец	T, °C/ время, ч	Δm, %	Состояние через 24 ч после окончания процесса конверсии
КУ-2×8-Cs	130/24	–1.2	Ярко-желтая твердая масса	КУ-2×8-Fe	130/24	–3.2	Густая паста оранжево- желтого цвета
	150/8	–	–		150/8	–8.0	с игольчатыми
	150/24	–7.1	Ярко-желтая твердая масса		150/24	–14.3	бесцветными кристаллами
	170/8	–	–		170/8	–14.9	Желтая твердая масса с темными включениями
КУ-2×8-Ni	130/24	–5.7	Густая паста салатого цвета с игольчатыми	КУ-2×8-Nd	130/24	–4.2	Густая паста от
	150/8	–8.2	бесцветными		150/8	–7.4	бежевого до темно-
	150/24	–15.3	кристаллами		150/24	–11.9	коричневого цвета
	170/8	–16.1	Густая паста салатого цвета		170/8	–13.1	Густая паста от
КУ-2×8-Cu	130/24	–0.2	Густая паста салатого цвета	КУ-2×8-U	130/24	+3.7	ярко-жёлтого до
	150/8	–2.6	Густая паста светло-зеленого цвета		150/8	+1.4	темно-коричневого цвета
	150/24	–17.3	Густая паста светло- коричневого цвета		150/24	–4.9	
	170/8	–			170/8	–8.1	

цветивался. Для исходных растворов и растворов после барботирования были определены значения показателя ХПК (мг O₂ на литр). Кроме того, растворы после озонирования упаривали на воздухе при температуре 333 К до воздушно-сухого состояния и для полученных осадков проводили рентгенофазовый анализ и ИК спектрофотометрические исследования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительно была исследована конверсия смолы КУ-2×8 в атмосфере H₂O(пар)–воздух [23]. Нагревание смолы в данной атмосфере при 423 К в течение 24 ч не привело к изменению цвета, однако масса смолы уменьшилась приблизительно на 25%. Нагревание образцов смолы при 443 К в течение 24 ч приводит как к изменению цвета с коричневого на черный, так и к уменьшению массы приблизительно на 44%. Наблюдаемое изменение цвета смолы связано с ее частичным пирогилизмом, в результате которого на поверхности смолы образу-

ется слой углерода. Аналогичный эффект наблюдали при пиролизе ОИОС на установке, разработанной фирмой NUKEM [24]. В зависимости от количества подаваемого пара объем катионита уменьшался до 50%. Главный недостаток – высокая температура процесса (300–500°C).

Сравнение ИК спектров необработанной смолы [25–27] и ее обработанных образцов показало их близкое сходство. Аналогичный набор полос, присутствующий в ИК спектрах образцов смолы, обработанных при разных температурах, и необработанной смолы, позволяет сделать вывод о сохранении структуры смолы и, возможно, ее свойств. Подтверждением данного предположения является тот факт, что при контакте обработанных образцов смолы с NaOH растворения смолы не происходит, маточный раствор имеет бесцветную окраску и гранулы сохраняют свою форму. Также для обработанных образцов смолы КУ-2×8 получены близкие данные термогравиметрического анализа.

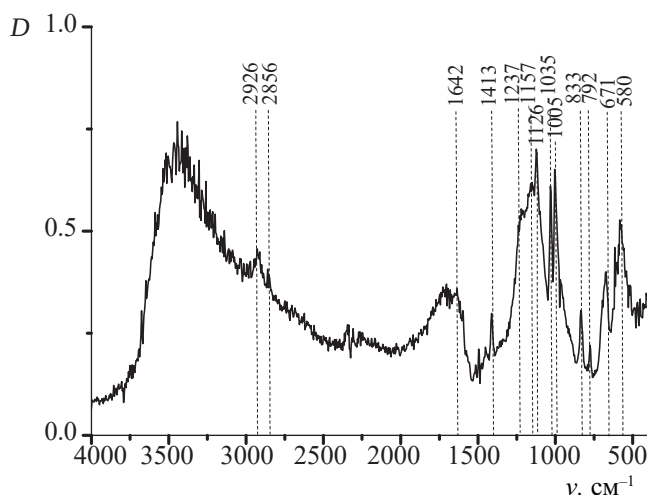


Рис. 1. ИК спектр исходной смолы КУ-2×8.

В то же время при нагревании образцов смолы в нитрирующей атмосфере масса смолы не только уменьшается, но в некоторых случаях, наоборот, увеличивается (табл. 1). Кроме того, после выдержки образцов в нитрирующей атмосфере изменяется также физическое состояние образцов. В зависимости от температуры и времени выдержки в нитрирующей атмосфере после окончания экспериментов образцы в горячем состоянии находятся либо в жидком, либо в пастообразном состоянии. После остывания до комнатной температуры они, в основном, находятся в виде пастообразной массы (табл. 1).

Наблюдаемые изменения массы образцов и их физического состояния при различных значениях температуры среды и времени выдержки в нитрирующей атмосфере позволяет предположить, что первой стадией конверсии образцов является присоединение NO_2 к молекулам смолы. Присоединение может идти по двум механизмам:

- 1) нитрирование бензольного кольца стирольного фрагмента,
- 2) нитрирование двойных связей дивинилового фрагмента смолы с образованием нитросоединений.

При этом чем ниже температура среды, тем выше количество молекул NO_2 , участвующих в реакции присоединения. Присоединенные молекулы NO_2 могут способствовать окислительной термодеструкции смолы.

Окислительный разрыв молекул смолы приводит к образованию различных органических соединений, включая нитробензойные кислоты.

Анализ продуктов газовой конверсии различных образцов смолы в нитрирующей атмосфере при разных экспериментальных условиях был проведен методом ИК спектроскопии [28–30].

На рис. 1–4 приведены ИК спектр исходной смолы, а также ИК спектры конечных продуктов, полученных в результате выдержки различных образцов смолы в нитрирующей атмосфере при различных условиях экспериментов.

Сравнение ИК спектров необработанной смолы и различных образцов обработанной смолы показало следующее.

ИК спектры продуктов конверсии смолы, полученных в различных экспериментальных условиях (рис. 2–4), содержат полосы, наблюдаемые в необработанной смоле КУ-2×8. Так, в ИК спектрах присутствуют полосы поглощения, характерные как для самой сульфогруппы (1360–1330, 1250–1125, 1050–1000, 910–900 cm^{-1}), так и связей серы с углеродом бензольного кольца (590–570 cm^{-1}).

В противоположность необработанной смолы КУ-2×8 все продукты конверсии смолы, как содер-

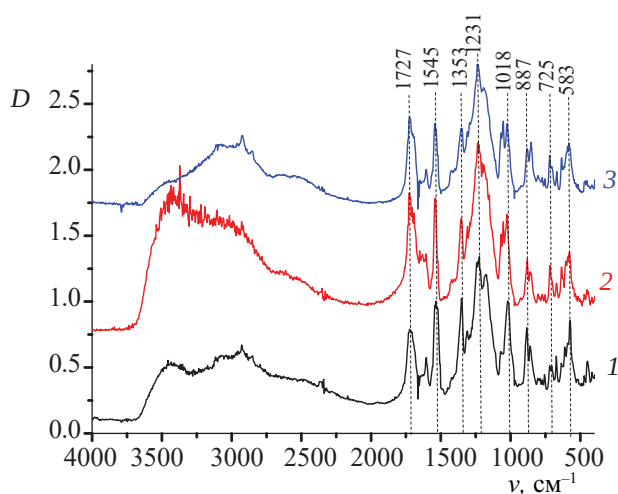


Рис. 2. ИК спектры продуктов конверсии смолы КУ-2×8 в нитрирующей атмосфере в течение 24 ч при разной температуре газовой среды (1 – 403 К, 2 – 423 К, 3 – 443 К). Здесь и далее ряд спектров сдвинут вдоль оси ординат для удобства восприятия.

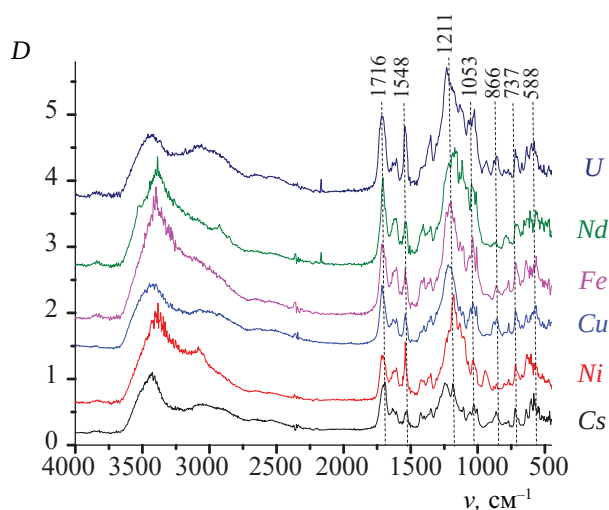


Рис. 3. ИК спектры продуктов конверсии смолы КУ-2×8-М-ННО₃-423/24 (М = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U).

жащие, так и не содержащие ионы металлов, содержат дополнительные полосы в области 1720–1690, 1540–1520 и 880–870 см⁻¹ (рис. 2–4). Полосы в области 1720–1690 см⁻¹ могут быть отнесены к колебаниям недиссоциированной –COOH-группы, в области 1540–1520 см⁻¹ – к антисимметричным (ν_{as})

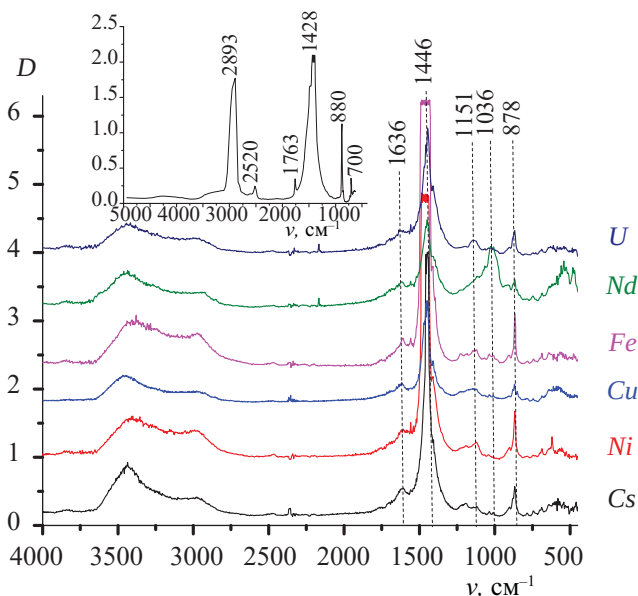


Рис. 5. ИК спектры осадков, полученных в результате упаривания при 333 К маточных растворов после отделения твердой фазы, а также маточный раствор, полученный в результате растворения КУ-2×8-Cs-ННО₃-423/24. На вставке представлен ИК спектр Na₂CO₃ [31].

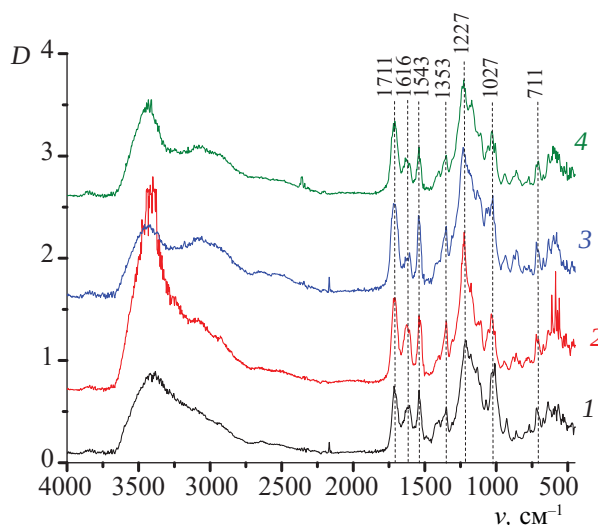


Рис. 4. ИК спектры продуктов конверсии смолы КУ-2×8-U(VI)-ННО₃-Т/т (1 – Т = 403 К, т = 24 ч; 2 – Т = 423 К, т = 8 ч; 3 – Т = 423 К, т = 24 ч; 4 – Т = 443 К, т = 8 ч).

и симметричным (ν_{as}) валентным колебаниям связи N–O в ароматических нитросоединениях [28–30].

Помимо вышеуказанных связей N–O в ароматических нитросоединениях и –COOH-группы колебания в области 1720–1690, 1540–1520 и 880–870 см⁻¹ также могут быть отнесены к колебаниям C=O-связи.

Присутствие данных связей в конечных продуктах, так же как и связей C–S сульфогруппы, связанной с бензольным кольцом, предполагает образование сульфонитробензойных кислот.

Таким образом, в процессе газовой конверсии смолы КУ-2×8 в различной форме в нитрирующей атмосфере происходит одновременно два процесса – разрушение смолы с образованием бензойных кислот и нитрирование бензольных колец.

При этом важно отметить, что все спектры находятся в хорошем соответствии между собой и содержат практически одинаковый набор полос поглощения независимо от исходной формы смолы, природы металла, температуры газовой среды и времени выдержки.

После проведения конверсии представляло интерес исследовать возможность утилизации полученных конечных продуктов.

В отличие от образцов смолы КУ-2×8, выдержанных в водяном паре, КУ-2×8-М-ННО₃-423/24 (М =

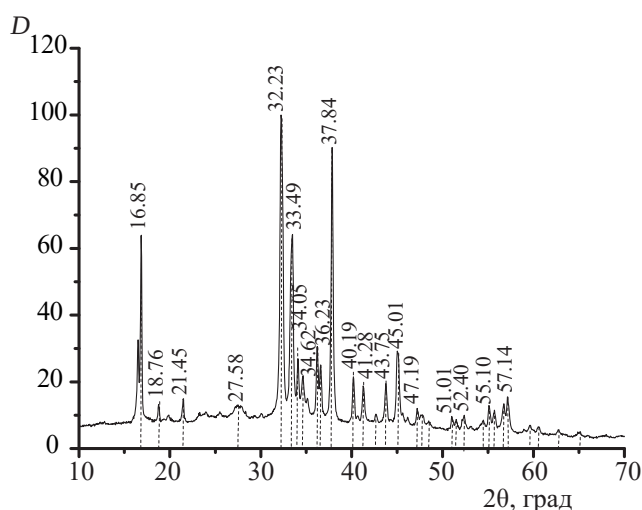


Рис. 6. Порошковые дифрактограммы осадка, полученного после упаривания маточного раствора, образованного при растворении КУ-2×8-Ni-HNO₃-423/24 в растворе 0.5 моль·л⁻¹ NaOH. Штрих-дифрактограмма сравнения представлена для Na₂CO₃·H₂O [32].

Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U) имеют высокую растворимость в 0.5 моль/л NaOH (более 50 мг/мл). Их растворение в 0.5 моль/л NaOH протекает в течение 1–2 мин с образованием суспензий, состоящих из желто-коричневых растворов и осадков различного цвета. Исключение составляет растворение КУ-2×8-Cs-HNO₃-T/t, в результате которого образуются растворы без осадков.

Представляло интерес исследовать состав жидкой и твердой фаз, образующихся после контакта КУ-2×8-М-HNO₃-423/24 (М = Ni, Cu, Fe, Nd, U) с 0.5 моль/л NaOH.

На рис. 5 приведены ИК спектры осадков, полученных в результате упаривания при 333 К маточных растворов после отделения твердой фазы, а также маточный раствор, полученный в результате растворения КУ-2×8-Cs-HNO₃-T/t.

Как видно из рис. 5, все ИК спектры близки между собой независимо от металла и, что самое интересное, содержат полосы, характерные для карбоната натрия [31].

РФА данных осадков показал, что их порошковые рентгенограммы в основном содержат полосы, характерные для гидрата карбоната натрия Na₂CO₃·H₂O [32]. В качестве примера на рис. 6 и

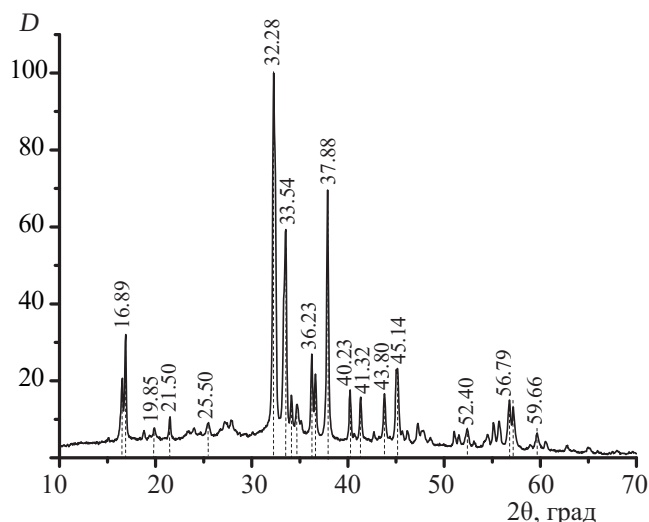


Рис. 7. Порошковые дифрактограммы осадка, полученного после упаривания маточного раствора, образованного при растворении КУ-2×8-Fe-HNO₃-423/24 в растворе 0.5 моль·л⁻¹ NaOH. Штрих-дифрактограмма сравнения представлена для Na₂CO₃·H₂O [32].

7 приведены порошковые рентгенограммы осадков, полученных в экспериментах с КУ-2×8-Ni-HNO₃-423/24 и КУ-2×8-Fe-HNO₃-423/24. При этом следует отметить, что на некоторых порошковых дифрактограммах также наблюдаются полосы, характерные для Na₂CO₃·2NaHCO₃·2H₂O и NaHCO₃.

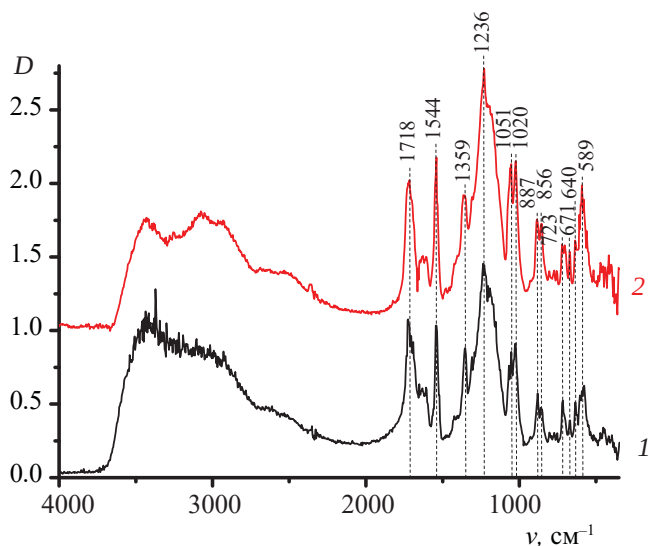


Рис. 8. ИК спектры КУ-2×8-H⁺-HNO₃-423/24 (1) и осадка, полученного после упаривания при 333 К раствора, образовавшегося после пропускания через колонку с КУ-2×8 в H⁺-форме маточного раствора, образовавшегося при растворении КУ-2×8-H⁺-HNO₃-423/24 в 0.5 моль·л⁻¹ NaOH (2).

Таблица 2. Данные по озонированию растворов КУ-2×8-М-ННО₃-Т/т (М = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U) в 0.5 моль·л⁻¹ NaOH воздушным потоком, содержащим 200 мг·л⁻¹ O₃, в течение 30 мин при скорости потока 0.5 л·мин⁻¹

Образец	Т, °С/т, ч	ХПК, мг O ₂ /л		Образец	Т, °С/т, ч	ХПК, мг O ₂ /л	
		исходный	конечный			исходный	конечный
КУ-2×8-Cs	130/24	5800 ± 900	900 ± 130	КУ-2×8-Fe	130/24	3700 ± 600	1500 ± 200
	150/8	—	—		150/8	2900 ± 400	800 ± 100
	150/24	4300 ± 600	800 ± 100		150/24	3500 ± 500	—
	170/8	—	—		170/8	6200 ± 900	1000 ± 150
КУ-2×8-Ni	130/24	3400 ± 500	1100 ± 200	КУ-2×8-Nd	130/24	3800 ± 600	—
	150/8	3800 ± 600	1000 ± 100		150/8	4500 ± 600	1300 ± 200
	150/24	4600 ± 700	1100 ± 160		150/24	4000 ± 600	—
	170/8	3200 ± 500	1100 ± 170		170/8	3100 ± 500	1600 ± 200
КУ-2×8-Cu	130/24	3400 ± 500	1200 ± 200	КУ-2×8-U	130/24	3500 ± 500	—
	150/8	5100 ± 800	1300 ± 200		150/8	3150 ± 500	1300 ± 200
	150/24	3100 ± 500	900 ± 140		150/24	3000 ± 450	900 ± 100
	170/8	5500 ± 800	1150 ± 170		170/8	8000 ± 1200	1400 ± 200

Исходя из полученных ИК спектров и порошковых рентгенограмм можно было предположить, что в процессе высушивания маточных растворов в присутствии металлов происходит декарбоксилирование кислот с образованием карбоната натрия в соответствии с реакцией [33]



С другой стороны, не исключено, что при высушивании на воздухе в результате реакции NaOH с CO₂ образовалось большое количество карбонатных соединений натрия, которые составили основную массу осадка. Данная гипотеза подтверждается тем фактом, что аналогичный ИК спектр был также получен в случае экспериментов с КУ-2×8 в Na- и H⁺-форме. Для удаления солевого фона маточных растворов их пропускали через колонку с КУ-2×8 в H⁺-форме. В результате получены растворы, не содержащие ионов натрия. Далее растворы были высушены на воздухе при 333 К, и для них были сняты ИК спектры (рис. 8). В качестве сравнения на рис. 8 одновременно приведен ИК спектр КУ-2×8-H⁺-ННО₃-423/24. Как видно из рис. 8, оба ИК спектра содержат близкий набор полос, характерный для продуктов конверсии смолы КУ-2×8-М-ННО₃-Т/т (рис. 2–4). Следует отметить, что аналогичные совпадения в ИК-спектрах наблюдалось независимо от условий эксперимента по газофазной конверсии.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что реакция (1) при высушивании маточного раствора не происходит.

Поскольку маточные растворы содержат органические соединения, то важной задачей является их утилизация. Для утилизации щелочных маточных растворов, содержащих различные бензойные кислоты, достаточно эффективно может быть применено озонирование [34]. Нами проведено озонирование как щелочных маточных растворов, полученных после отделения твердой фазы для систем с КУ-2×8-М-ННО₃-Т/т (М = Ni, Cu, Fe, Nd, U), так и (в случае цезия) раствора, полученного в результате растворения КУ-2×8-Cs-ННО₃-Т/т.

Барботирование маточных растворов, образованных при растворении в 0.5 моль·л⁻¹ NaOH продуктов конверсии образцов смол, озono-кислородной смесью ([O₃] = 150 мг·л⁻¹) в течение 30 мин со скоростью 0.5 л·мин⁻¹ приводит к обесцвечиванию окрашенных растворов. Исчезновение окраски позволяет сделать вывод о том, что при озонировании происходит деструкция органических, главным образом ароматических, соединений.

Озонолиз проходит достаточно интенсивно. Это означает, что продукты конверсии смол содержат значительное количество легко окисляемых групп. Практически полное исчезновение окраски раствора через 30 мин свидетельствовало о том, что исход-

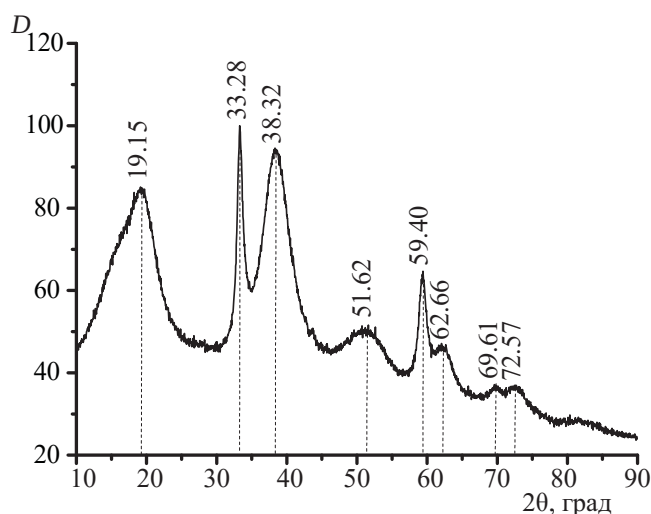


Рис. 9. Порошковые дифрактограммы твердой фазы, которая была отделена от маточного раствора при растворении КУ-2×8-Ni-HNO₃-423/24 в 0.5 моль·л⁻¹ NaOH. Штрих-дифрактограмма сравнения представлена для Ni(OH)₂ [35]

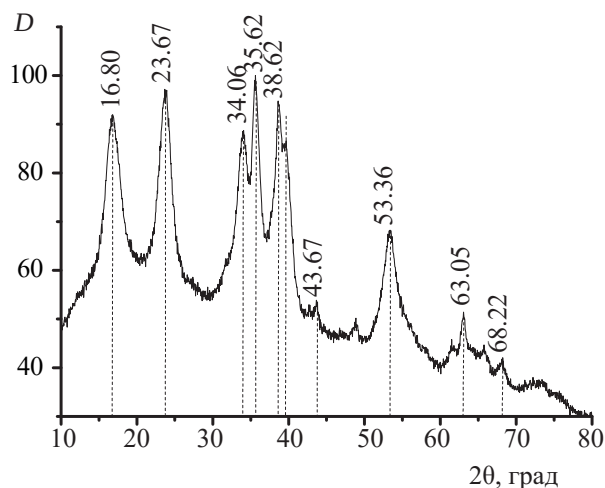


Рис. 10. Порошковые дифрактограммы твердой фазы, которая была отделена от маточного раствора при растворении КУ-2×8-Cu-HNO₃-423/24 в 0.5 моль·л⁻¹ NaOH. Штрих-дифрактограмма сравнения представлена для Cu(OH)₂ [36]

ные ароматические нитросоединения практически полностью окислились с образованием трудноокисляемых продуктов, для разрушения которых требуется либо более длительный период озонирования, либо более высокая концентрация O₃ в озono-кислородном потоке. Разложение продуктов растворения КУ-2×8-М-HNO₃-T/t (М = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U) в 0.5 моль·л⁻¹ NaOH может протекать не только до образования анионов низших органических кислот, например, CH₃COO⁻ и C₂O₄²⁻, но и до CO₃²⁻. Так, при добавлении кислоты к проозонированному маточному раствору наблюдается бурное газовыделение, что подтверждает образование CO₃²⁻ при деструкции продуктов растворения КУ-2×8-М-HNO₃-T/t (М = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U) в 0.5 моль·л⁻¹ NaOH.

Для исходных и проозонированных растворов был измерен ХПК, данные для которого приведены в табл. 2. Как видно из табл. 2, в результате озонирования ХПК раствора уменьшилось в 3–7 раз. Высокие остаточные значения ХПК (табл. 2) – около 1000 мг O₂/л – подтверждают предположение о том, что в процессе озонирования происходит образование низших органических кислот, для разрушения которых требуется либо более длительный период

озонирования, либо более высокая концентрация O₃ в озono-кислородном потоке.

Помимо маточного раствора, образованного при растворении КУ-2×8-М-HNO₃-423/24 (М = Ni, Cu, Fe, Nd, U) в 0.5 моль·л⁻¹ NaOH, были исследованы также осадки, образующиеся в процессе растворе-

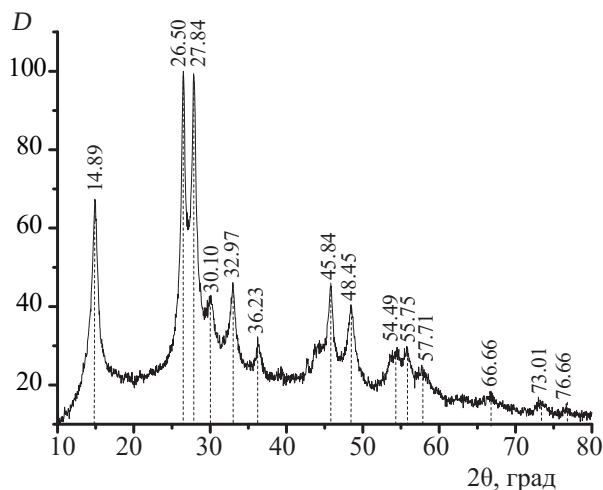


Рис. 11. Порошковые дифрактограммы твердой фазы, которая была отделена от маточного раствора при растворении КУ-2×8-U-HNO₃-423/24 в 0.5 моль·л⁻¹ NaOH. Штрих-дифрактограмма сравнения представлена для Na₂U₂O₇ [37].

Таблица 3. Данные по распределению металлов при растворении продуктов газофазной конверсии КУ-2×8-М (М = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U) в нитрирующей атмосфере

Образец	T, °C/t, ч	Содержание металла, %		Образец	T, °C/t, ч	Содержание металла, %	
		NaOH	осадок			NaOH	осадок
КУ-2×8-Cs	130/24	100	—	КУ-2×8-Fe	130/24	5.4	94.6
	150/8	100	—		150/8	15.9	84.1
	150/24	100	—		150/24	14.6	85.4
	170/8	100	—		170/8	12.9	87.1
КУ-2×8-Ni	130/24	1.0	99.0	КУ-2×8-Nd	130/24	1.6	98.4
	150/8	1.7	98.3		150/8	0.5	99.5
	150/24	1.0	99.0		150/24	0.5	99.5
	170/8	1.4	98.6		170/8	0.1	99.9
КУ-2×8-Cu	130/24	13.2	86.8	КУ-2×8-U	130/24	42.4	57.6
	150/8	15.4	84.6		150/8	26.6	73.4
	150/24	7.8	92.2		150/24	4.9	95.1
	170/8	11.9	88.1		170/8	27.1	72.9

ния. В качестве примера на рис. 9–11 приведены порошковые дифрактограммы твердой фазы, которая была отделена от маточного раствора при растворении КУ-2×8-М–HNO₃–423/24 (М = Ni, Cu, U) в 0.5 моль·л^{–1} NaOH.

Анализ порошковых дифрактограмм осадков, образующихся в процессе растворения, показал, что для Ni, Cu, Fe и Nd твердая фаза представляет собой гидроксиды данных элементов. В случае U образуется диуранат натрия состава Na₂U₂O₇.

В табл. 3 приведены данные по степени выделения металлов в виде твердой фазы из суспензий, полученных в процессе растворения продуктов конверсии смол в нитрирующей атмосфере.

Естественно, что в случае Cs весь цезий находится в фазе раствора. В случае Ni, Cu, Fe и Nd степень перехода в твердую фазу находится в интервале от 80 до 99%. В случае U степень перехода в твердую фазу очень сильно изменяется от эксперимента к эксперименту. Максимальная степень выделения урана в виде осадка составляет 95%, минимальная – 57%. По-видимому, высокая комплексобразующая способность урана по отношению к бензойным кислотам, образующимся в процессе конверсии, не позволяет ему количественно перейти в твердую фазу.

В заключение следует отметить, что после получения растворов или суспензий, образованных в результате растворения КУ-2×8-М–HNO₃–T/t (М = Cs,

Ni, Cu, Fe, Nd, U) в 0.5 моль·л^{–1} NaOH, возможны два направления их переработки.

Первый включает следующие стадии: 1) разделение твердой и жидкой фазы, 2) озонирование жидкой фазы, 3) концентрирование проозонированной жидкой фазы (упаривание; цементирование и т.д.). Твердая фаза направляется после отделения от раствора на захоронение (в зависимости от уровня активности – цементирование или остекловывание). К сожалению, данное направление не может быть реализовано в случае РАО, содержащих цезий.

Второе направление исключает стадию разделения фаз. Процесс начинается с озонирования суспензии или раствора (в случае цезия) с последующей иммобилизацией проозонированного раствора или суспензии.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенофазовый анализ на рентгеновском порошковом дифрактометре AERIS фирмы Malvern Panalytical (Нидерланды) и 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.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зубакова Л.Б., Тевлина А.С., Даванков А.Б. Синтетические ионообменные материалы. М.: Химия, 1978. 184 с.
2. Kamaruzaman N.S., Kessel D.S., Kim Ch.-L. // J. Nucl. Fuel Cycle Waste Technol. 2018. Vol. 16, N 1. P. 65–82. <https://doi.org/10.7733/jnfcwt.2018.16.1.65>
3. Особые радиоактивные отходы / Под ред. И.И. Линге. М.: САМ полиграфист, 2015. 240 с. ISBN 978-5-00077-364-2
4. Final Comparative Environmental Evaluation of Alternatives for Handling Low-Level Radioactive Waste Spent Ion Exchange Resins from Commercial Nuclear Power Plants: U. S. N. R. Commission Report. 2013.
5. Сорокин В.Т., Прохоров Н.А., Павлов Д.И. // Радиоактивные отходы. 2021. № 2(15). С. 39–48.
6. Савкин А.Е., Осташкина Е.Е., Павлова Г.Я., Карлина О.К. Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. 2016. № 3 (86). С. 40–49.
7. Wan Zh., Xu L., Wang L. // Chem. Eng. J. 2016. Vol. 284. P. 733–740. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.004>
8. Савкин А.Е., Карлина О.К. // Радиоактивные отходы. 2018. № 1 (2). С. 54–61.
9. Treatment of Spent Ion-Exchange Resins for Storage and Disposal: Tech. Report Ser. N 254. Vienna: IAEA, 1985. 103 p.
10. Смольников М.И., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Бобылев А.Е., Мокроусова О.А. // Бутлеровские сообщения. 2017. Т. 49, № 3. С. 119–134. ROI: jbc-01/17-49-3-119
11. Hanaoka T., Arao Y., Kayaki Y., Kuwata S., Kubouchi M. // Polym. Degrad. Stab. 2021. Vol. 186. Article 109537. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109537>
12. Ryu S., Noh K., Jang M., Kim S. // Nucl. Technol. 2021. Vol. 208, N 1. P. 154–159. <https://doi.org/10.1080/00295450.2020.1864174>
13. Palamarchuk M., Egorin A., Golikov A., Trukhin I., Bratskaya S. // J. Hazard. Mater. 2021. Vol. 416. Article 125880. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125880>
14. Huang C.-P., Tsai M.-T., Li Y.-J., Huang Y.-H., Chung T.-Y. // Prog. Nucl. Energy. 2020. Vol. 125. Article 103377. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2020.103377>
15. Kozlova M.M., Markov V.F., Maskava L.N., Smol'nikov M.I., Savinykh S.D. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. Vol. 94, N 12. P. 2450–2458.
16. Milyutin V.V., Kharitonov O.V., Firsova L.A., Nekrasova N.N., Kozlitin E.A. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2020. Vol. 325. P. 667–671. <https://doi.org/10.1007/s10967-020-07277-4>
17. Hanaoka T., Arao Y., Kayaki Y., Kuwata S., Kubouchi M. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2021. Vol. 9. P. 12520–12529. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c01737>
18. Feng W., Li J., Gao K., An H., Wang Y. // Prog. Nucl. Energy. 2020. Vol. 130. Article 103566. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2020.103566>
19. Андреева Е.В., Костов М.А., Наземцева Г.И., Чупрынин С.А. // Энергетические установки и технологии. 2015. Т. 1, № 1. С. 71–77.
20. Сорокин В.Т., Прохоров Н.А., Гатауллин Р.М., Бабкин А.Н., Березовский А.В., Павлов Д.И. // Радиоактивные отходы. 2022. № 2 (19). С. 25–34. <https://doi.org/10.25283/2587-9707-2022-2-25-34>
21. Осташкина Е.Е., Савкин А.Е., Камаева Т.С., Кузнецова Н.М. // Радиоактивные отходы. 2022. № 4 (21). С. 6–12. <https://doi.org/10.25283/2587-9707-2022-4-6-12>
22. Катионит КУ-2-8. Электронный ресурс: <https://waterhim.ru/ionoobmennyye-smoly/kationit-ku-2-8-02> (дата посещения: 20 февраля 2023 г.)
23. Kulyukhin S.A., Krasavina E.P., Gordeev A.V., Seliverstov A.F., Zakharova Yu.O., Nevolin Yu.M. // Prog. Nucl. Energy. 2022. Vol. 149. Article 104277. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2022.104277>
24. Brahler G., Slametschka R., Kanda M., Matsuzaki S. // Nucl. Environ. Safety. 2013. N 3–4. P. 62–66.
25. Selemenov V.F., Zagorodni A.A. // React. Funct. Polym. 1999. Vol. 39. P. 53–62. PII: S1381-5148(97)00173-9
26. Zagorodni A.A., Kotova D.L., Selemenov V.F. // React. Funct. Polym. 2002. Vol. 53. P. 157–171. PII: S1381-5148(02)00170-0
27. Ghosh S., Dhole K., Tripathy M.K., Kumar R., Sharma R.S. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. Vol. 304. P. 917–923. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3906-3>
28. Nakanishi K. Infrared Absorption Spectroscopy, Practical. San Francisco: Holden-Day, 1962. 233 p.

29. Smith A.L. *Applied Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Techniques, and Analytical Problem-Solving*. New York: Wiley, 1979. 336 p. ISBN: 978-0-471-04378-2
30. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. 55 с.
31. NIST Standard Reference Database Number 69 // Электронный ресурс: <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (дата посещения: 20 февраля 2023 г.)
32. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-080-0845, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
33. Безрукова С.А. Карбоновые кислоты и их функциональные производные. Северск: Северский технол. ин-т, 2011.
34. Beltran F.J. *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems*. London: Lewis, 2003. 384 p. ISBN 9781566706292.
35. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-001-1047, $\text{Ni}(\text{OH})_2$.
36. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-035-0505, $\text{Cu}(\text{OH})_2$.
37. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-043-0347, $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$.

Gas-Phase Conversion of Cation-Exchange Resin KU-2×8-M (M = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U) in a Nitrating Atmosphere

S. A. Kulyukhin*, A. V. Gordeev, A. F. Seliverstov,
A. Yu. Kazberova, G. V. Kostikova, E. P. Krasavina, Yu. M. Nevolin

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

Received February 21, 2023; revised April 5, 2023; accepted April 7, 2023

A new approach to the destructive processing of the cation-exchange resin KU-2×8-M (M = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U) based on its gas-phase treatment in a nitrating atmosphere with subsequent chemical treatment of the conversion products is considered. It is shown that exposure of KU-2×8-M samples (M = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U) in an HNO_3 (vapour)–air atmosphere at temperatures of 403–443 K for 8 and 24 h followed by dissolution conversion products in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH and ozonation of the resulting solutions allows efficient utilization of the KU-2×8-M resin (M = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U).

Keywords: cation exchange resin, KU-2×8, gas-phase treatment, nitric acid, dissolution, ozonation.

РАЗРАБОТКА НОВОГО МЕТОДА АКТИВИЗАЦИИ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

© 2023 г. В. П. Шевченко, И. Ю. Нагаев*, К. В. Шевченко, Н. Ф. Мясоедов

*Институт молекулярной генетики Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»,
123182, Москва, пл. Курчатова, д. 2.*

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

Поступила в редакцию 10.01.2023, после доработки 18.04.2023, принята к публикации 19.04.2023

Изучено влияние различных факторов на эффективность введения дейтерия в 3-(N-пирролил)пропаноил-L-гистидин и 3-(N-салицил)пропаноил-L-гистидин. В качестве источника дейтерия использовали тяжелую воду. Показано, что содержание атомов дейтерия в веществе можно увеличить, проведя предварительную обработку реакционной смеси газообразным дейтерием. Новый подход открывает дополнительные возможности как при получении высокоочищенных препаратов при введении изотопов водорода в органические соединения, так и в теоретическом плане для более глубокого понимания участия в этом процессе активированных частиц дейтерия или трития, сольватированных на носителе и в пуле вещества.

Ключевые слова: дейтерий, синтез, меченые соединения, активация изотопного обмена.

DOI: 10.31857/S0033831123040068, **EDN:** ILGTPL

Существуют различные методы активации изотопного обмена с тритиевой и дейтериевой водой. Если соединения стабильны при высоких рН, подвижность связей С–Н повышают добавлением оснований. В качестве оснований используют различные реагенты, например, метилат натрия [1], диазабициклоундецен [2], триэтиламин [3], бутиллитий [4] и др. Изотопный обмен с тритиевой и дейтериевой водой можно проводить и при кислотном катализе ($^3\text{HNO}/\text{AlCl}_3$, $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{BF}_3$, HCl , трифторуксусная кислота и др.) [5, 6]. Кислоты Льюиса также удобны для повышения эффективности изотопного обмена с тритиевой водой. Смесь $\text{BF}_3/\text{Et}_2\text{O}/^3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{BF}_3/^3\text{H}_3\text{PO}_4$ позволяет получить молярную радиоактивность ароматических соединений, составляющую от 40% до 60% относительно молярной радиоактивности тритиевой воды [7, 8].

Несмотря на множество подходов для активации изотопного обмена, они часто не дают заметного выигрыша при их использовании. Поэтому поиск и разработка новых методов активизации изотопного обмена не сняты с повестки дня.

Системы, которые используются при введении изотопов водорода, являются многокомпонентны-

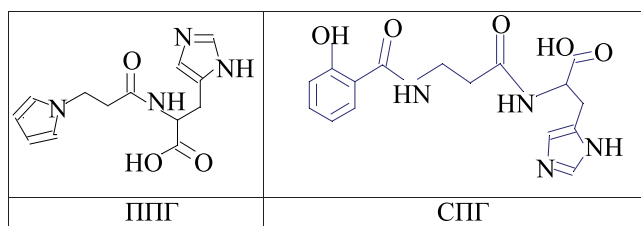
ми [9]. Определение влияния того или иного изменения на эффективность включения метки требует проведения целой серии экспериментов. Поэтому предварительные исследования целесообразно проводить с использованием дейтерия. И только при получении доказательств синергизма при активации изотопного обмена с дейтериевой водой с привлечением процессов, связанных, например, со спилловером изотопов водорода в твердофазных реакциях, можно рассчитывать на успех и при введении трития.

Для проведения этого исследования использовали 3-(N-пирролил)пропаноил-L-гистидин (ППГ) и 3-(N-салицил)пропаноил-L-гистидин (салицил- β -аланил-L-гистидин, СПГ), обладающие целым рядом важных биологических характеристик. За счет пиррольного фрагмента в ППГ повысилась устойчивость β -аланил-L-гистидина (карнозина) к действию сывороточной карнозиназы, которая присутствует в кровяном русле. В результате образовалось биологически активное соединение, обладающее не только антиоксидантной и нейропротекторной активностью, подобной карнозину, но и рядом свойств, связанных со второй компонентой

нового соединения – пиррола. Этот ароматический пятичленный азотистый гетероцикл используется при синтезе жизненно необходимых и важнейших лекарственных препаратов РФ [10–14].

Второе соединение – СПГ, полученное путем реакции конденсации салициловой кислоты и карнозина, сочетает в себе полезные свойства этих двух терапевтических активных молекул. СПГ обладает высокой антиагрегантной, супероксид-перехватывающей, антиоксидантной и цито- и нейропротекторной активностью и способен обеспечивать защиту слизистой оболочки желудочно-кишечного тракта от побочных повреждающих эффектов, присущих нестероидным противовоспалительным препаратам [11, 15, 16].

Целью данной работы была разработка нового метода активизации изотопного обмена для получения высокоомеченных дейтерием ППГ и СПГ:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы, растворители, реагенты – коммерческие препараты. ППГ и СПГ любезно предоставлены С.Л. Стволинским (Научный центр неврологии, Москва). Для анализа реакционных смесей использовали методы высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и масс-спектрометрии. Перед получением масс-спектров вещества растворяли в протонных растворителях для удаления подвижных атомов дейтерия из их молекул.

ВЭЖХ проводили на хроматографе Милихром А-02, колонка ProntoSIL-120-5-C18 AQ (2 × 75 мм, размер частиц 5 мкм). Температура колонки 35°C. Длина волны 210 нм. Элюент А – 0.1% уксусная кислота, элюент Б – метанол. Скорость подачи элюента 0.2 мл/мин.

Масс-спектрометрические данные получали на приборе LCQ Advantage MAX (Термоэлектрон, США), с ионизацией электрораспылением, прямым вводом раствора образца с концентрацией 10 мкг/мл

в метаноле и дальнейшей фрагментацией молекулярного пика в анализаторе методом ионных соударений при 35 эВ.

Приготовление реакционной смеси [9]. Раствор 20 мг ППГ или СПГ в 0.2 мл метанола наносили на 400 мг Al_2O_3 . Колбу помещали на роторный испаритель и упаривали метанол при вращении и пониженном давлении при 30°C. Затем смесь лиофилизировали. Сухой остаток механически растирали с 100 мг 5% Pd/Al_2O_3 и вновь лиофилизировали. Порцию смеси помещали в стеклянную ампулу и проводили эксперименты.

Варианты проведения экспериментов (табл. 1, 2). Смесь (5% $Pd/Al_2O_3-Al_2O_3$ –вещество 5 : 20 : 1), содержащую 0.25 мг вещества, переносили в ампулу, добавляли 150 мкл дейтерированной воды, продували аргоном, затем ампулу запаивали. После реакции вещество смывали с катализатора водным метанолом ($MeOH-H_2O$ 1 : 1). Фильтраты упаривали, остаток растворяли в 0.25 мл метанола. Экстракт анализировали методами ВЭЖХ и масс-спектрометрии.

Ту же смесь помещали в ампулу, вакуумировали, заполняли газообразным дейтерием до давления 400 гПа и выдерживали 2 ч при комнатной температуре. Затем в ампулу добавляли 150 мкл дейтерированной воды, продували аргоном и запаивали. Выделение и анализ вещества проводили, как описано выше.

100 мкл раствора ППГ или СПГ в метаноле (2.5 мг/мл) вносили в ампулу, испаряли метанол под вакуумом, добавляли 150 мкл дейтерированной воды, ампулу продували аргоном и запаивали. Реакцию вели 10–60 мин. После реакции воду удаляли лиофилизацией, вещество растворяли в метаноле. Анализ вещества проводили, как описано выше. При этом оказалось, что реакцию изотопного обмена в случае ППГ оптимально проводить при 150°C, а в случае СПГ при 190°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Есть данные, что при выдерживании катализатора в атмосфере газообразного дейтерия или трития на поверхности носителя образуются катионы изотопа водорода, которые при взаимодействии с молекулами воды генерируют кислотные центры.

Таблица 1. Изотопный обмен дейтериевой воды с ППГ при 150°C (15 мин)

Параметры реакции	D ₂ O	Катализатор	
		5% Pd/Al ₂ O ₃ ^a	5% Pd/Al ₂ O ₃ ^b
ΣD	4.39	4.53	6.78
Выход	89	96	63

^aБез предварительной обработки D₂ смеси 5% Pd/Al₂O₃–Al₂O₃–ППГ (5 : 20 : 1).

^bПредварительная обработка D₂ (2 ч, давление 400 гПа) 5% Pd/Al₂O₃–Al₂O₃–ППГ.

Возможность такого процесса подтверждена квантово-химическими расчетами [17].

Сила таких кислотных центров (кислот Бренстеда) на поверхности носителя (в данном случае Al₂O₃) может быть решающим фактором, определяющим эффективность взаимодействия молекул соединения с катионами изотопов водорода. Образование положительно заряженных кластеров [Al³⁺O²⁻]⁺ или [Al³⁺(OH)₂]⁺ смоделировано вычислительными методами [18–20]. При этом оказалось, что реакция изотопного обмена с активированным на кислотных центрах Бренстеда водородом имеет низкий активационный барьер, поэтому ее протекание наиболее вероятно.

Таким образом, есть сведения, показывающие, что кислотные центры, содержащие активированные изотопы водорода, должны инициировать дополнительное включение метки в препарат при изотопном обмене с дейтериевой или тритиевой водой.

Изотопный обмен между смесью 5% Pd/Al₂O₃–Al₂O₃–ППГ (5 : 20 : 1) и дейтериевой водой проводили и без активации катализатора газообразным дейтерием, и при использовании комбинации твердофазного и жидкофазного методов нагреванием с дейтериевой водой смеси 5% Pd/Al₂O₃–Al₂O₃–ППГ после выдерживания ее в атмосфере газообразного дейтерия (табл. 1) [21]. Для оценки преимущества при использовании новой методики в ППГ метку вводили изотопным обменом ППГ с дейтериевой водой без катализатора. Как видно из табл. 1, изотопный обмен между ППГ и D₂O при использовании не активированного катализатора практически не отличается от результата без использования катализатора. В то же время предварительно активированная газообразным дейтерием смесь 5% Pd/Al₂O₃–Al₂O₃–ППГ значитель-

Таблица 2. Зависимость изотопного обмена между СПГ и дейтериевой водой и выхода [D]СПГ от времени проведения реакции при 190°C

Параметры реакции	Время, мин						
	10 ^a	10 ^b	10 ^b	20	30	45	60
ΣD	1.72	2.17	6.21	6.74	7.33	7.39	7.48
Выход	65	73	64	51	46	35	25

^aИзотопный обмен между СПГ и дейтериевой водой без катализатора.

^bНе активированная смесь 5% Pd/Al₂O₃–Al₂O₃–СПГ.

^cРеакция с активированной смесью 5% Pd/Al₂O₃–Al₂O₃–СПГ.

но повышала эффективность изотопного обмена. При этом установлено, что в атмосфере дейтерия при комнатной температуре включения дейтерия в ППГ не происходит.

Такой результат можно объяснить следующим образом. Во всех трех методиках эксперимента ППГ, хорошо растворимый в воде, переходит в дейтериевую воду. Следовательно, катализатор после добавления дейтериевой воды оказывается отделенным от ППГ и дальнейшего участия в процессе включения дейтерия не принимает. Вследствие этого включение дейтерия за счет изотопного обмена при использовании не активированного катализатора не отличается от включения дейтерия при изотопном обмене между дейтериевой водой и ППГ. Такой же результат можно было бы ожидать и в случае, если кислотные центры, возникающие при предварительном выдерживании 5% Pd/Al₂O₃–Al₂O₃–ППГ в атмосфере дейтерия, образовывались только на поверхности катализатора. Но эксперимент показал, что включение дейтерия значительно увеличивается. Очевидно, это можно объяснить, только если кислотные центры, возникающие при предварительном выдерживании 5% Pd/Al₂O₃–Al₂O₃–ППГ в атмосфере дейтерия, образовывались и в пуле ППГ.

Другими словами, при растворении ППГ в D₂O вещество переходит в раствор и сольватированные на молекулах ППГ активированные частицы дейтерия взаимодействуют с дейтериевой водой, активируя изотопный обмен.

Это явление служит еще одним доказательством того, что эффективность включения дейтерия или трития часто больше зависит от способности вещества, нанесенного на поверхность катализатора, сольватировать активированные частицы изотопа

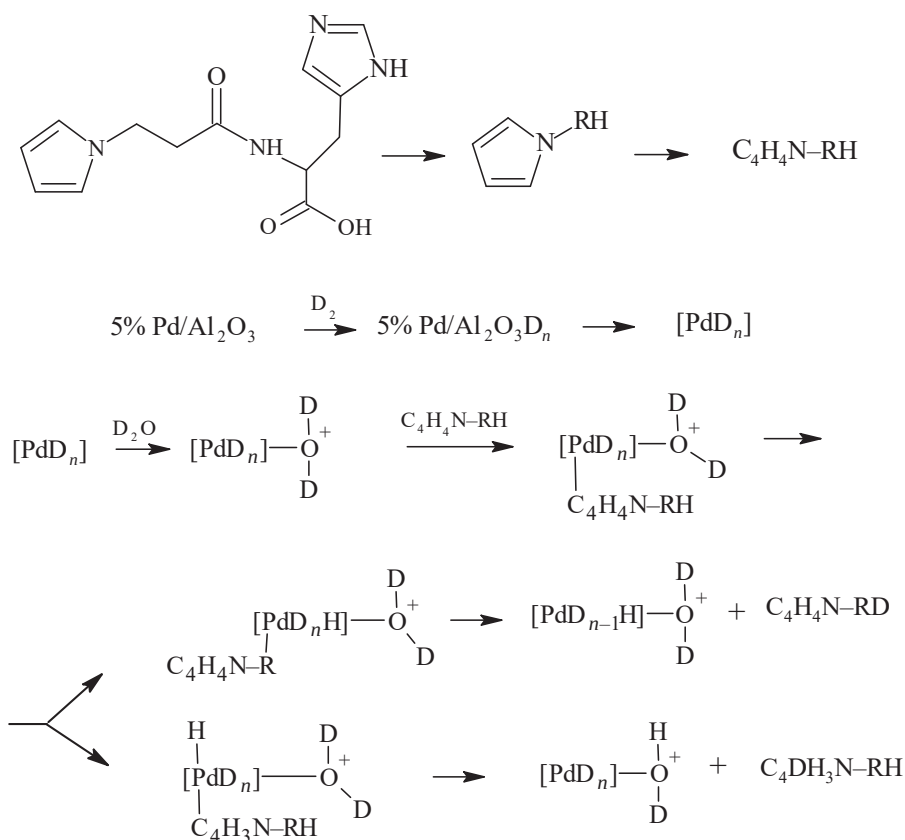


Схема 1. Включение дейтерия изотопным обменом с дейтериевой водой при наличии кислотных центров на катализаторе [21].

водорода, чем от свойств катализатора и интенсивности спилловера водорода.

Имеется целый ряд публикаций, где приводятся варианты изотопного обмена с дейтериевой водой на гетерогенных катализаторах (схема 1) [22, 23]. Но эта схема работает, когда происходит контакт между катализатором и молекулами вещества, как правило, при перемешивании. Поэтому процесс, позволяющий объяснить повышение изотопного обмена при использовании 5% Pd/Al₂O₃–Al₂O₃–ППГ, предварительно активированного газообразным дейтерием, можно представить в виде схемы 2. Согласно этой схеме, дейтерий поступает в ППГ не только из дейтериевой воды, но и за счет активированных частиц дейтерия, сольватированных молекулами ППГ.

Аналогичные исследования проведены с использованием СПГ. Изотопный обмен с дейтериевой водой при 190°C оказался оптимальным для получения [D]СПГ по методике с предварительной

обработкой 5% Pd/Al₂O₃–Al₂O₃–СПГ газообразным дейтерием. Так, при использовании дейтериевой воды и неактивированного катализатора при 190°C включается 2–2.3 атома дейтерия и выход составляет 70–75% (табл. 2). Когда же реакцию вели с дейтериевой водой при 190°C с предварительным выдерживанием 5% Pd/Al₂O₃–Al₂O₃–СПГ (5 : 20 : 1) в атмосфере D₂, эффективность изотопного обмена заметно росла, и в молекулу СПГ в среднем включалось 6–7 атомов дейтерия (табл. 2).

Многочисленные исследования, посвященные спилловеру водорода, показали, что на поверхности катализатора образуются кластеры из активированных частиц изотопов водорода (H⁺, H[•], e⁻) [9, 24–28]. Естественно, сольватированные в пуле вещества активированные частицы изотопов водорода будут не только способствовать включению дополнительного количества метки, но и осуществлять деградацию вещества за счет радикальных реакций. В

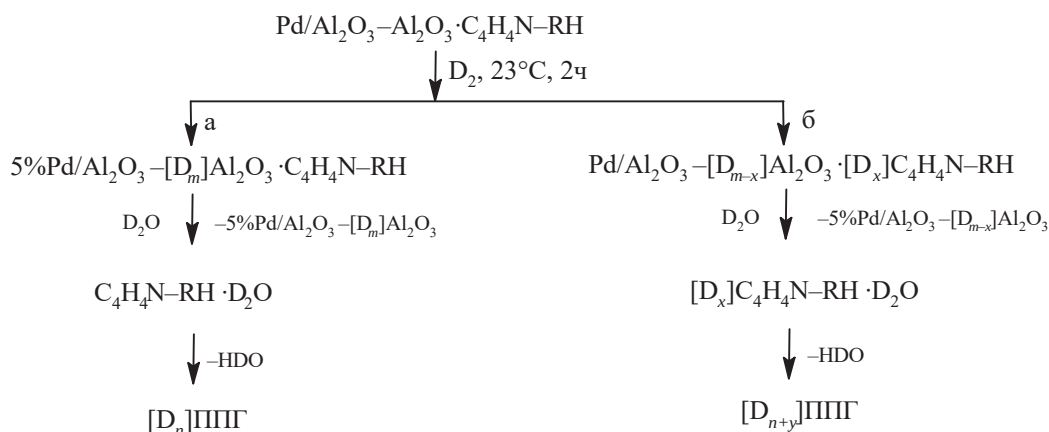


Схема 2. Включение дейтерия в ППГ ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N--RH}$) изотопным обменом с дейтериевой водой (m, n, x, y – количество атомов дейтерия): а – без образования кислотных центров в пуле вещества; б – с образованием кислотных центров в пуле вещества..

связи с этим необходимо оптимизировать не только температуру, но и время реакции (табл. 2).

Из таблицы 2 следует, что в данном случае при 190°C реакцию целесообразно проводить не более 30 мин.

Таким образом, за счет новой методики удалось ввести значительно больше атомов дейтерия в данные соединения. То есть найдено еще одно подтверждение того, что, если активированные частицы изотопов водорода могут эффективно сольватироваться в пуле вещества, то это повышает вероятность получения препаратов с высоким содержанием дейтерия или трития.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. deKeczer S.A., Lane T.S., Voronin T., Masjedizadeh M.R. // J. Label. Compd. Radiopharm. 2005. Vol. 48, N 14. P. 1013–1023. <https://doi.org/10.1002/jlcr.1014>
2. Scheigetz J., Berthelette C., Li C., Zamboni R.J. // J. Label. Compd. Radiopharm. 2004. Vol. 47, N 12. P. 881–889. <https://doi.org/10.1002/jlcr.880>
3. Kolbe A., Schneider B., Voigt B., Adam G. // J. Label. Compd. Radiopharm. 1998. Vol. 41, N 2. P. 131–137. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1344\(199802\)41:2<131::AID-JLCR59>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1344(199802)41:2<131::AID-JLCR59>3.0.CO;2-F)
4. Pfeifer V. Tritium and Deuterium Labelling of Bioactive Molecules Catalyzed by Metallic Nanoparticles. Catalysis. Univ. Paris-Saclay, 2019. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02463841>
5. Evchenko S.V., Kamounah F.S., Schaumburg K. // J. Label. Compd. Radiopharm. 2005. Vol. 48, N 3. P. 209–218. <https://doi.org/10.1002/jlcr.916>
6. Stack D.E., Eastman R. // J. Label. Compd. Radiopharm. 2016. Vol. 59, N 12. P. 500–505. <https://doi.org/10.1002/jlcr.3440>
7. Tanga M.J., Bupp J.E., Bradford W.W. // J. Label. Compd. Radiopharm. 2001. Vol. 44, N 6. P. 405–411. <https://doi.org/10.1002/jlcr.468>
8. Leppala E., Wahala K. // J. Label. Compd. Radiopharm. 2004. Vol. 47, N 1. P. 25–30. <https://doi.org/10.1002/jlcr.793>
9. Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Мясоедов Н.Ф. Меченные тритием липофильные соединения. М.: Наука, 2003. 246 с.
10. Федорова Т.Н., Стволинский С.Л., Мигулин В.А., Лопачев А.В., Хуторова А.В., Куликова О.И., Мухоморов О.А., Абаимов Д.А. Патент RU 2777391. 03.08.2022 // Б.И. 2022. № 22.
11. Kulikova O.I., Stvolinsky S.L., Migulin V.A., Andreeva L.A., Nagaev I.Yu., Lopacheva O.M., Kulichenkova K.N., Lopachev A.V., Trubitsina I.E., Fedorova T.N. // DARU J. Pharm. Sci. 2020. Vol. 28. P. 119–130. <https://doi.org/10.1007/s40199-019-00323-x>
12. Adams S.P., Tsang M., Wright J.M. // Cochrane Database Syst. Rev. 2015. N 3. <https://doi.org/10.1002/14651858.CD008226.pub3>

13. Bhardwaj V., Gumber D., Abbot V., Dhiman S., Sharma P. // RSC Adv. 2015. Vol. 5. N 20. P. 15233–15266.
<https://doi.org/10.1039/C4RA15710A>
14. Каратеев А.Е. // Современная ревматология. 2014. Т. 8. N 2. С. 83–89.
<https://doi.org/10.14412/1996-7012-2014-2-83-89>
15. Танаиан М.М., Федорова Т.Н., Стволинский С.Л., Андреева Л.А., Нагаев И.Ю., Мизулин В.А., Шабалина А.А., Трубицына И.Е., Лопачев А.В., Куликова О.И., Абаимов Д.А. Патент RU 2694061. 09.07.2019 // Б.И. 2019. № 19.
16. Стволинский С.Л., Федорова Т.Н., Хуторова А.В., Лопачев А.В., Тимошина Ю.А., Куликова О.И., Танаиан М.М. Патент RU 2780112. 19.09.2022 // Б.И. 2022. № 26.
17. Борисов Ю.А., Золотарев Ю.А. // ЖФХ. 2002. Т. 76, № 4. С. 727–731
18. Bhering D.L., Ramirez-Solis A., Mota C.J.A. // J. Phys. Chem. B. 2003. Vol. 107, N 18. P. 4342–4347.
<https://doi.org/10.1021/jp022331z>
19. Kresse G., Furthmüller J. // Comput. Mater. Sci. 1996. Vol. 6, N 1. P. 15–50.
[https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
20. Zheng A., Li Sh., Liu Sh.-B., Deng F. // Acc. Chem. Res. 2016. Vol. 49, N 4. P. 655–663.
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00007>
21. Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Федорова Т.Н., Мясоедов Н.Ф. // Докл. АН. Науки о жизни. 2023. Т. 508. С. 23–29.
<https://doi.org/10.31857/S2686738922700020>
22. Kopf S., Bourriquen F., Li W., Neumann H., Junge K., Beller M. // Chem. Rev. 2022. Vol. 122, N 6. P. 6634–6718.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00795>
23. Esaki H., Ito N., Sakai Sh., Maegawa T., Monguchi Y., Sajiki H. // Tetrahedron. 2006. Vol. 62, N 47. P. 10954–10961.
<https://doi.org/10.1016/j.tet.2006.08.088>
24. Chiesa M., Giamello E., Murphy D.M., Pacchioni G., Paganini M.C., Soave R., Sojka Z. // J. Phys. Chem. B. 2001. Vol. 105, N 2. P. 497–505.
<https://doi.org/10.1021/jp002794+>
25. Chiesa M., Giamello E., Paganini M.C. // J. Chem. Phys. 2002. Vol. 116, N 10. P. 4266–4274.
<https://doi.org/10.1063/1.1447907>
26. Chiesa M., Paganini M.C., Spoto G., Giamello E., Di Valentin C., Del Vitto A., Pacchioni G. // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109, N 15. P. 7314–7322.
<https://doi.org/10.1021/jp044783c>
27. Chiesa M., Paganini M.C., Giamello E., Murphy D.M., Di Valentin C., Pacchioni G. // Acc. Chem. Res. 2006. Vol. 39, N 11. P. 861–867.
<https://doi.org/10.1021/ar068144r>
28. Ricci D., Pacchioni G., Sushko P.V., Shluger A.L. // Surf. Sci. 2003. Vol. 542, N 3. P. 293–306.
[https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(03\)01000-8](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(03)01000-8)

Development of a New Method for Activation of Isotope Exchange

V. P. Shevchenko, I. Yu. Nagaev*, K. V. Shevchenko, N. F. Myasoedov

*Institute of Molecular Genetics of National Research Centre «Kurchatov Institute»
(NRC «Kurchatov Institute» – IMG), Moscow, 123182 Russia
e-mail: nagaev@img.ras.ru*

Received January 10, 2023; revised April 18, 2023; accepted April 19, 2023

The influence of various factors on the efficiency of introducing deuterium into 3-(N-pyrrolyl)-propanoyl-L-histidine and 3-(N-salicyl)-propanoyl-L-histidine has been studied. Heavy water was used as a source of deuterium. It is shown that the content of deuterium atoms in the substance can be increased by pretreating the reaction mixture with deuterium gas. The new approach opens up additional possibilities both for obtaining highly purified preparations by introducing hydrogen isotopes into organic compounds, and theoretically for a deeper understanding of the participation in this process of activated deuterium or tritium particles solvated on the carrier and in the pool of the substance.

Keywords: deuterium, synthesis, labeled compounds, activation of isotope exchange.

ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БЕНЗИНА С ДОБАВКОЙ БЕНЗОЛА

© 2023 г. Л. Ю. Джаббарова*, И. И. Мустафаев, А. С. Мирзаева, Н. А. Ибадов

*Институт радиационных проблем Национальной академии наук Азербайджана,
AZ1143, Баку, ул. Ф. Агаева, д. 9*

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

Поступила в редакцию 19.12.2022, после доработки 09.02.2022, принята к публикации 10.02.2022

Изучено влияние облучения на бензин АИ-92 с добавлением бензола. Кинетику процессов изучали при температуре $T = 20^\circ\text{C}$, мощности дозы $P = 0.072$ Гр/с в интервалах поглощенных доз (D) 27–78 кГр. Представлены результаты газохромато-масс-спектрометрического (ГХ/МС) анализа, ИК-спектроскопических исследований, определения плотности, вязкости образцов до и после облучения при различных поглощенных дозах. Оценка физико-химических показателей γ -облученного бензина с добавками бензола 1, 2, 4, 6% показывает, что γ -излучение негативно влияет на эксплуатационные свойства (вязкость и плотность) бензина АИ-92. Оптимальной концентрацией бензола в бензине является 6%, при которой вязкость и плотность уменьшаются с увеличением поглощенной дозы. Кинетика постполимеризационных процессов в течение 8 месяцев после окончания облучения показывает, что скорость процесса и его доля в общей полимеризации зависят от времени облучения, плотности исходной смеси и дозы.

Ключевые слова: бензин, радиолиз, ИК спектр, газохромато-масс-спектрометрия (ГХ/МС).

DOI: 10.31857/S003383112304007X, **EDN:** IMIEKQ

ВВЕДЕНИЕ

Современные топлива должны удовлетворять ряду требований, обеспечивающих экономичную и надежную работу двигателя и требованиям эксплуатации – иметь хорошую испаряемость, позволяющую получить однородную топливо-воздушную смесь оптимального состава при любых температурах, иметь групповой углеводородный состав, обеспечивающий устойчивый бездетонационный процесс сгорания на всех режимах работы двигателя, даже в условиях радиационного излучения. К настоящему времени опубликовано большое количество работ, посвященных изучению действия ионизирующих излучений на бензины, дизельное топливо, различные смеси углеводородов [1–8], минеральные и синтетические масла и смазки [9–19], что позволило установить общие закономерности радиолиза органических материалов. Основная часть эффектов, происходящих в органических соединениях, при облучении гамма-квантами с энергией 1.25 МэВ обусловлена комптоновским рассея-

нием [20]. При этом эффекте гамма-квант взаимодействует с электронами вещества и передает ему часть своей энергии, вызывая химические превращения в веществе. Первичные радиационно-химические процессы, протекающие при прохождении ионизирующего излучения через топливо за первые 10^{-14} с, приводят к образованию ионов и возбужденных молекул, которые способствуют диссоциации и разрыву химических связей с образованием свободных радикалов. Одновременно происходит структурирование органических соединений и их разложение. Способность компонентов топлива сохранять свой химический состав в условиях эксплуатации при изменении температуры, радиационном воздействии имеет важное практическое значение. Выяснение влияния радиации на общий состав топлива, связи между требованиями к составу топлива и его радиационной стойкостью является важнейшей задачей исследований. В этих условиях димеры и полимеры как продукты рекомбинации радикалов и ионов образуются одновременно с осколочными низкомолекулярными соединениями в топливах. В

присутствии кислорода эти процессы усиливаются и приобретают окислительный характер. Наличие в топливе неограниченного количества углеводов, а также таких слабокислых соединений, как меркаптаны, определяет химическая стабильность топлива при длительном хранении. При хранении таких топлив в них образуются смолистые осадки. Значительно увеличивает скорость образования смол в топливах солнечный свет и излучение. При выборе горюче-смазочных материалов для использования в условиях облучения возникают вопросы: обладают ли обычные материалы достаточной радиационной стойкостью, можно ли повысить их стабильность за счет незначительного изменения состава введением специальных добавок – в незначительном количестве ароматических соединений, повышающих стойкость пластиков, резин, смазок, топлив к действию ионизирующих излучений. Наиболее распространенные антирады – это ароматические соединения: бензол, нафталин, антрацен, фенантрен, пирен, фенилендиамина, фенилнафтиламины, фенолы, тиофенолы, дифенилсульфид, дифениленсульфид; бензохиноны, нафтохиноны, фенилхинонимины и др. Содержание ароматических антирадов в материале составляет обычно 0.1–10 мас%. Отмечено, что в смеси с углеводородами такого строения антирады защищают последние от действия радиации. Все это привлекло особое внимание к изучению радиолита ароматических углеводородов (бензола) в составе бензина. Поскольку ароматические углеводороды стабильны при сравнительно высокой температуре и достаточно устойчивы к радиолиту, они были подробно изучены с целью определения возможности их использования в качестве антирадов в условиях действия излучения. Цель представленной работы – изучение изменения физико-химических и эксплуатационных свойств бензина с незначительным добавлением бензола под действием ионизирующего излучения ^{60}Co .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование проводилось с использованием бензина с добавлением разного процентного содержания бензола. Образцы топлива по 2.5 мл, помещенные в ампулы из молибдена и запаенные в вакууме, облучали при комнатной температуре на гамма-источнике ^{60}Co типа МРХ g-30. Кинетику процессов изучали при температуре $T = 20^\circ\text{C}$, мощ-

ности дозы $P = 0.072$ Гр/с, величине поглощенной дозы $D = 27\text{--}78$ кГр, концентрации бензола 1, 2, 4 и 6%. Вязкость определяли на вискозиметрах типа ВПЖ-2 по ГОСТам 33-66 и 10028-81, плотность измеряли пикнометром по ГОСТу 3900-85. ИК спектры поглощения образцов в виде пленки толщиной $d = 1$ мкм регистрировали на спектрометре Varian 640-IR (Varian) в диапазоне частот $4000\text{--}400$ cm^{-1} . Отнесение полос полученных спектров проводили, как описано в работе [21]. Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на ГХ/МС (Agilent, США). Дозиметрию проводили двумя независимыми методами: этиленовым дозиметром и комбинацией цилиндра Фарадея с калориметром. Мощность дозы γ -излучения определяли этиленовым и ферросульфатным дозиметрами, результаты которых согласуются в пределах 12–15%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наличием непредельных углеводородов в топливе, а также таких легкоокисляющихся соединений, как меркаптаны, определяется химическая стабильность топлив. Ненасыщенные углеводороды во многих случаях также являются высокооктановыми компонентами бензина. В результате радиолита образуются ионы, электроны, возбужденные молекулы. Взаимодействие этих частиц приводит к образованию радикалов, которые в результате рекомбинации по цепному механизму образуют продукты радиолита. Радиолит инициирует последствие, что приводит к изменению состава топлива. На рис. 1, а, б показано влияние гамма-излучения на вязкость и плотность бензина АИ-92 при различных временах облучения. Плотность исходного бензина 725 kg/m^3 .

Под влиянием облучения непредельные углеводороды, находящиеся в составе топлива, быстро окисляются и полимеризуются. Концентрация олефиновых углеводородов возрастает в два раза и может привести к образованию смол и отложений во впускной системе двигателя. При хранении таких топлив значительно увеличивается содержание в них фактических смол и образуется осадок. Более того, их испарение в атмосферу как химически активных веществ способствует образованию озона, а их продукты горения образуют токсичные диены. Структурирование физически проявляется в жидко-

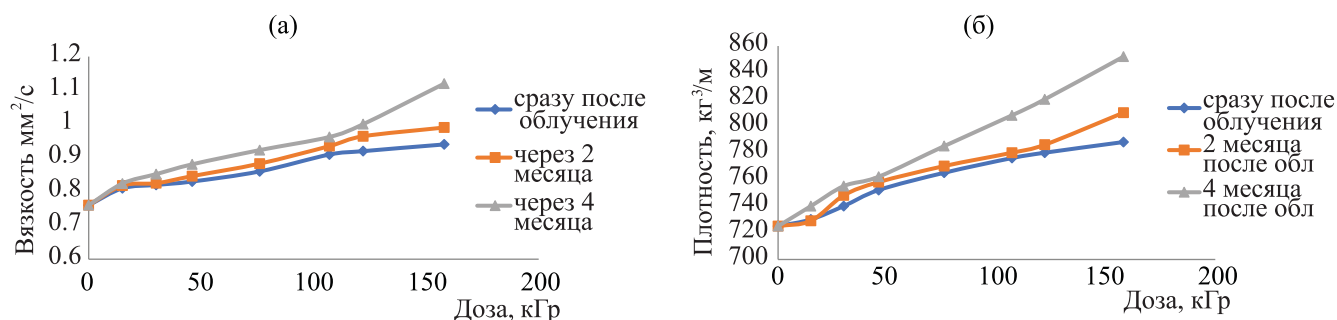


Рис. 1. Влияние гамма-излучения на вязкость (а) и плотность (б) бензина АИ-92 при различных временах облучения.

стях в изменении вязкости и плотности. Вязкость изменяется тем сильнее, чем больше поглощенная доза излучения. Превращения, вызываемые излучениями, происходят с различной степенью интенсивности в зависимости от химического строения и состава облучаемого вещества. Увеличение вязкости может снизить скорость расхода горючего, приводя к недостаточной подаче топлива. Слишком большая вязкость повышает выделение дыма в процессе сгорания топлива и увеличивает потребление топлива, что снижает экономичность двигателя. В результате нарушается процесс горения, возрастает количество продуктов неполного сгорания топлива, увеличиваются отложения нагара на деталях. Плотность косвенно характеризует химические свойства топлива, фракционный состав и испаряемость. Изменение плотности топлива влияет на характеристики выхлопных газов. Влияние гамма-излучения на плотность бензино-бензольной смеси при различных концентрациях сразу после гамма-облучения и через 8 месяцев после гамма-облучения показаны на рис. 2, а, б.

Влияние гамма-излучения на вязкость бензино-бензольной смеси при различных концентрациях сразу после облучения и через 8 месяцев после облучения показано на рис. 3, а, б.

Из графиков видно, что при концентрации бензола в бензине 6% радиационная стойкость увеличивается. Это следует из анализа данных графиков.

В табл. 1 представлены результаты хроматографического анализа состава смеси бензин–бензол при концентрации бензола 6%: исходной смеси и через 2 и 8 месяцев после облучения.

На рис. 5 представлены результаты ИК-спектроскопических исследований образцов 2/98% бензол/бензин до и после гамма-излучения.

В ИК спектре исходной смеси 2/98% бензол/бензин наблюдаются полосы внеплоскостных деформационных колебаний группы С–Н при 1000–650 см⁻¹, деформационных колебаний групп СН₂, СН₃ в алканах при 1380–1370 и 1465–1440 см⁻¹, валентных колебаний ароматических углеводородов (средней интенсивности) при 1575–1625 см⁻¹, валентных колебаний связей С–Н в метиленовых группах при 2975–2950 см⁻¹ и валентных колебаний гидроксильных групп при 3300–2500 см⁻¹.

В ИК спектре сразу после облучения смеси 2/98% бензол/бензин в течение 360 ч (97 кГр) поглощения при 1465–1440 см⁻¹ уменьшается. Полосы валентных колебаний аренов средней интенсивности при 1575–1625 см⁻¹ несколько усиливаются. Полосы валентных колебаний связей С–Н в группах СН₃ и

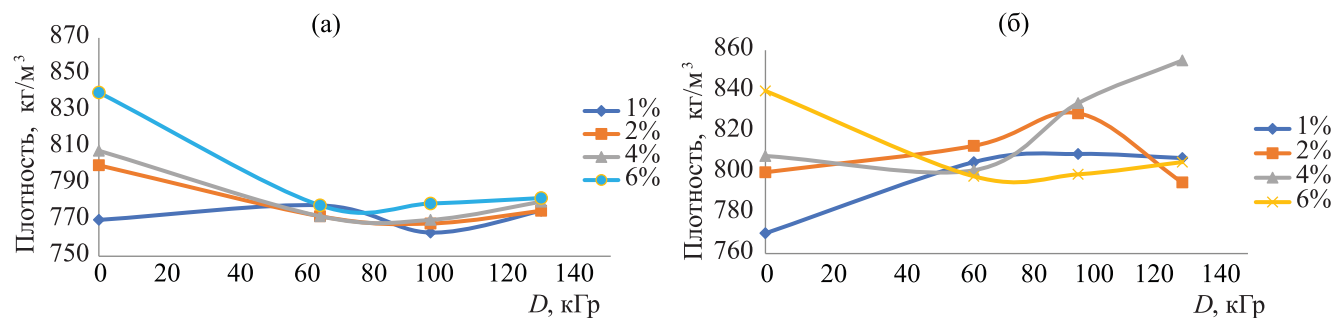


Рис. 2. Влияние гамма-излучения на плотность бензино-бензольной смеси при различных концентрациях сразу после облучения (а) и через 8 месяцев после облучения (б).

Таблица 1. Результаты хроматографического анализа состава смеси бензин–бензол при концентрации бензола 6%

Компоненты	Исходная смесь			2 месяца после облучения			8 месяцев после облучения.		
	мкг/л	г/л	%	мкг/л	г/л	%	мкг/л	г/л	%
1,1-Дихлорэтен	419	0.000	0.00	1805	0.002	0.000	54	0.000	0.000
<i>транс</i> -1,2-Дихлорэтен	3341	0.003	0.00	5102	0.005	0.001	470	0.000	0.000
Метил- <i>трет</i> -бутиловый эфир	23485	0.023	0.00	2990	0.003	0.000	672	0.001	0.000
<i>n</i> -Гексан	6254213	6.254	0.63	4486305	4.486	0.449	3 780 090	3.780	0.378
1,1-Дихлорэтан	14816	0.015	0.00	21098	0.021	0.002	4 932	0.005	0.000
<i>цис</i> -1,2-Дихлорэтен	2515	0.003	0.00	2947	0.003	0.000	241 543	0.242	0.024
2,2-Дихлорпропан	0	0.000	0.00	504	0.001	0.000	49 121	0.049	0.005
Бромхлорметан	0	0.000	0.00	144	0.000	0.000	0	0.000	0.000
Хлороформ	349378	0.349	0.03	362972	0.363	0.036	365 874	0.366	0.037
1,1,1-Трихлорэтан	18295	0.018	0.00	20328	0.020	0.002	784	0.001	0.000
1,1-Дихлорпропен	11754	0.012	0.00	5491	0.005	0.001	0	0.000	0.000
Четыреххлористый углерод	138	0.000	0.00	128	0.000	0.000	835	0.001	0.000
Бензол	39349877	39.350	3.93	47726654	47.727	4.773	31651326	31.651	3.165
<i>n</i> -Гептан	11652816	11.653	1.17	9189571	9.190	0.919	8999222	8.999	0.900
Трихлорэтен	8	0.000	0.00	34	0.000	0.000	9	0.000	0.000
1,2-Дихлорпропан	8802	0.009	0.00	6669	0.007	0.001	53676	0.054	0.005
Дибромметан	1126	0.001	0.00	1180	0.001	0.000	201	0.000	0.000
Бромдихлорметан	2117687	2.118	0.21	1844062	1.844	0.184	3593611	3.594	0.359
<i>цис</i> -1,3-Дихлорпропен	2097	0.002	0.00	0	0.000	0.000	2643	0.003	0.000
Толуол	36751118	36.751	3.68	32513863	32.514	3.251	39057917	39.058	3.906
<i>n</i> -Октан	5920501	5.921	0.59	4655858	4.656	0.466	4816907	4.817	0.482
<i>транс</i> -1,3-Дихлорпропен	0	0.000	0.00	0	0.000	0.000	1 439	0.001	0.000
1,1,2-Трихлорэтан	4223687	4.224	0.42	3726929	3.727	0.373	4885611	4.886	0.489
Тетрахлорэтен	65	0.000	0.00	98	0.000	0.000	18923	0.019	0.002
1,3-Дихлорпропан	201	0.000	0.00	162	0.000	0.000	2	0.000	0.000
Дибромхлорметан	3721	0.004	0.00	2842	0.003	0.000	290	0.000	0.000
1,2-Дибромэтан	6257	0.006	0.00	6094	0.006	0.001	9823	0.010	0.001
Хлорбензол	0	0.000	0.00	0	0.000	0.000	0	0.000	0.000
1,1,1,2-Тетрахлорэтан	36	0.000	0.00	52	0.000	0.000	28	0.000	0.000
Этилбензол	11108771	11.109	1.11	9240766	9.241	0.924	14352014	14.352	1.435
<i>m+n</i> -Ксилол	40033316	40.033	4.00	33402961	33.403	3.340	56040294	56.040	5.604
<i>n</i> -Нонан	2773995	2.774	0.28	2040759	2.041	0.204	2484915	2.485	0.248
<i>o</i> -Ксилол	18490651	18.491	1.85	15210809	15.211	1.521	26794272	26.794	2.679
Стирол	19721395	19.721	1.97	15995555	15.996	1.600	25570157	25.570	2.557
Бромоформ	4846	0.005	0.00	8111	0.008	0.001	297	0.000	0.000
Изопропилбензол	1210863	1.211	0.12	739263	0.739	0.074	1576454	1.576	0.158
1,1,2,2-Тетрахлорэтан	10638	0.011	0.00	10207	0.010	0.001	33484	0.033	0.003
Бромбензол	6849	0.007	0.00	0	0.000	0.000	0	0.000	0.000
1,2,3-Трихлорпропан	0	0.000	0.00	247	0.000	0.000	0	0.000	0.000
<i>n</i> -Пропилбензол	5374213	5.374	0.54	3703509	3.704	0.370	5452873	5.453	0.545
2-Хлортолуол	2103237	2.103	0.21	1577928	1.578	0.158	3026612	3.027	0.303
1,3,5-Триметилбензол	37322625	37.323	3.73	28447714	28.448	2.845	2233952	2.234	0.223
<i>n</i> -Декан	1697324	1.697	0.17	1273741	1.274	0.127	55814185	55.814	5.581
4-Хлортолуол	795244	0.795	0.08	542099	0.542	0.054	1581943	1.582	0.158
<i>трет</i> -Бутилбензол	3380084	3.380	0.34	2630586	2.631	0.263	40634	0.041	0.004

Таблица 1. (Продолжение)

Компоненты	Исходная смесь			2 месяца после облучения			8 месяцев после облучения		
	мкг/л	г/л	%	мкг/л	г/л	%	мкг/л	г/л	%
1,2,4-Триметилбензол	22862738	22.863	2.29	19111926	19.112	1.911	36237660	36.238	3.624
<i>втор</i> -Бутилбензол	125536	0.126	0.01	131088	0.131	0.013	0	0.000	0.000
1,3-Дихлорбензол	246	0.000	0.00	164	0.000	0.000	124	0.000	0.000
<i>n</i> -Изопропилтолуол	77591	0.078	0.01	79817	0.080	0.008	383208	0.383	0.038
1,4-Дихлорбензол	269	0.000	0.00	184	0.000	0.000	137	0.000	0.000
<i>n</i> -Бутилбензол	1628649	1.629	0.16	1100484	1.100	0.110	2045321	2.045	0.205
1,2-Дихлорбензол	1202	0.001	0.00	1126	0.001	0.000	173	0.000	0.000
<i>n</i> -Ундекан	976193	0.976	0.10	933029	0.933	0.093	1244885	1.245	0.124
1,2-Дибром-3-хлорпропан	3248	0.003	0.00	4598	0.005	0.000	237	0.000	0.000
<i>n</i> -Додекан	563999	0.564	0.06	586202	0.586	0.059	869430	0.869	0.087
1,2,4-Трихлорбензол	225	0.000	0.00	1169	0.001	0.000	3610	0.004	0.000
Гексахлорбутадиен	1768	0.002	0.00	908	0.001	0.000	3318	0.003	0.000
Нафталин	4090416	4.090	0.41	3096998	3.097	0.310	7071514	7.072	0.707
1,2,3-Трихлорбензол	1291	0.001	0.00	1936	0.002	0.000	3293	0.003	0.000
Группы компонентов									
Бензол	39349877	39.35	3.93	47726654	47.73	4.77	31651326	31.65	3.17
Толуол	36751118	36.75	3.68	32513863	32.51	3.25	39057917	39.06	3.91
Этилбензол	11108771	11.11	1.11	9240766	9.24	0.92	14352014	14.35	1.44
<i>m+n</i> -Ксилол	40033316	40.03	4.00	33402961	33.40	3.34	56040294	56.04	5.60
<i>o</i> -Ксилол	18490651	18.49	1.85	15210809	15.21	1.52	26794272	26.79	2.68
Всего ВТЕХ	145733733	145.73	14.57	138095053	138.10	13.81	167895822	167.90	16.79
Ароматические углеводороды C ₆ –C ₉	145733733	145.73	14.57	138095053	138.10	13.81	167895822	167.90	16.79
<i>n</i> -Гексан	6254213	6.25	0.63	4486305	4.49	0.45	3780090	3.78	0.38
<i>n</i> -Гептан	11652816	11.65	1.17	9189571	9.19	0.92	8999222	9.00	0.90
<i>n</i> -Октан	5920501	5.92	0.59	4655858	4.66	0.47	4816907	4.82	0.48
<i>n</i> -Nonane	2773995	2.77	0.28	2040759	2.04	0.20	2484915	2.48	0.25
Алифатические углеводороды C ₆ –C ₉	26601524	26.60	2.66	20372493	20.37	2.04	20081134	20.08	2.01
Всего GRO (C ₆ –C ₁₀)	269850176	269.85	26.99	234781216	234.78	23.48	324403586	324.40	32.44
Галогенированные VOCs	9693406	9.69	0.97	8157319	8.16	0.82	13883099	13.88	1.39
Хлорбензолы	3233	0.00	0.00	4579	0.00	0.00	7338	0.01	0.00

CH₂ в алканах при 2940–2915, 2880–2650 см^{–1} немного уменьшаются. Возникают полосы поглощения свободных групп О–Н при 3670–3580 см^{–1}.

В ИК спектре смеси 2/98% бензол/бензин, облученной 360 ч, через 1 месяц после облучения полосы поглощения связей CH₃ и CH₂ в алканах при 1470–1435 и 2940–2915 см^{–1} снижаются. Небольшое усиление валентных колебаний ароматических углеводородов средней интенсивности наблюдается в диапазоне 1575–1625 см^{–1}. В области 3300–2500 см^{–1} наблюдается небольшое усиление колебаний гидроксильной группы.

В ИК спектре смеси 2/98% бензол/бензин, облученной 360 ч, через 2 месяца после облучения наблюдается увеличение в 1.5 раза интенсивности поглощения при 1380–1370 см^{–1}. Также возрастает поглощение, обусловленное деформационными колебаниями С–Н в алканах при 1465–1440 см^{–1}, валентными колебаниями ароматических углеводородов при 1575–1625 см^{–1} и алканов при 2880–2650 см^{–1}. В области 2940–2915 см^{–1} наблюдается двукратное увеличение полос валентных колебаний связей С–Н в группах CH₃ и CH₂ в алканах.

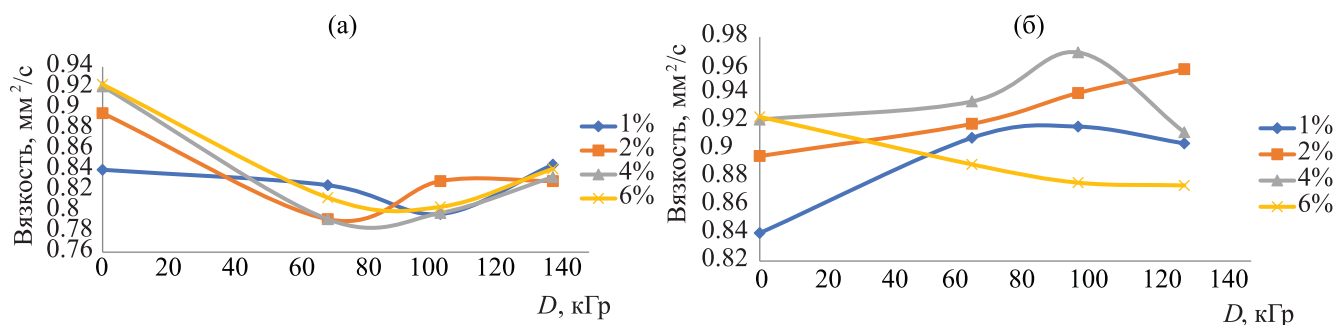


Рис. 3. Влияние гамма-излучения на вязкость бензино-бензольной смеси при различных концентрациях сразу после облучения (а) и через 8 месяцев после облучения (б).

В ИК спектре смеси 2/98% бензол/бензин, облученной 360 ч, через 4 месяца наблюдаются полосы поглощения при 720–740 и 1225–950 см^{-1} , а также полосы средней интенсивности при 1380–1370, 1465–1440 и 1575–1625 см^{-1} . Полоса поглощения гидроксильных групп при 3300–2500 см^{-1} немного усиливается.

В ИК спектре смеси 2/98% бензол/бензин, облученной 360 ч, через 8 месяцев после облучения поглощение при 1465–1440 см^{-1} уменьшается в 2 раза. Наблюдаются характеристические полосы слабо замещенных бензольных колец при 2000–1600 см^{-1} . В диапазоне длины волн 2975–2950 см^{-1} наблюдается небольшое снижение валентных колебаний связей С–Н в метиленовых группах.

Радиационно-химические процессы – реакции замещения, диссоциации, присоединения радикалов к ненасыщенной молекуле, изомеризации радикала, протекающие в органических соединениях под воздействием гамма-излучения, приводят к разложению, полимеризации, деструкции, окислению и восстановлению или комбинации этих процессов. Эффект воздействия излучения на углеводороды зависит от их химического строения, состава смеси и в значительной мере от примесей других веществ. Под действием ионизирующего излучения происходит разрушение молекул бензина, образуются ионы, электроны и возбужденные молекулы. Взаимодействие этих частиц приводит к образованию радикалов, которые в результате рекомбинации по цепному механизму образуют продукты радиолитического разложения [22]. Совокупность процессов, происходящих под действием радиационного излучения, способствует изменению физико-химических и эксплуатационных свойств топлив. На протекание радиационно-химических процессов и на выход продуктов радиолитического разложения существенное влияние оказывают физи-

ческое состояние облучаемого вещества, а также линейная передача энергии, присутствие различных добавок, температура и мощность дозы облучения. В результате радиолитического разложения при температуре окружающего воздуха ухудшаются эксплуатационные свойства нефтяных топлив и масел. При повышенных температурах негативное влияние облучения при контакте с кислородом воздуха выражено сильнее, чем в его отсутствие. Количество разложившегося углеводорода увеличивается с увеличением интенсивности облучения и суммарной дозы облучения. При хранении таких топлив в них увеличивается содержание смол и образуется осадок. Путем изменения углеводородного состава нефтепродуктов за счет изменения состава или введения присадок (антирадов) можно подобрать состав топлива, который будет лучше противостоять радиоактивному воздействию. Ароматические углеводороды характеризуются высокой радиационной стойкостью. Это связано с тем, что энергия возбуждения, возникающая в определенном фрагменте молекулы, из-за наличия сопряженной системы π -связей делокализуется по ароматическому кольцу. В результате разрыв кольца становится маловероятным. Основным каналом распада возбужденной ароматической молекулы является разрыв связи С–Н с образованием фенильных радикалов: $\text{C}_6\text{H}_6^* \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}$. Образующиеся атомы Н быстро захватываются окружающими молекулами, давая циклогексадиенильные радикалы: $\text{H} + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_7$. Фенильные радикалы могут вступать в аналогичную реакцию с образованием фенилциклогексадиенильных радикалов. Последующие реакции рекомбинации и диспропорционирования радикалов приводят к образованию изомерных циклогексадиенов и полимерных продуктов. При радиолитическом разложении аренов в незначительных количествах в бимолекулярных реакциях образу-

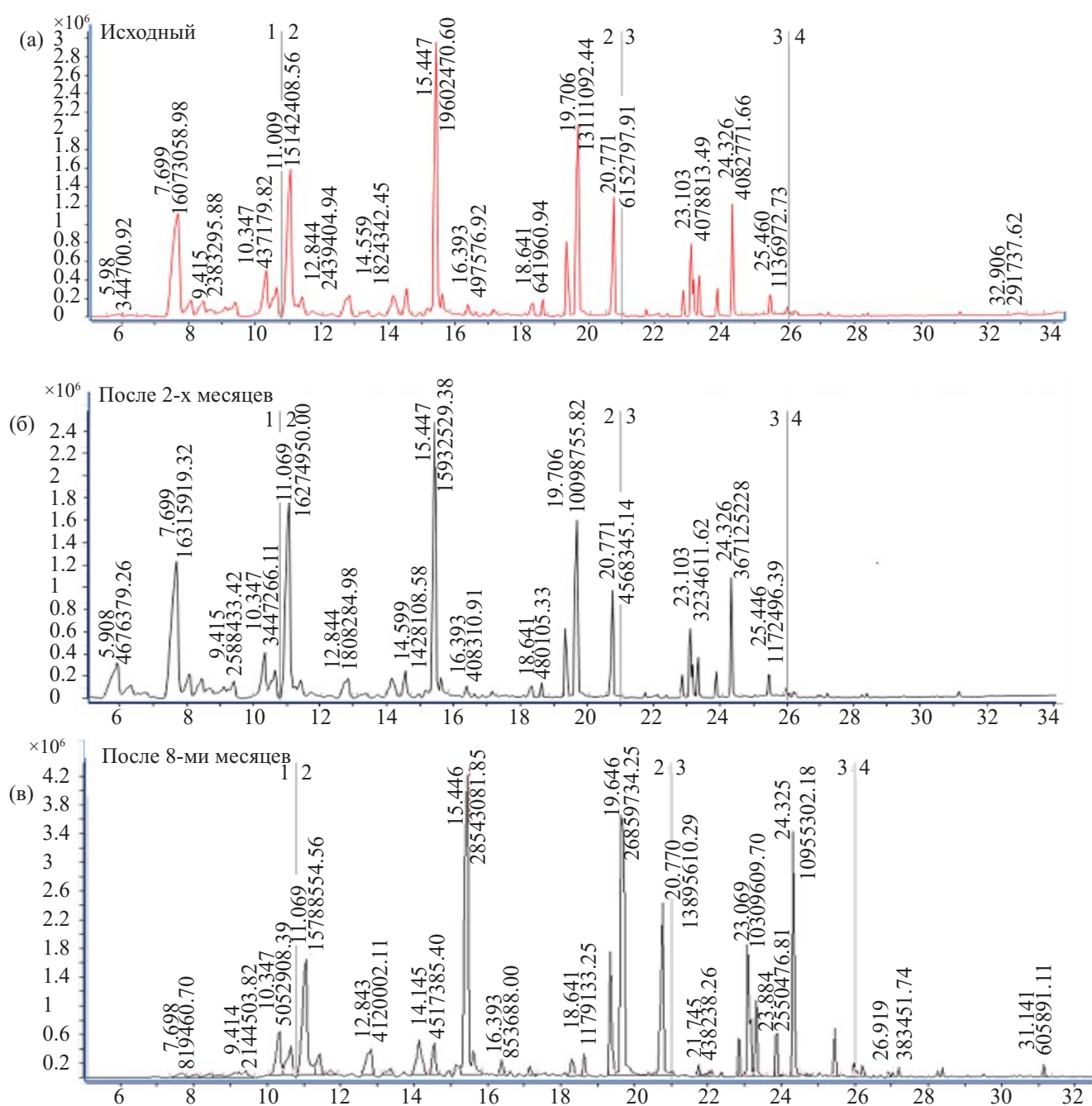


Рис. 4. ГХ/МС хроматограмма смеси бензин–бензол при концентрации бензола 6%: (а) – необлученная исходная проба, (б) – через 2 месяца после облучения, (в) – через 8 месяцев после облучения.

ются возбужденные молекул, которые конкурируют с процессами дезактивации при столкновениях с окружающими молекулами $C_6H_6^* + C_6H_6^* \rightarrow H_2 + C_{12}H_{10}$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенная оценка физико-химических показателей бензина с добавками бензола 1, 2, 4, 6%, облу-

ченного гамма-излучением, свидетельствуют о том, что гамма-излучение негативно влияет на эксплуатационные свойства (вязкость и плотность) бензина АИ-92. Оптимальной концентрацией бензола в бензине является 6%, при котором вязкость и плотность с увеличением поглощенной дозы не только не увеличиваются, но даже уменьшаются. Кинетика постполимеризационных процессов в течение

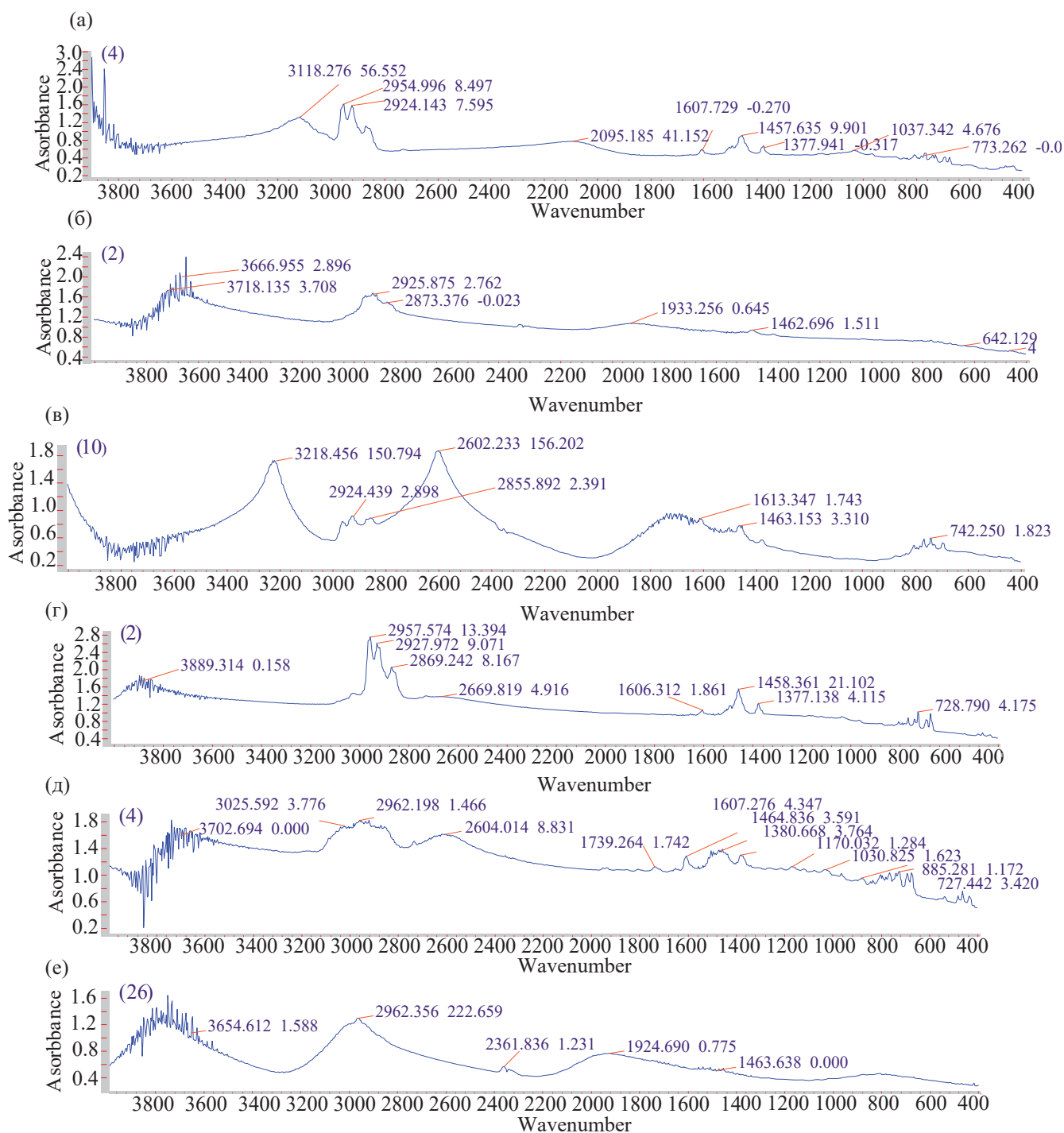


Рис. 5. Результаты ИК- спектроскопических исследований образцов 2/98% бензол/бензин до и после гамма-излучения. (а) – исходная смесь; (б)–(е) – после облучения в течение 360 ч до дозы 97 кГр: (б) – сразу после облучения, (в) – через 1 месяц, (г) – через 2 месяца, (д) – через 4 месяца, (е) – через 8 месяцев после облучения.

8 месяцев после окончания облучения показывает, что скорость процесса и его доля в общей полимеризации зависят от времени облучения, плотности исходной смеси и дозы.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джаббарова Л.Ю., Мустафаев И.И., Ибадов Н.А. // ЖПС. 2022. Т. 89, № 3. С. 315–322.
2. Jabbarova L.Y., Mustafayev I.I., Akperov R.Y., Mirzayeva A.S. // J. Radiat. Res. 2022. Vol. 9, N 1. P. 58–63.
3. Jabbarova L.Y., Mustafayev I.I. // Radiochemistry. 2021. Vol. 63, N 3. P. 373.
4. Jabbarova L.Y., Mustafayev I.I. // High Energy Chem. 2021. Vol. 55. P. 37.
5. Джаббарова Л.Ю., Мустафаев И.И. // ЖПС. 2018. Т. 85, № 4. С. 634.
6. Jabbarova L.Y., Mustafayev I.I. // J. Energy, Environ. Chem. Eng. (USA). 2017. Vol. 2, N 4. P. 41.
7. Джаббарова Л.Ю., Мустафаев И.И., Меликова С.З. // Междунар. журн. прикл. и фундам. исследований. 2017. №7 (2). С. 239.
8. Jabbarova L.Y., Mustafayev I.I. // J. Energy, Environ. Chem. Eng. (USA). 2017. Vol. 2, N 4. P. 62.
9. Денисов А.В., Дубровский В.Б., Соловьев В.Н. Радиационная стойкость минеральных и полимерных строительных материалов : справочное пособие / М. : Изд. дом МЭИ, 2012. 384 с
10. Ибадов Н.А., Сулейманов Б.А., Гурбанов М.А., Абдуллаев Э.Т., Аббасова Д.Р. // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» 2009. № 5 (73). С. 22.
11. Пономарев А.В., Цивадзе А.Ю. // Докл. АН. 2006. Т. 411, № 5. С. 652–658.
12. Филатов И.Е., Первова М.Г. // Горение и плазмохимия. 2011. Т. 9, № 3. С. 227.
13. Ponomarev A.V., Holodkova E.M., Ershov B.G. // Radiat. Phys. Chem. 2012. Vol. 81, N 9. P. 1440.
14. Милинчук В.К., Клишипонт Э.Р., Туников В.И. Основы радиационной стойкости органических материалов. // М.: Энергоатомиздат, 1994. 256 с.
15. Topchiev A.V., Polak L.S., Lavrovsky K.P. // World Petroleum Congr.—Proc. 1963. P. 75–89.
16. Козлов Ю.Д., Стефаненко И.В. // Высокие технологии с использованием источников ионизирующих излучений в промышленности М.: Энергоатомиздат, 2006. 714 с.
17. Олейничак А., Шостенко А.Г., Трушковский С. // ХВЭ. 2008, Т. 42, № 3. С. 252–256
18. Ismailova M.K. // Advances in Science and Technology. 2019. P. 23.
19. Савиных. Ю.В., Орловский В.М., Лоскутова Л.В. // Воздействие электронного пучка на вязкостные характеристики нефти .Известия высших учебных заведений. Физика. 2015. Т. 58, № 9/3. С. 131–134.
20. Борн М. Атомная физика / Под ред. Б.В. Медведева. М.: Мир, 1970. 477 с.
21. Тарасевич Б.Н. // ИК спектры основных классов органических соединений (справочные материалы) М. МГУ имени М.В.Ломоносова: 2012. С. 54.
22. Милинчук В.К., Туников В.И. //Радиационная стойкость органических материалов. Москва, Энергоатомиздат, 1986. 272 с.

Effect of Ionizing Radiation on the Physico-Chemical and Performance Properties of Gasoline with the Additive of Benzene

L. Y. Jabbarova*, I. I. Mustafayev, A. S. Mirzayeva, N. A. Ibadov

Institute of Radiation Problems, Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, AZ1143, Azerbaijan

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

Received December 19, 2022; revised February 9, 2022; accepted February 10, 2022

The effect of irradiation was studied by adding benzene to AI-92 gasoline. Kinetics of processes were studied at temperature $T = 20^\circ\text{C}$, dose rate $P = 0.072\text{ Gy/s}$, absorbed doses (D) in the range of 27–78 kGy. The results of gas chromatography-mass spectrometric (GC/MS) analysis, IR-spectroscopic studies, and determination of density and viscosity of samples before and after irradiation at different absorbed doses are presented. The evaluation of the physicochemical parameters of γ -irradiated gasoline with 1, 2, 4, and 6% benzene additives shows that γ -irradiation has a negative effect on the performance characteristics (viscosity and density) of AI-92 gasoline. The optimal concentration of benzene is 6% when the viscosity and density decrease with the increase of the absorbed dose. The kinetics of post-polymerization processes for 8 months after the end of irradiation shows that the speed of the process and its share in the total polymerization depend on the irradiation time, the initial density of the mixture, and the dose.

Keywords: gasoline, radiolysis, IR spectrum, gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS).

ДИФфуЗИЯ ТРИТИЯ, ТЕХНЕЦИЯ, ЦЕЗИЯ И УРАНА ИЗ ВЫЩЕЛАТОВ ФОСФАТНОГО СТЕКЛА В ПОРОВОМ РАСТВОРЕ ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2023 г. К. В. Мартынов*, Ю. В. Коневник, Е. В. Захарова

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

Поступила в редакцию 13.04.2023, после доработки 16.06.2023, принята к публикации 20.06.2023

Методом сквозной диффузии при комнатной температуре изучена миграция радионуклидов (^3H , ^{99}Tc , ^{137}Cs , ^{233}U) в уплотненных образцах глинистых материалов при поровой диффузии из модельного выщелата фосфатной матрицы РАО с суммарным содержанием солей около 400 мг/л. По результатам экспериментов определены эффективные коэффициенты диффузии и коэффициенты сорбционного распределения радионуклидов для изученных барьерных глинистых материалов. Выявлены закономерности диффузионного переноса трития, цезия и урана в зависимости от структуры, минерального состава глинистых материалов и содержания радионуклидов в поровом растворе. Предложены численные решения для расчета эффективных коэффициентов поровой диффузии этих радионуклидов. Для анализа факторов, влияющих на диффузию технеция, пока недостаточно данных.

Ключевые слова: радиоактивные отходы, подземное захоронение, фосфатное стекло, подземные воды, радионуклиды, выщелачивание, миграция, глиняный барьер, смектит, поровый раствор, диффузия, сорбционная задержка, осаждение.

DOI: 10.31857/S0033831123040081, **EDN:** IMITTI

ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с нормативными требованиями РФ и рекомендациями МАГАТЭ все объекты захоронения и консервации радиоактивных отходов (РАО) должны быть оборудованы барьерами безопасности из природных глинистых материалов. Эффективность глинистых материалов для долгосрочного предотвращения выноса радиоактивного загрязнения за пределы объектов захоронения и консервации РАО доказана многочисленными исследованиями [1–6]. Глиняные барьеры защищают объекты от фильтрации подземных вод, предотвращая наиболее опасный адвективный перенос радиоактивного загрязнения. Единственно возможным способом выхода радионуклидов, выщелачиваемых подземной водой из РАО, за пределы объектов захоронения остается диффузия в поровом растворе барьерных материалов. Задержка радионуклидов

глиняным барьером происходит за счет ограничения скорости диффузионного переноса и сорбции на поверхности глинистых минералов.

Обычно для изучения диффузии и сорбции радионуклидов в поровом растворе глинистых барьерных материалов используют модельные растворы, соответствующие по составу подземной воде в месте захоронения РАО. Однако матричные материалы, предназначенные для кондиционирования РАО, часто контрастны вмещающим горным породам, и их выщелаты по составу существенно отличаются от подземных вод. Так, фосфатная стекломатрица РАО (ФС), которая является главным продуктом ПО «Маяк» для отверждения высокоактивных РАО [7], при взаимодействии с подземной водой в условиях захоронения даже при комнатной температуре образует выщелаты с суммарным содержанием Na и P до 500 мг/л [8]. Очевидно, что такой фоновый со-

Таблица 1. Минеральный состав глинистых материалов по данным РКФА

Материал	Содержание минералов, мас %									
	Смектит	Каолинит	Кварц	КПШ ^а	Плагиоклаз	Серицит	Иллит	Кальцит	Клинохлор	Гейландит
ХБ	71 ^б	4	12	4	5	–	1	3	–	–
КВ	61 ^в	5	27	6	–	1	–	–	–	–
КБ	33	41	12	9	2	–	2	1	–	–
ТБ	36	31	28	2	–	–	2	1	–	–
ТЗ	6	5	19	–	–	24	8	3	5	31

^а Калиевый полевой шпат.^б 51 мас% монтмориллонит-Са + 20 мас% монтмориллонит-На.^в Монтмориллонит-Са.

став раствора не может не повлиять на физико-химические процессы поровой диффузии и сорбции радионуклидов в глиняных барьерах безопасности.

Целью настоящего исследования было экспериментальное изучение диффузионно-сорбционных характеристик для уплотненных глинистых барьерных материалов методом сквозной диффузии ³Н, ⁹⁹Тс, ¹³⁷Сs, ²³³U из модельных выщелатов ФС, необходимое для прогноза миграции радионуклидов в защитных барьерах и оценки безопасности объектов захоронения и консервации РАО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные материалы. В качестве барьерных материалов использовали дисперсные глинистые материалы (глинопорошки), приготовленные из восковидного бентонита Камалинского месторождения (Красноярский край) – КВ, бентонита месторождения «10-й Хутор» (Хакасия) – ХБ, а также смесей хакасского бентонита с глинопорошками из белого каолина (КГПО) и тугоплавкой глины (ТГ) Кампановского месторождения (Красноярский край). Материал КБ представлял собой смесь 70 мас% КГПО и 30 мас% ХБ, материал ТБ – смесь 70 мас% ТГ и 30 мас% ХБ. Кроме барьерных материалов был изучен глинистый заполнитель (ТЗ) из зоны милонитизации в долеритах, отобранный из керна разведочной скважины на Енисейском участке Нижнеканского массива (НКМ) с глубины рабочего горизонта проектируемого глубинного пункта захоронения РАО [9].

Минеральный состав глинистых материалов (табл. 1) определяли методом количественного рентгенотракционного фазового анализа (РКФА) с помощью рентгеновского дифрактометра X'Pert

PRO MPD (PANalytical, Нидерланды) в ВИМС, Москва.

Химический состав минералов изучали методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на сканирующем электронном микроскопе Vega II XMU (Tescan, Чехия) с рентгеновским энергодисперсионным спектрометром INCAx-sight (Oxford Instruments, Великобритания) в ИЭМ РАН, Черноголовка.

Состав смектита в бентоните ХБ соответствовал кристаллохимической формуле $(Ca_{0.09}Mg_{0.09}Na_{0.06}K_{0.03})_{0.27}(Mg_{0.25}Fe_{0.20}Ti_{0.03}Al_{1.52})_2(Al_{0.05}Si_{3.95})_4O_{10}(OH)_2$, что подтвердило результат РКФА о его щелочно-щелочноземельном составе. В бентоните КВ смектит $(Ca_{0.14}Mg_{0.11}Na_{0.02}K_{0.04})_{0.31}(Mg_{0.36}Fe_{0.14}Ti_{0.02}Al_{1.48})_2Si_{3.99}O_{10}(OH)_2$ был практически чисто щелочноземельным.

В милоните ТЗ были установлены два типа хлорита, образовавшиеся при замещении разных минералов исходной породы (долерита). Один из них (диабантит), более распространенный в милоните, был менее железистый, но с большим содержанием кремнезема – $(Mg_{1.83}Fe_{2.08}Al_{1.49})(Al_{0.67}Si_{3.37})O_{10}(OH)_8$. Другой тип хлорита (брунсвигит), менее распространенный, характеризовался высокой железистостью, но меньшим содержанием кремнезема – $(Mg_{1.69}Fe_{3.06}Al_{1.12})(Al_{0.92}Si_{3.08})O_{10}(OH)_8$. Составы обеих фаз находятся на самом краю возможных составов для хлоритовой структуры, что является следствием их образования в низкотемпературных условиях милонитизации долерита. Состав цеолита из милонита соответствовал существенно кальциевому гейландиту-клиноптилолиту $Ca_{0.95}Na_{0.16}(Al_{1.85}Si_{7.11})O_{18} \cdot 6H_2O$.

Для экспериментов по сквозной диффузии радионуклидов в уплотненных глинистых материалах

лах использовали два типа растворов: модельную подземную воду (МПВ) и модельный выщелат ФС (МВ) с внесенными метками радионуклидов. Состав и величину pH модельной подземной воды выбирали на основании данных о характеристиках подземных вод Енисейского участка НКМ, на территории которого распространены гидрокарбонатные магниевые-кальциевые-натровые воды с минерализацией 0.15–0.54 г/дм³ и средним значением pH 8.1. Для приготовления раствора МПВ (табл. 2) использовали навески твердых солей и кристаллогидратов чистотой не ниже ч.д.а.: CaCl₂, MgSO₄·7H₂O и NaHCO₃ и дистиллированную воду. Величину pH доводили до необходимого значения добавлением разбавленных растворов соляной кислоты и гидроксида натрия.

Модельную подземную воду использовали при изучении диффузии трития как исходный раствор для камеры источника с добавлением тритированной воды (НТО), для камеры приемника всех диффузионных ячеек, а также как основу для приготовления раствора модельного выщелата ФС путем добавления Na₂HPO₄·6H₂O и солей имитаторов элементов РАО (чистота не ниже ч.д.а.): Cr(NO₃)₃·9H₂O, MnCl₂·4H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O, Na₂SeO₃, NaBrO₃, SrCl₂·6H₂O, H₂MoO₄, CsCl, La(NO₃)₃·6H₂O, Ce(NO₃)₃·6H₂O, Nd(NO₃)₃·6H₂O, Th(NO₃)₄·7H₂O, UO₂(NO₃)₂·6H₂O. Содержание натрия, фосфора и элементов-имитаторов РАО в растворе МВ, а также величину pH выбирали исходя из данных о выщелачивании модельных фосфатных стекломатриц при температуре 25°C в статическом режиме [8].

Концентрации химических элементов в водных растворах определяли методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП МС) на

Таблица 2. Химический состав модельной подземной воды МПВ, мг/л

Анион	Содержание	Катион	Содержание
HCO ₃ ⁻	197.5	Na ⁺	74.5
Cl ⁻	47.9	Mg ²⁺	6.8
SO ₄ ²⁻	27.3	Ca ²⁺	26.9

масс-спектрометре Perkin Elmer Elan-6100 (США) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП АЭС) на эмиссионном спектрометре Perkin Elmer Optima-4300 DV (США) в ИПТМ РАН, Черноголовка. Объем проб, отбираемых для анализа элементного состава модельных растворов, составлял 1 мл. Элементный состав модельного выщелата ФС представлен в табл. 3.

Модельный выщелат ФС использовали в качестве исходного раствора для камеры источника диффузионных ячеек, в который непосредственно перед проведением экспериментов добавляли метки радионуклидов в виде раствора NaTcO₄ и азотнокислых растворов ¹³⁷Cs и ²³³U, после чего вновь регулировали значение pH полученных растворов. Измерения радиоактивности выполняли:

для ³H, ⁹⁹Tc и ²³³U методами жидкостно-сцинтилляционного счета на автоматическом низкофоновом альфа-бета-спектрометре Perkin Elmer Tri-Carb 3180TR/SL (США) с использованием сцинтиллятора Optiphase Hisafe 3 в соотношении сцинтиллятор : проба = 12 : 8 (³H), 20 : 1 (⁹⁹Tc), 10 : 1 (²³³U);

для ¹³⁷Cs методом гамма-спектрометрии с использованием цифрового комплекса с коаксиальным GEM30 и планарным GLP-36360 детекторами (ORTEC, США); для расчетов использовали характеристическую линию с энергией 661.7 кэВ (84.99%).

Таблица 3. Элементный состав по данным ИСП АЭС/МС (мг/л) и значение pH модельного выщелата МВ

Элемент	Концентрация	Элемент	Концентрация	Элемент	Концентрация
Na	2.71 × 10 ²	Cr	<4.6 × 10 ^{-2a}	Mo	7.49 × 10 ⁻¹
Mg	1.89 × 10 ¹	Mn	1.3 × 10 ⁻³	Cs	9.58 × 10 ⁻¹
Al	3.12 × 10 ⁻²	Fe	<3.9 × 10 ^{-1a}	La	<3.0 × 10 ^{-4a}
Si	9.0 × 10 ⁻¹	Co	<1.1 × 10 ^{-2a}	Ce	<3.0 × 10 ^{-4a}
P	4.51 × 10 ¹	Ni	8.9 × 10 ⁻³	Nd	2.0 × 10 ⁻⁵
S	3.82 × 10 ¹	Se	<4.9 × 10 ^{-1a}	Th	<1.0 × 10 ^{-4a}
K	1.38 × 10 ¹	Br	1.59	U	1.54 × 10 ⁻³
Ca	5.72	Sr	2.9 × 10 ⁻³	pH	8.31

^a Ниже предела обнаружения.

Таблица 4. Исходные массово-габаритные характеристики образцов для изучения сквозной диффузии

Материал	Толщина образца, см	Масса скелета, г	Плотность скелета, см ³ /г	Влажность, мас%
ХБ	0.30–0.31	5.574–5.680	1.90–1.93	13–14
КВ	0.30	5.443–5.507	1.89–1.91	14
КБ	0.32	5.490–5.510	1.78–1.79	16–17
ТБ	0.30	5.370	1.86	15
ТЗ	0.28	6.880–6.994	2.55–2.60	2–3

Аликвоты, отбираемые из экспериментов для анализа удельной радиоактивности, составляли 1 (³H и ²³³U), 0.5 (⁹⁹Tc) и 3 мл (¹³⁷Cs). Для приготовления счетного образца пробы с ³H разбавляли соответствующим фоновым раствором. Пробы с ¹³⁷Cs после измерений возвращали в эксперимент. Начальная удельная активность радионуклидов в исходных растворах для сквозной диффузии варьировала в диапазонах (Бк/мл): ³H 230–470, ⁹⁹Tc 220–420 (0.35–0.67 мг/л), ¹³⁷Cs 260–420 ((5.7–9.2) × 10^{–5} мг/л), ²³³U 110–230 (0.31–0.64 мг/л). Таким образом, цезий в модельных растворах преобладал в форме стабильного изотопа, а уран – в форме радиоактивной метки.

Для учета колебания фона при измерениях удельной активности трития вместе с отобранными пробами измеряли значения в исходном растворе и проводили соответствующую коррекцию значений радиоактивности проб. Это позволяло попутно учитывать радиоактивный распад трития ($T_{1/2} = 12.32$ года).

Методика и интерпретация. Обзор методов проведения диффузионных экспериментов и обработки их результатов был сделан в работе [10]. В настоящем исследовании использован метод сквозной диффузии, подходящий для изучения консервативных и слабо сорбирующихся трассеров. В общих чертах экспериментальная ячейка, методика проведения экспериментов и обработки результатов были аналогичны изучению поровой диффузии радионуклидов в кристаллических горных породах [11].

Для диффузионных экспериментов глинистые материалы уплотняли во влажном состоянии в пресс-форме диаметром 3.5 см ($S = 9.62$ см²) на 36-тонном прессе при кратковременном давлении на образец до 100 МПа. В процессе прессования из образцов отжималась лишняя вода, что указывало на полное водонасыщение их порового пространства. Исходные массово-габаритные характеристики

ки и абсолютная влажность изготовленных образцов представлены в табл. 4.

Эксперименты по сквозной диффузии через образцы проводили в тefлоновой ячейке [12] при комнатной температуре ($25 \pm 5^\circ\text{C}$). Образцы глинистых материалов, помещенные в тefлоновые перфорированные контейнеры, разделяли камеры ячейки объемом 140–180 см³, заполненные модельными растворами. Камеру-источник заполняли модельным выщелатом MB, содержащим радионуклиды, камеру-приемник – модельной подземной водой МПВ. В результате диффузии в поровом растворе образцов компоненты растворов и радионуклиды переносились из источника в приемник до тех пор, пока не выравнивались их концентрации. Этот процесс продолжался длительное время (эксперименты проводились в течение одного года), поэтому пробы для анализа отбирали с периодичностью 1–2 месяца с тем, чтобы уровни растворов в камерах в течение экспериментов оставались выше верхнего края образцов.

По результатам измерения удельной радиоактивности проб, отбираемых из камер диффузионной ячейки, анализировали изменения во времени четырех экспериментальных показателей: удельной активности в растворах источника и приемника, суммарной активности в жидкой фазе обеих камер, разницы удельных активностей в источнике и приемнике, активности радионуклида, вышедшего в приемник. Анализ изменений этих показателей во времени позволил сделать выводы об осаждении радионуклидов в поровом растворе, сорбции на твердых фазах образца, стационарном или нестационарном режиме диффузии и применить соответствующие приемы обработки экспериментальных результатов.

Синхронность и симметричность изменения удельной активности в растворах источника (уменьшение) и приемника (увеличение) диффузионной

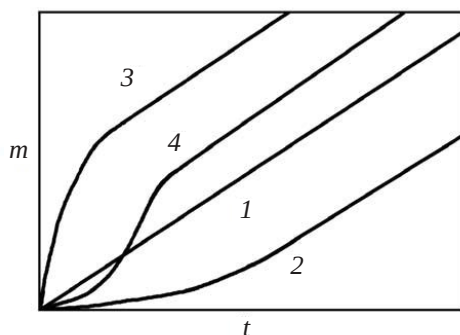


Рис. 1. Типы кривых выхода для сквозной диффузии согласно работе [13]: 1 – для несорбирующегося радионуклида, 2 – для сорбирующегося радионуклида, 3 – с осаждением из порового раствора для несорбирующегося радионуклида, 4 – с осаждением из порового раствора для сорбирующегося радионуклида.

ячейки свидетельствовала об отсутствии осадительных и сорбционных эффектов и стационарном режиме диффузии. Изменение (уменьшение) суммарной активности в растворах камер диффузионной ячейки говорило о протекании осадительных и/или сорбционных процессов. Расчет значений разницы удельных активностей в поровом растворе на разных сторонах образцов, которая уменьшалась по мере протекания эксперимента, был необходим для корректной обработки кривых выхода радионуклидов в приемник.

Кривые выхода элементов при сквозной диффузии в поровом растворе, основные типы которых согласно работе [13] схематически показаны в координатах масса элемента/время на рис. 1, были главными показателями экспериментов и основой для расчета диффузионно-сорбционных характеристик. Прежде всего они характеризовали режим диффузии: стационарный для линейных (с постоянной скоростью) кривых выхода (кривая 1 и линейные участки кривых 2–4) или нестационарный для нелинейных (с повышающейся или понижающейся скоростью выхода) кривых выхода. Нелинейность кривых выхода могла быть связана с сорбционным процессом, по мере протекания которого скорость выхода элемента повышалась (кривая 2), или с осадительным процессом в поровом растворе, по мере протекания которого скорость выхода элемента понижалась (кривая 3). Осадительный и сорбционный эффекты в процессе диффузии могли наблюдаться одновременно (кривая 4). Кривые выхода типа 4 приведены в работе [14] для диффузии селена в по-

ровом растворе бентонита МХ-80. К сожалению, авторы не обратили внимания на специфическую форму кривой выхода и сгладили ее линейной зависимостью.

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

По кривым выхода рассчитывали значения эффективного коэффициента диффузии D_e (см²/с) и коэффициента сорбционного распределения K_d (см³/г) радионуклидов.

$$D_e = (AL)/(\Delta a_t St), \quad (1)$$

где A – активность радионуклида (Бк), диффундировавшего через образец за время t (с), Δa_t – усредненное значение разницы удельных активностей радионуклида (Бк/мл) в поровом растворе по разные стороны образца к этому моменту времени, L – толщина образца (см), S – геометрическая площадь сечения образца (см²).

$$K_d = (\alpha - \varepsilon)/\rho_T, \quad (2)$$

где α – безразмерный коэффициент сорбционной емкости, ρ_T – плотность скелета образца (г/см³), ε – открытая пористость образца (доли единицы). Пористость рассчитывали как

$$\varepsilon = 1 - \rho_T/2.75, \quad (3)$$

где 2.75 г/см³ – средняя плотность частиц глинистых материалов.

$$\alpha = D_e/D_a, \quad (4)$$

$$D_a = L^2/(2\pi t_3), \quad (5)$$

где D_a – действительный (кажущийся, видимый) коэффициент диффузии (см²/с), t_3 – время сорбционной задержки (с), которое определяли как время, отсекаемое на оси t линией, продолжающей стационарный участок кривой.

Таблица 5. Конечные значения массово-габаритных характеристик образцов, использованные для обработки результатов диффузионных экспериментов

Материал	Толщина образца, см	Масса скелета, г	Плотность скелета, см ³ /г	Влажность, мас%
ХБ	0.42–0.47	3.937–4.347	0.96–0.97	40
КВ	0.43–0.45	4.913–5.052	1.13–1.22	31–34
КБ	0.42	5.240	1.30	29
ТБ	0.43	4.881	1.18	33
ТЗ	0.35	6.576	1.95	13

Усредненные по времени значения разницы удельных активностей в поровом растворе по разные стороны образца (в источнике и приемнике) рассчитывали как

$$\Delta a_i = \sum_1^n (\Delta a_{cp}^n \cdot \Delta t_n) / t, \quad (6)$$

$$\Delta t_n = t_n - t_{n-1}, \quad (7)$$

$$t = \sum_1^n \Delta t_n, \quad (8)$$

$$\Delta a_{cp}^n = (\Delta a_n + \Delta a_{n-1}) / 2, \quad (9)$$

$$\Delta a_n = a_{ист}^n - a_{пр}^n, \quad (10)$$

где n – номер шага опробования, подстрочные символы $_{ист}$ и $_{пр}$ относятся к источнику и приемнику диффузионной ячейки. Значения $a_{ист}^n$ для периодов времени, в течение которых происходило осаждение в поровом растворе, определяли с учетом сделанного выше замечания.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Устройство, удерживающее образцы в диффузионных ячейках, не обладало абсолютной жесткостью из-за использования легко деформирующихся материалов (фторопласт, силиконовая резина). Поэтому у образцов в процессе экспериментов была возможность увеличиваться в объеме в результате набухания смектитовых минералов (монтмориллонита), содержащихся во всех глинистых материалах (табл. 1).

Все уплотненные прессованием образцы, помещенные в диффузионные ячейки, после заполнения камер растворами набухали. Этот процесс завершался не более чем за несколько суток. В результате набухания происходило изменение массово-габаритных характеристик и влажности образцов, которое контролировали после завершения экспериментов (табл. 5) и учитывали при обработке результатов. Значения толщины (объема), плотности скелета и влажности образцов после экспериментов

отличались от начальных (табл. 4) в разной степени для разных глинистых материалов. В большей степени эффект набухания проявился для бентонитовых материалов (ХБ и КВ), в меньшей – для смешанных (КБ и ТБ) и минимально – для милонита (ТЗ). Масса скелета образцов также уменьшилась в результате выдавливания пластичных материалов в конструкционные зазоры.

Тритий и технеций. Характер изменения экспериментальных показателей для диффузии трития и технеция был одинаков. Для технеция они показаны на рис. 2. Удельная активность в растворах источника и приемника изменялась синхронно и симметрично (рис. 2, а). Суммарная активность в жидкой фазе ячеек оставалась постоянной в течение всего эксперимента (рис. 2, б). Оба эти факта свидетельствовали об отсутствии сорбционной или осадительной задержки в глинистых образцах при поровой диффузии, что является характерным для обоих радионуклидов, поскольку тритий находился преимущественно в форме тритированной воды (НТО), и его содержание отражало самодиффузию растворителя. Технеций в водных растворах находился в форме пертехнетат-иона (TcO_4^-), который в окислительных условиях не сорбируется и устойчив к осаждению.

Значения разницы удельных активностей в источнике и приемнике монотонно и линейно убывали (рис. 2, в) в результате диффузии радионуклида через образцы. Кривые выхода для трития и технеция были линейными без сорбционной задержки (рис. 2, г), что соответствует типу 1. Значения эффективных коэффициентов диффузии, рассчитанные по кривым выхода, представлены в табл. 6. Для технеция они ниже, чем для трития в образцах тех же глинистых материалов, примерно в 2.5 раза.

Указанные в табл. 6 стандартные отклонения отражают разброс экспериментальных точек относительно аппроксимирующих линий, т.е. характер

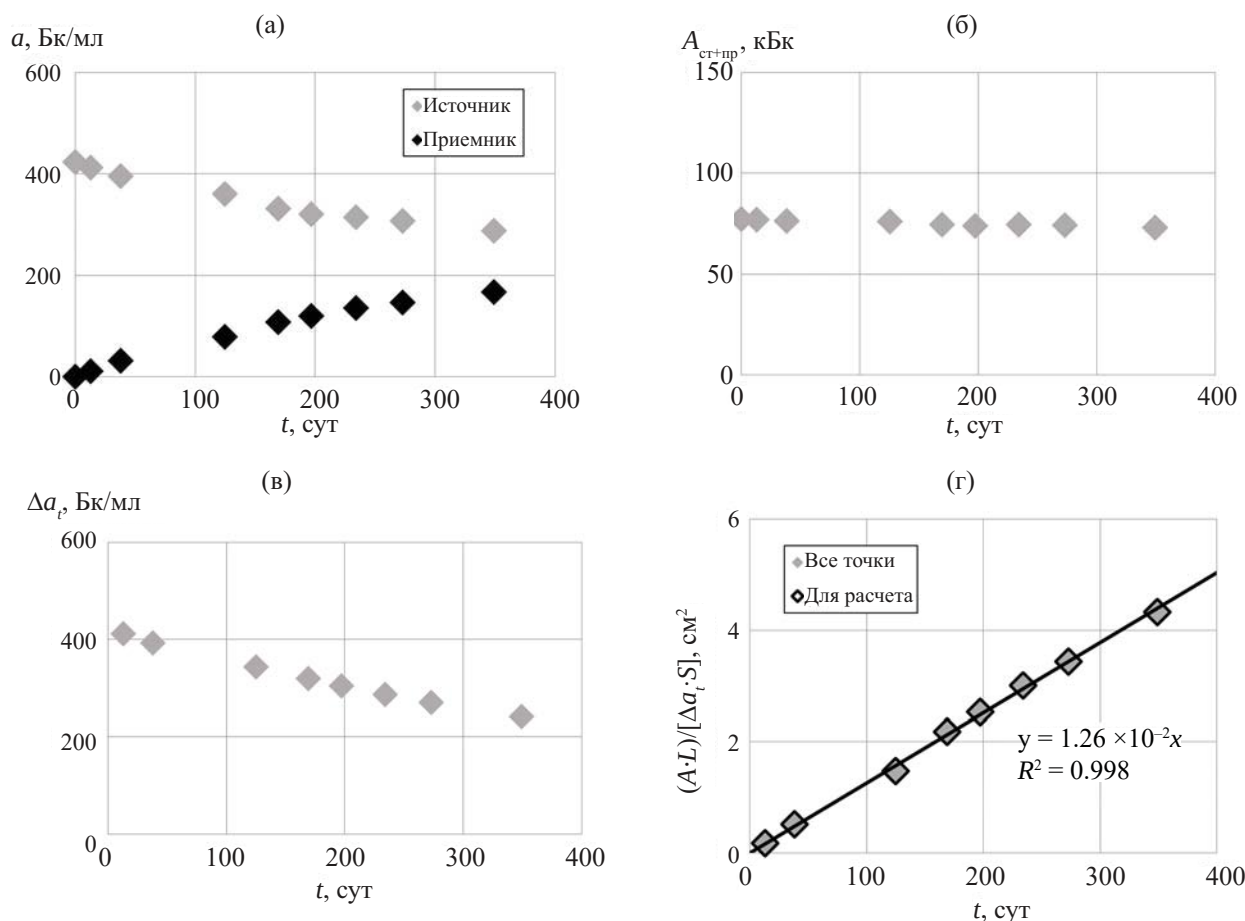


Рис. 2. Сквозная диффузия ^{99}Tc через образец материала КВ ($\rho_{\text{T}} = 1.13 \text{ г/см}^3$, $L = 4.5 \text{ мм}$) из модельного раствора МВ: (а) – изменение удельной активности ^{99}Tc в камерах ячейки, (б) – суммарная активность ^{99}Tc в источнике и приемнике, (в) – изменение усредненного значения разницы удельных активностей ^{99}Tc в источнике и приемнике, (г) – удельный суммарный выход активности ^{99}Tc в приемник; $D_{\text{с}}^{\text{Tc}} = (1.46 \pm 0.07) \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$.

ризуют воспроизводимость экспериментов, которая на рисунках кривых выхода, например, рис. 2, г, также показана в виде коэффициентов достоверности аппроксимации R^2 для доверительной вероятности 0.95.

Цезий и уран. Поровая диффузия цезия и урана в глинистых образцах происходила иначе, чем для трития и технеция. Об этом свидетельствовал характер изменения экспериментальных показателей, которые для цезия показаны на рис. 3. Удельная активность в растворах источника и приемника изменялась несинхронно и несимметрично (рис. 3, а). Уменьшение удельной активности в источнике начиналось раньше и имело большую амплитуду, чем увеличение удельной активности в приемнике. Суммарная активность в жидкой фазе ячеек уменьшалась более длительное время, чем было необходимо для завершения сорбции, после чего стабили-

зировалась (рис. 3, б). Разница удельных активностей в источнике и приемнике убывала нелинейно во времени (рис. 3, в). Кривая выхода также обнаружила нелинейность и была представлена типом 4 (рис. 3, г).

Эти экспериментальные результаты свидетельствовали не только о проявлении сорбции цезия и урана на минералах глинистых образцов, но об их осаждении в поровом растворе при диффузии. Такой характер поведения урана при диффузии из модельных фосфатных растворов наблюдался ранее [13], а для цезия был зафиксирован впервые. При изучении поровой диффузии стабильного цезия в глинистых материалах [13] и кристаллических породах [11] из модельных растворов разного состава всегда наблюдался сорбционный эффект, но никогда раньше не отмечались явления осажде-

Таблица 6. Диффузионно-сорбционные характеристики радионуклидов в поровых растворах глинистых материалов

Материал	Раствор/радионуклид	ρ_t , г/см ³	Доля смектита	$C_{\text{пор}}$, мг/л ($a_{\text{пор}}$, Бк/мл)		$D_e \times 10^7$, см ² /с	K_d , см ³ /г
				насыщения	средняя		
КБ	МПВ/ ³ H	1.30	0.33	–	–	4.1 ± 0.3	–
	МВ/ ¹³⁷ Cs			0.10 (35)	0.090 (30)	2.69 ± 0.05	12
	МВ/ ²³³ U			0.11 (40)	0.067 (24)	1.18 ± 0.04	16
ТБ	МПВ/ ³ H	1.18	0.36	–	–	4.2 ± 0.3	–
	МВ/ ¹³⁷ Cs			0.059 (20)	0.054 (18)	2.36 ± 0.03	14
	МВ/ ²³³ U			0.057 (20)	0.034 (12)	1.07 ± 0.05	11
ТЗ	МПВ/ ³ H	1.96	0.06	–	–	3.5 ± 0.3	–
	МВ/ ¹³⁷ Cs	1.95		0.26 (90)	0.22 (75)	1.05 ± 0.02	7
	МВ/ ²³³ U			0.11 (40)	0.10 (35)	0.388 ± 0.004	1.6
ХБ	МПВ/ ³ H	0.97	0.71	–	–	3.9 ± 0.2	–
	МВ/ ⁹⁹ Tc	0.96		–	0.26 (167)	1.38 ± 0.09	–
КВ	МПВ/ ³ H	1.22	0.61	–	–	3.7 ± 0.3	–
	МВ/ ⁹⁹ Tc	1.13		–	0.54 (341)	1.46 ± 0.07	–
	МВ/ ¹³⁷ Cs			0.12 (40)	0.10 (35)	2.14 ± 0.01	15
	МВ/ ²³³ U			0.11 (40)	0.084 (30)	1.3 ± 0.1	3

ния, а кривая выхода цезия при сквозной диффузии обычно соответствовала типу 2.

Значения концентраций насыщения порового раствора ($C_{\text{пор}}$) глинистых образцов цезием и ураном, оцененные по результатам экспериментов, представлены в табл. 6. Они лежат в диапазоне 0.06–0.26 мг/л для цезия и 0.06–0.11 мг/л для урана. В результате осаждения элементов концентрации цезия в поровом растворе понизилась в 4–15 раз, а урана – в 2.5–6 раз по сравнению с исходными растворами в источнике. Осаждение было локализовано в узкой зоне образцов со стороны источника. Таким образом, поровый раствор глинистых образцов играл роль геохимического барьера.

Значения эффективных коэффициентов диффузии радионуклидов в поровом растворе глинистых образцов, рассчитанные по стационарным участкам кривых выхода, представлены в табл. 6, а сами кривые диффузионного выхода радионуклидов для всех проведенных экспериментов показаны на рис. 4. Также в табл. 6 указаны значения средних концентраций элементов в поровых растворах за периоды стационарной диффузии и значения коэффициентов распределения, рассчитанных по времени сорбционной задержки.

Соотношения значений D_e для изученных радионуклидов, которые соответствуют наклону кривых выхода на рис. 4, для всех глинистых образцов уменьшаются в последовательности: НТО > Cs >

Tc > U. Максимальная разница значений D_e для разных радионуклидов в одном материале наблюдается для глинистого милонита ТЗ, минимальная – для восковидного бентонита КВ. Коэффициенты сорбционного распределения для цезия и урана из поровых растворов уплотненных глинистых образцов на смешанных бентонит-каолиновых глинистых материалах КБ и ТБ, содержащих большое количество каолинита (табл. 1), близки, а для бентонита КВ и милонита ТЗ – различаются в 5 раз в пользу цезия.

Во всех случаях значения K_d , рассчитанные по результатам диффузионных экспериментов в уплотненных глинистых материалах, были заметно ниже, чем данные, полученные из сорбционных экспериментов в суспензиях, проведенные в тех же условиях. Это расхождение объяснялось значительной разницей соотношения твердой и жидкой фаз в разных типах экспериментов и связанной с ней разницей площади поверхности твердых фаз, доступной для сорбции [15].

ОБСУЖДЕНИЕ

Неопределенности расчета диффузионных характеристик. Явления осаждения и сорбции радионуклидов в поровом растворе глинистых образцов проявлялись в форме различных отклонений экспериментальных показателей от вида, характерного для стационарной диффузии. Обработка резуль-

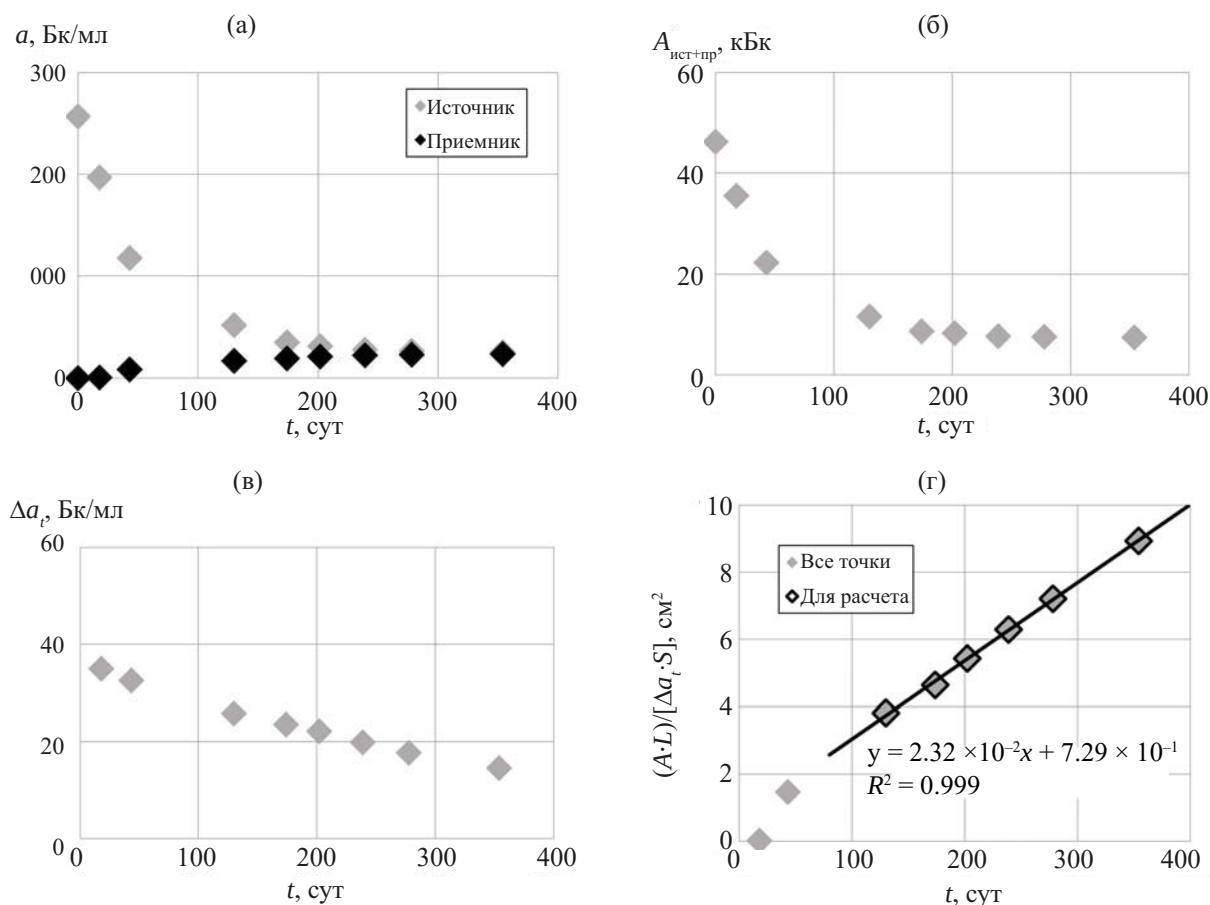


Рис. 3. Сквозная диффузия ^{137}Cs через образец материала КБ ($\rho_r = 1.30 \text{ г/см}^3$, $L = 4.2 \text{ мм}$) из модельного раствора МВ: (а–г) – как на рис. 2; $D_e^{\text{Cs}} = (2.69 \pm 0.05) \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, $K_d^{\text{Cs}} = 12 \text{ см}^3/\text{г}$.

татов таких сложных нестационарных процессов, даже в случае, когда они отчетливо отражаются на результатах экспериментов, является нетривиальной задачей, и к численным решениям следует относиться с определенной осторожностью. Другое дело – оцифровка характеристик стационарной диффузии, которая наблюдалась в течение всего эксперимента для трития и технеция, либо в течение длительного времени для цезия и урана после завершения сорбционных и осадительных явлений. Значения D_e , представленные в табл. 6 гораздо менее вариативны, чем концентрационные и сорбционные характеристики, но также не лишены некоторых неопределенностей, связанных с методами обработки экспериментальных результатов.

Одна из этих неопределенностей связана с изменениями концентраций в поровом растворе образцов как со стороны источника, так и со стороны приемника (рис. 2, а и 3, а), которые неизбежны при

проведении длительных экспериментов, а тем более экспериментов с сорбирующимися и/или осаждающимися радионуклидами. Подробный анализ учета переменных концентраций на границах образца для обработки экспериментальных данных по сквозной диффузии сделан в обзоре [16]. В работе [10] для этой цели была рекомендована и использовалась при расчетах формула, предложенная в статье [17]. Для расчета диффузионных характеристик радионуклидов по результатам описанных выше экспериментов применялся аналогичный и дающий близкие результаты метод расчета, в котором усреднялась интегральная разница концентраций Δa_i (уравнения (6)–(10)). Сравнение результатов расчета разными методами представлено в табл. 7 для наиболее достоверных из полученных диффузионных характеристик – эффективных коэффициентов диффузии для трития и технеция.

Таблица 7. Значения эффективных коэффициентов поровой диффузии трития и технеция в глинистых образцах, рассчитанные по результатам проведенных экспериментов разными способами, $D_e \times 10^7$, см²/с

Метод расчета	Материал/радионуклид						
	КБ/НТО	ТБ/НТО	ТЗ/НТО	ХБ/НТО	ХБ/Тс	КВ/НТО	КВ/Тс
Расчет по Δa_t	4.1 ± 0.3	4.2 ± 0.3	3.5 ± 0.3	3.9 ± 0.2	1.38 ± 0.09	3.7 ± 0.3	1.46 ± 0.07
Расчет по [17]	4.5 ± 0.4	4.7 ± 0.4	3.6 ± 0.3	4.2 ± 0.6	1.8 ± 0.2	4.1 ± 0.5	1.6 ± 0.1

Численные значения D_e этих радионуклидов для всех экспериментальных образцов, кроме сочетания ХБ/Тс, рассчитанные разными методами, перекрываются с учетом погрешностей. Однако значения, полученные по Δa_t , имеют небольшое систематическое отклонение в меньшую сторону. Это связано с представлением величины Δa_t как усредненной интегральной характеристики, что точнее коррелируется с суммарной активностью диффузионного выхода, чем ее соотношение с разностями концентраций в каждой экспериментальной точке, принятое в методах, предлагаемых в работах [16, 17].

Однако главный источник неопределенностей кроется в методических особенностях проведения экспериментов. На рис. 5 собраны результаты определения эффективных коэффициентов поровой диффузии радионуклидов методом сквозной диффузии из малосолевых растворов (до 1 г/л) в зависимости от плотности скелета для различных глинистых материалов. Толщина образцов составляла около 5 мм. В экспериментах были использованы различные типы диффузионных ячеек: образцы фиксировались и уплотнялись разными способами, использовались различные фильтры для предотвращения эрозии образцов, применялись разные приемы перемешивания растворов.

Несмотря на различия в условиях проведения экспериментов по сквозной диффузии (состав материалов и растворов), представляется, что расхождения экспериментальных результатов связаны в основном с особенностями подготовки и проведения экспериментов, например, с обеспечением отсутствия пристеночной диффузии, а также с тем, что при расчетах игнорировались эффекты сопряженных с диффузией процессов, кроме сорбции, например, осаждения в поровом растворе. Первая причина могла привести к завышенным оценкам эффективных коэффициентов диффузии для трития и цезия [19, 20] при малых значениях плотности скелета, вторая – к заниженным оценкам для технеция и урана [10].

За исключением отмеченных отклонений от основного массива данных, значения эффективных коэффициентов диффузии для четырех радионуклидов лежат в пределах полутора десятичных порядков, постепенно понижаясь с увеличением плотности скелета материалов и сохранением последовательности НТО > Cs > Тс > U. Наиболее представительные данные для трития варьируют в коридоре одного десятичного порядка. Это гораздо больше, чем каждый исследователь оценивает для своих результатов. Тем не менее, приходится констатировать, что в настоящее время погрешность определения эффективных коэффициентов поровой диффузии радионуклидов в уплотненных глинистых материалах составляет от десятых долей до половины десятичного порядка.

Закономерности диффузионного переноса радионуклидов. В настоящее время развиваются два подхода к теоретическому предсказанию диффузионных характеристик глинистых материалов. Это либо полуэмпирические модели, основанные на теории двойного электрического слоя (EDL theory), например, интегрированная модель сорбции и диффузии (ISD model) [23, 24]. В более развитом варианте, но не для глинистых материалов, а для деформируемых нанопористых полимеров, предложена модель, учитывающая сорбцию, деформацию и перколяцию (SDP model), с использованием для расчетов метода молекулярной динамики [25].

Другим, более простым эмпирическим подходом является аппроксимация экспериментальных данных по зависимости эффективных коэффициентов диффузии от какой-либо реально измеряемой характеристики материала (как правило, это плотность скелета) подходящей математической функцией [10, 26]. На качество предсказаний при обоих подходах влияют прежде всего неопределенности экспериментальных данных, о которых говорилось выше. Эмпирическая аппроксимация зависимостей только от одной, пусть главной, характеристики системы еще сильнее ограничивает применимость

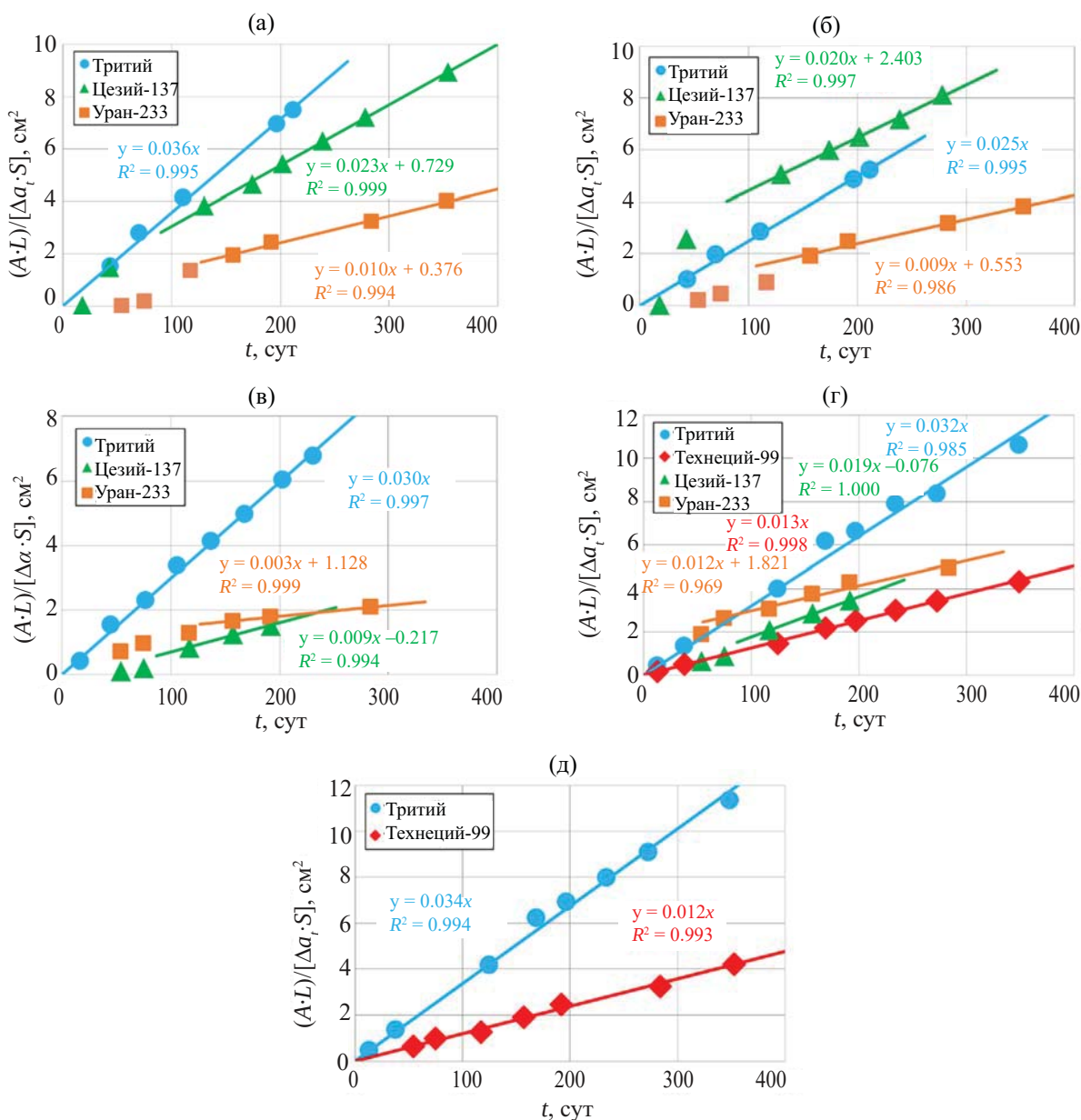


Рис. 4. Выход и аппроксимация участков стационарной диффузии радионуклидов из модельных растворов МПВ (^3H) и МВ (^{99}Tc , ^{137}Cs , ^{233}U) через уплотненные образцы глинистых материалов: (а) – КБ ($\rho_t = 1.30 \text{ г/см}^3$), (б) – ТБ ($\rho_t = 1.18 \text{ г/см}^3$), (в) – ТЗ ($\rho_t = 1.95 \text{ г/см}^3$), (г) – КВ ($\rho_t = 1.13\text{--}1.22 \text{ г/см}^3$), (д) – ХБ ($\rho_t = 0.96\text{--}0.97 \text{ г/см}^3$).

такого подхода. В качестве иллюстрации этого в табл. 8 приведено сравнение результатов расчета эффективных коэффициентов поровой диффузии трития для образцов глинистых материалов, использованных в экспериментах (табл. 6), с результатами расчетов по эмпирическим формулам из работ [10, 26]. Разница оценок увеличивается с уменьшением плотности скелета образцов и составляет максимально около одного десятичного порядка по

сравнению с расчетом согласно работе [10] и еще больше для расчета согласно работе [26].

Для того, чтобы улучшить эмпирические зависимости, необходимо учесть все главные факторы, влияющие на поровую диффузию. Прежде всего, это характеристики частицы раствора, которую образует тот или иной радионуклид. Эти характеристики определяются свойствами химического элемента. Близкие по физико-химическим свойствам

Таблица 8. Значения эффективных коэффициентов поровой диффузии трития в образцах глинистых материалов с разной плотностью скелета по экспериментальным данным (табл. 6) и по эмпирическим формулам из работ [10, 26], $D_e \times 10^7, \text{см}^2/\text{с}$

Источник данных	Материал	$\rho_r, \text{г/см}^3$				
		0.97	1.18	1.22	1.30	1.96
Табл. 6	Разные глины	3.9 ± 0.2	4.2 ± 0.3	3.7 ± 0.3	4.1 ± 0.3	3.5 ± 0.3
Расчет по [10]	Бентонит FEBEX	26 ± 9	17 ± 6	16 ± 6	13 ± 5	3 ± 1
Расчет по [26] ($R^2 = 0.94$)	Бентониты Kunigel-V1 и MX-80	56	33	30	24	4.4

элементы, конечно, можно рассматривать группой, но едва ли можно объединять в одну группу все катионы или все анионы, как это было предложено в работе [26].

Вторым фактором является водонасыщенность глинистых материалов. Для ее характеристики можно использовать абсолютную влажность (массовую долю воды), которая может быть определена экспериментально, но для полностью насыщенных материалов можно также использовать пористость, как долю пространства, не занятую частицами глинистых минералов. Пористость может быть рассчитана по формуле (3) из плотности скелета материала и среднего значения кристаллохимической плотности минеральных частиц.

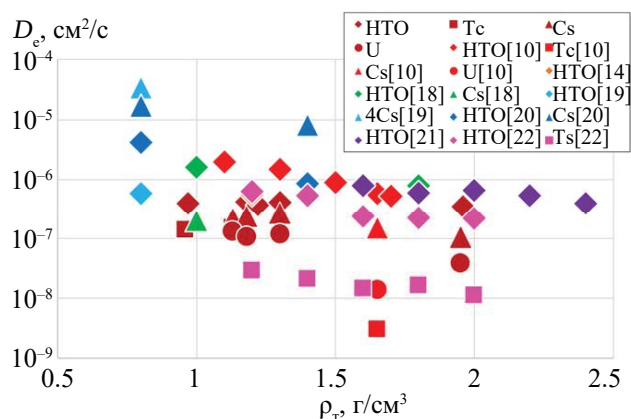


Рис. 5. Экспериментальные данные по зависимости эффективных коэффициентов диффузии радионуклидов от плотности скелета глинистых материалов: настоящая работа – разные глины (табл. 1), [10] – бентонит FEBEX (Испания): 93% Са-сметита; [14] – бентонит MX-80 (США): 88.6% Na-сметита; [18] – Kunipia-F: обогащенный 95% Na-монтмориллонит из бентонита Kunigel-V1 (Япония); [19] – Kunipia-P: обогащенный 99.9% Na-монтмориллонит из бентонита Kunigel-V1 (Япония); [20] – 95% Са-монтмориллонит, полученный из Kunipia-F; [21] – аргиллит (каолинит + иллит) из района Тамасу (Китай); [22] – бентонит MX-80 (США).

Третьим фактором является структура пористости. В отличие от консолидированных кристаллических горных пород и искусственных материалов, например, портландцементных бетонов, пористость рыхлых материалов характеризуется практически 100%-ной непрерывностью. В то же время в глинистых материалах существует два уровня пористости, соотношение которых определяет ее результирующий эффект для диффузии: межзерновая пористость и межслоевая пористость смектитовых минералов. Таким образом, в качестве структурной характеристики для пористости глинистых материалов можно использовать количество (долю) смектитовых минералов (монтмориллонита).

Наконец, для всех радионуклидов, за исключением трития, важнейшим фактором диффузии может быть состав раствора. Влияние этого фактора многоплановое: от образования радионуклидом различных по строению и составу частиц в растворе до конкуренции в физико-химических процессах с другими частицами. В качестве характеристики раствора использовалась общая соленость [19, 20], но это удобно для однокомпонентного или однотипного солевого фона, например, NaCl или морской воды. В случае многокомпонентных (по катионному и анионному составу) выщелатов матричных и конструкционных материалов подземной водой влияние общей солености неоднозначно. Поэтому в качестве фактора влияния раствора была выбрана средняя за время стационарной диффузии концентрация радионуклида в поровом растворе со стороны источника ($C_{\text{пор}}$, табл. 6), которая устанавливалась при взаимодействии всех растворенных компонентов.

Пористость (ϵ) и массовая доля смектита ($C_{\text{см}}$) в образцах не являются абсолютно независимыми характеристиками, как это можно видеть из данных на рис. 6, а. Действительно, увеличение содержания смектита в материале приводит к усилению набуха-

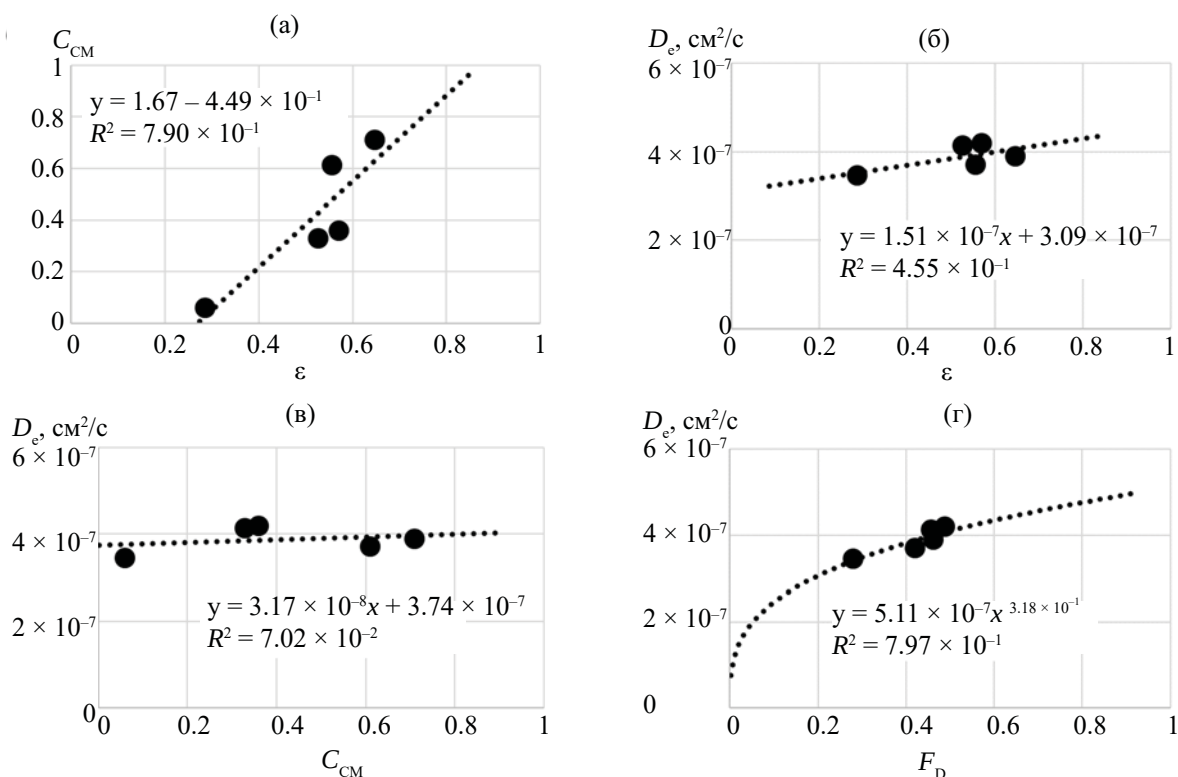


Рис. 6. Зависимость пористости от содержания смектита (а) и зависимости эффективного коэффициента поровой диффузии трития (самодиффузии воды) от пористости (б), содержания смектита (в) и фактора диффузии воды (г) для уплотненных глинистых материалов.

ния материала при насыщении водой, т.е. к увеличению его объема, уменьшению плотности скелета и увеличению общей пористости. Но на диффузию эти факторы действуют противоположно: увеличение пористости должно ускорять диффузию, а увеличение содержания смектита – замедлять, так как при этом более грубая межзерновая пористость уменьшается за счет увеличения более тонкой межслоевой.

На рис. 6, б, в видно, что корреляция пористости и эффективного коэффициента диффузии трития для изученных образцов прямо пропорциональная (положительная), но небольшая по величине, а корреляция между массовой долей смектита и $D_e^{H_2O}$ практически отсутствует. С учетом взаимозависимости ε и C_{cm} такие соотношения свидетельствуют о преобладающем влиянии пористости по сравнению с содержанием смектита на эффективный коэффициент диффузии трития. Поэтому для расчета общего фактора диффузии (F_D) вклад содержания смектита был принят с весом 0.4:

$$F_D^{H_2O} = \varepsilon(1 - 0.4C_{cm}). \quad (11)$$

Веса для частных факторов диффузии (пористости, массовой доли смектита, концентрации радионуклида в поровом растворе) подбирали таким образом, чтобы значение F_D находилось в диапазоне от нуля до единицы, а значения R^2 для уравнений аппроксимации экспериментальных данных по зависимости эффективных коэффициентов диффузии от общего фактора диффузии были максимальные. Зависимость $D_e^{H_2O}$ от $F_D^{H_2O}$ для экспериментальных образцов (рис. 6, г) хорошо ($R^2 = 0.80$) описывалась степенной функцией

$$D_e^{H_2O} = 5.11 \times 10^{-7}(F_D^{H_2O})^{0.32}. \quad (12)$$

Для эффективного коэффициента поровой диффузии цезия в уплотненных глинистых материалах кроме зависимостей от пористости и содержания смектита на рис. 7 приведена зависимость от средней за время стационарной диффузии концентрации цезия в поровом растворе образца со стороны источника диффузионной ячейки ($C_{пор}^{Cs}$). В отличие от двух первых зависимостей, корреляция D_e^{Cs} с концентрацией цезия в поровом растворе получи-

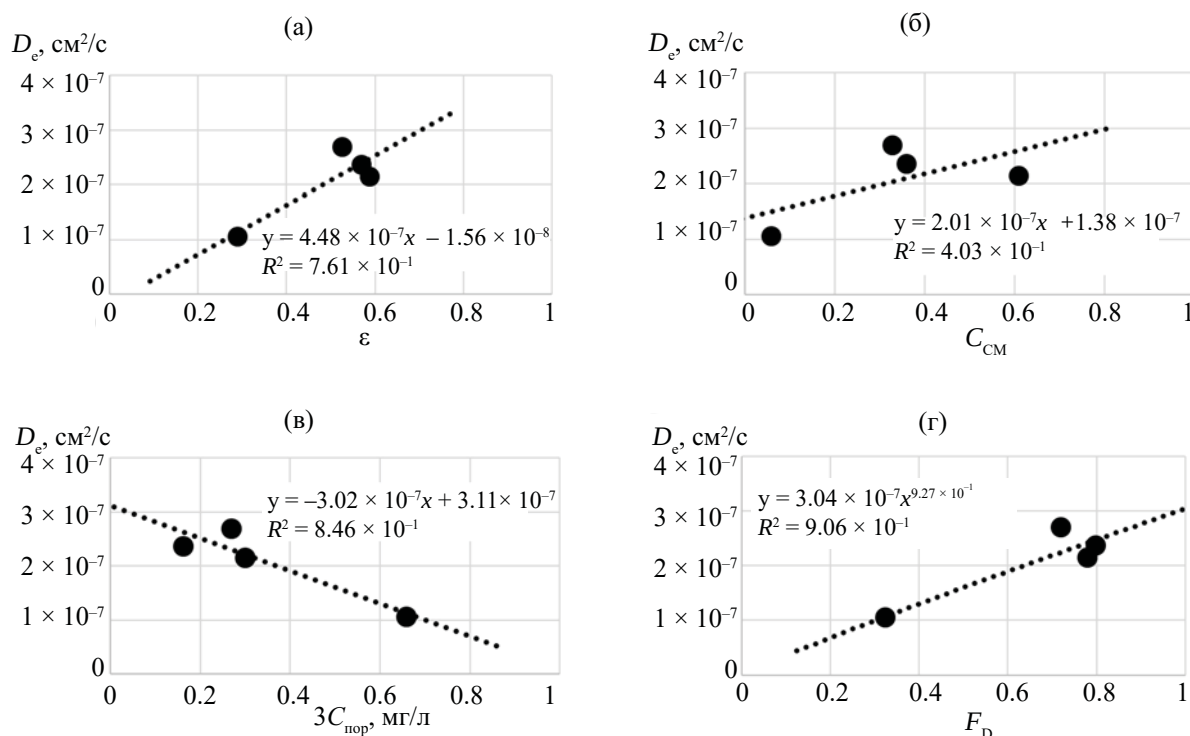


Рис. 7. Зависимости эффективного коэффициента поровой диффузии цезия из раствора МВ от пористости (а), содержания смектита (б), концентрации в поровом растворе (в) и фактора диффузии цезия (г) для уплотненных глинистых материалов.

лась обратно пропорциональной (отрицательной). Исходя из соотношений коэффициентов корреляции каждому из частных факторов диффузии был придан свой вес, и выражение для общего фактора диффузии было записано как

$$F_D^{Cs} = 1.5\varepsilon(1 - 0.1C_{см}) - 0.5C_{пор}^{Cs}. \quad (13)$$

Зависимость D_e^{Cs} от F_D^{Cs} для экспериментальных образцов была описана степенной функцией ($R^2 = 0.91$):

$$D_e^{Cs} = 3.04 \times 10^{-7}(F_D^{Cs})^{0.93}. \quad (14)$$

Для урана характер зависимостей эффективного коэффициента поровой диффузии от частных факторов диффузии был подобен цезию. Выражение для общего фактора диффузии было записано как

$$F_D^U = 1.5\varepsilon(1 - 0.2C_{см}) - 0.5C_{пор}^U. \quad (15)$$

От выражения для F_D^{Cs} оно отличается чуть более высоким значением веса содержания смектита в материале. Зависимость D_e^U от F_D^U для экспериментальных образцов была описана степенной функцией ($R^2 = 0.94$)

$$D_e^U = 1.95 \times 10^{-7}(F_D^U)^{1.65}. \quad (16)$$

Таким образом, закономерности поровой диффузии трития, цезия и урана в глинистых материалах представлены как влияние на эффективные коэффициенты диффузии радионуклидов общего фактора диффузии, суммирующего эффект частных факторов: пористости образца, содержания смектита и концентрацию радионуклида в поровом растворе. Эффективные коэффициенты диффузии этих радионуклидов могут быть оценены численно по значениям частных факторов диффузии с использованием выражений (11)–(16). Для анализа факторов, влияющих на диффузию технеция, пока недостаточно данных.

Поскольку предложенные численные решения выведены на базе экспериментальных данных для определенной модельной химической системы (табл. 3), отражающей состав выщелатов фосфатной матрицы РАО подземными водами в присутствии глинистых барьерных материалов, то возможность их применения для альтернативных химических систем, например, выщелатов боросиликатных или

портландцементных матриц РАО, требует дальнейших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Четыре выделенных частных фактора, характеризующие состояние диффузионной системы в поровых растворах барьерных глинистых материалов, по своей значимости располагаются в следующей последовательности: химический элемент (радионуклид), пористость (влажность) глинистой матрицы, концентрация радионуклида в поровом растворе, содержание смектита в составе материала. Эффективные коэффициенты диффузии для исследованных радионуклидов понижались в ряду $\text{HTO} > \text{Cs} > \text{Tc} > \text{U}$ независимо от остальных условий. Значимость остальных частных факторов была оценена по их вкладу в общий фактор диффузии. Уменьшение пористости (влажности) глинистой матрицы, обратно пропорциональное увеличению плотности скелета, способствовало замедлению диффузии. Также замедляло диффузию цезия и урана повышение их концентрации в поровом растворе.

Последним по значимости фактором влияния на диффузию оказалось содержание смектита в глинистом материале, которое определяет соотношение межзерновой и межслоевой пористости. Увеличение доли смектита способствовало замедлению диффузии, но, во-первых, этот эффект оказался гораздо ниже ожидаемого, во-вторых, непонятно, почему его значимость уменьшалась в последовательности $\text{HTO} > \text{U} > \text{Cs}$. Возможно, ответ заключается в двойственности проявления этого фактора: с одной стороны, увеличение доли смектита приводит к изменению поровой структуры, отрицательно влияющему на диффузию радионуклидов, с другой – в результате набухания увеличивается содержание воды в материале, а этот фактор влияет на диффузию положительно и более значительно.

В настоящее время едва ли реально построить, а тем более верифицировать по экспериментальным данным общую модель поровой диффузии для всех радионуклидов, прежде всего из-за соотношения диапазона вариации значений эффективных коэффициентов диффузии и интервала неопределенностей экспериментальных данных. Однако частные эмпирические решения для численного прогноза

диффузионных свойств глинистых материалов в конкретных физико-химических условиях вполне пригодны для расчетов миграции радионуклидов и достоверной оценки безопасности защитных инженерных барьеров.

В отношении преимуществ для создания защитного барьера при захоронении РАО однозначного лидера из испытанных материалов по изученным свойствам (диффузия, сорбция, концентрация в поровом растворе) не выявлено. Одни материалы обеспечивали минимизацию диффузионного переноса радионуклидов за счет низкой общей пористости, другие – за счет изменения структуры пористости под влиянием набухания смектита, третьи – за счет химических особенностей, благоприятных для понижения концентраций радионуклидов в поровом растворе в результате сорбции и осаждения. Это приводило в итоге к близким результатам. Для того, чтобы добиться синергетического эффекта, необходимо подобрать или создать материал, который будет обладать максимально достижимым комплексом полезных свойств. Но эта задача лежит за рамками данной работы.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Delage P., Cui Y. J., Tang A.M.* // J. Rock Mech. Geotech. Eng. 2010. Vol. 2, N 2. P. 111.
2. *Dohrmann R., Kaufhold S., Lundqvist B.* // Developments in Clay Science / Eds F. Bergaya, G. Lagaly. Elsevier, 2013. Vol. 5, Ch. 5.4. P. 677.
3. Characterization of Swelling Clays as Components of the Engineered Barriers System for Geological Repositories: IAEA-TECDOC-1718. Vienna: IAEA, 2013. 102 p.
4. *Sellin P., Leupin O.X.* // Clays Clay Miner. 2013. Vol. 61, N 6. P. 477.

5. Birgersson M., Hedström M., Karnland O., Sjöland A. // Geological Repository Systems for Safe Disposal of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Waste / Eds. M.J. Apted, J. Ahn. Woodhead, 2017. 2nd ed, Ch. 12. P. 319.
6. Ильина О. А., Крупская В. В., Винокуров С. Е., Калмыков С. Н. // Радиоактивные отходы. 2019. № 4 (9). С. 71.
7. Вашман А.А., Демин А.В., Крылова Н.В., Кушиков В.В., Матюнин Ю.И., Полуэктов П.П., Поляков А.С., Тетерин Э.Г. // Фосфатные стекла с радиоактивными отходами / Под ред. А.А. Вашмана, А.С. Полякова. М.: ЦНИИАтоминформ, 1997. 172 с.
8. Мартынов К.В., Захарова Е.В. // Радиохимия. 2021. Т. 63, № 1. С. 80.
9. Кочкин Б.Т., Мальковский В. И., Юдинцев С. В. Научные основы оценки безопасности геологической изоляции долгоживущих радиоактивных отходов (Енисейский проект). М.: ИГЕМ РАН, 2017. 384 с.
10. Garcia-Gutierrez M., Cormenzana J.L., Missana T., Mingarro M., Molinero J. // J. Iber. Geol. 2006. Vol. 32, N 1. P. 37.
11. Мартынов К.В., Коневник Ю.В., Захарова Е.В. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 4. С. 371.
12. Martynov K.V., Konstantinova L.I., Konevnik Yu.V., Proshin I.M., Zakharova E.V. // Exp. Geosci. 2014. Vol. 20, N 1. P. 94.
13. Мартынов К.В., Захарова Е.В. // Тр. Всерос. ежегод. семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (М., 2022) / Отв. редактор О.А. Луканин. М.: ГЕОХИ РАН, 2022. С. 379.
14. Kong J., Lee C.-P., Sun Y., Hua R., Liu W., Wang Z., Li Y., Wang Y. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2021. Vol. 328. P. 717.
15. Мартынов К.В., Захарова Е.В., Кулюхин С.А. // Радиоактивные отходы. 2022. № 2 (19). С. 68.
16. Tsai T.-L., Tsai S.-C., Chang D.-M., Cheng W.-H. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2021. Vol. 330. P. 1317.
17. Wolfrum C., Lang H., Moser H., Jordan W. // Radiochim. Acta. 1988. Vol. 44/45. P. 245.
18. Kozaki T., Sato Y., Nakajima M., Kato H., Sato S., Ohashi H. // J. Nucl. Mater. 1999. Vol. 270. P. 265.
19. Tachi Y., Yotsuji K. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2014. Vol. 132. P. 75.
20. Fukatsu Y., Yotsuji K., Ohkubo T., Tachi Y. // Appl. Clay Sci. 2021. Vol. 211. Article 106176.
21. Lee C.-P., Hu Y., Tien N.-C., Tsai S.-C., Shi Y., Liu W., Kong J., Sun Y. // Minerals. 2021. Vol. 11. P. 875.
22. Lee C.-P., Hu Y., Chen D., Tien N.-C., Tsai S.-C., Shi Y., Lee I.-H., Ni C.-F. // Minerals. 2021. Vol. 11, N 10. Article 1075.
23. Ochs M., Lothenbach B., Wanner H., Sato H., Yui M. // J. Contam. Hydrol. 2001. Vol. 47. P. 283.
24. Tachia Y., Yotsujia K., Suyamaa T., Ochs M. // J. Nucl. Sci. Technol. 2014. Vol. 51, N 10. P. 1191.
25. Zhang C., Shomali A., Coasne B., Derome D., Carmeliet J. // ACS Nano. 2023. Vol. 17. P. 4507.
26. Ochs M., Talerico C. SR-Can. Data and Uncertainty Assessment. Migration Parameters for the Bentonite Buffer in the KBS-3 Concept: Technical Report TR-04-18. Stockholm, 2004. 155 p.

Diffusion of Tritium, Technetium, Cesium, and Uranium from Phosphate Glass Leachates in Pore Solution of Clay Materials

K. V. Martynov*, Yu. V. Konevnik, E. V. Zakharova

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119071 Russia
*e-mail: mark0s@mail.ru

Received April 13, 2023; revised June 16, 2023; accepted June 20, 2023

The through diffusion method at room temperature was used to study the migration of radionuclides (^3H , ^{99}Tc , ^{137}Cs , ^{233}U) in compacted samples of clay materials during pore diffusion from a model leachate of the RW phosphate matrix with a total salt content of about 400 mg/L. Based on the results of the experiments, the effective diffusion coefficients and coefficients of the sorption distribution of radionuclides for the studied barrier clay materials were determined. Regularities of the diffusion transfer of tritium, cesium and uranium depending on the structure, mineral composition of clay materials and the content of radionuclides in the pore solution are revealed. Numerical models are proposed for calculating the effective pore diffusion coefficients of these radionuclides. There are still insufficient data to analyze the factors affecting the diffusion of technetium.

Keywords: radioactive waste, underground disposal, phosphate glass, groundwater, radionuclides, leaching, migration, clay barrier, smectite, pore solution, diffusion, sorption retention, sedimentation

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ^{90}Sr В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ И ВОДАХ КОНТРОЛЬНО-НАБЛЮДАТЕЛЬНЫХ СКВАЖИН ПУНКТОВ ДОЛГОВРЕМЕННОГО ХРАНЕНИЯ И ЗАХОРОНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

© 2023 г. А. В. Воронина*, Н. В. Белоконова

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002, Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
*e-mail: av.voronina@mail.ru

Поступила в редакцию 11.02.2023, после доработки 28.04.2023, принята к публикации 03.05.2023

Определены оптимальные условия концентрирования ^{90}Sr из проб природных вод карбонатсодержащим гидроксидом циркония марки Т-3К. Разработан метод определения ^{90}Sr в природных водах с концентрированием стронция сорбентом Т-3К с низким пределом обнаружения: из проб воды объемом 1 л – 0.03 Бк/л, объемом 2 л – 0.02 Бк/л. Метод апробирован при проведении мониторинга ^{90}Sr в природных водоемах на территории Свердловской и Челябинской областей и в пробах вод контрольно-наблюдательных скважин на территории пункта долговременного хранения радиоактивных отходов. Показано, что разработанный метод может применяться без постоянного контроля выхода стронция в концентрат для природных вод с концентрацией кальция ≤ 76 мг/л и общей жесткостью ≤ 5.2 ммоль/л, а с учетом установленного выхода из проб воды объемом 1 л – $91 \pm 1\%$, объемом 2 л – $81 \pm 2\%$, что упрощает и ускоряет анализ. При более высокой жесткости природных вод для определения выхода стронция в концентрат могут быть использованы зависимости выхода стронция от концентрации кальция или жесткости воды, приведенные в статье.

Ключевые слова: природные воды, захоронение радиоактивных отходов, радиоэкологический мониторинг, радиохимический анализ, стронций-90, карбонатсодержащий гидроксид циркония, сорбция.

DOI: 10.31857/S0033831123040093, EDN: IMMPOV

Искусственные радионуклиды продолжают поступать в объекты гидросферы несмотря на меры борьбы с загрязнениями, что приводит к загрязнению поверхностных и грунтовых вод [1]. Основными источниками загрязнения природных водоемов искусственными радионуклидами являются испытания ядерного оружия [2, 3], штатная деятельность и аварии на предприятиях ядерного топливного цикла [4, 5]. Ведущую роль в загрязнении природных вод играют долгоживущие изотопы ^{137}Cs и ^{90}Sr . ^{90}Sr является одним из радиотоксичных радионуклидов, обладая не только длительным периодом полураспада, но и высоким сродством к костной ткани и высокой энергией β -излучения дочернего радиону-

клида ^{90}Y , что вызывает необходимость контроля за его поступлением в природные воды.

Особую актуальность проблема мониторинга искусственных радионуклидов в поверхностных и подземных водах приобретает в местах расположения предприятий ядерного топливного цикла, хранения и захоронения радиоактивных отходов. Для контроля санитарно-защитных зон радиационно-опасных предприятий необходима разработка высокочувствительных и экспрессных методов определения ^{90}Sr . Минимально определяемая активность (МОА) ^{90}Sr в водных объектах окружающей среды (в поверхностных водах и водах контрольно-наблюдательных скважин) должна составлять 0.02 Бк/л. Существующие методы анализа не обеспечивают

решение этой задачи из-за влияния на определение ^{90}Sr матричного состава пробы. Повышение чувствительности методов определения ^{90}Sr является сложной задачей из-за интенсивных матричных помех, связанных с содержанием в природных водах макроколичеств щелочноземельных элементов. Методы определения радионуклидов с низким пределом обнаружения требуют включения в схему анализа стадий концентрирования радионуклидов из проб воды с последующим селективным выделением анализируемого вещества. Основным конкурирующим катионом, влияющим на сорбцию ^{90}Sr на стадиях концентрирования и селективного выделения, является кальций. Концентрация кальция в природных водах колеблется в пределах 1–100 мг/л в поверхностных водах, до 10–250 мг/л в подземных водах и до 600 мг/л в соленых озерах и морских водах [6–13].

Тагакаи с соавторами [14] предложили использовать масс-спектрометрию для прямого определения ^{90}Sr в пробах вод. Однако предел обнаружения стронция методом масс-спектрометрии составляет 2.3 Бк/л, тогда как методы, основанные на измерении радиоактивности, обычно имеют предел обнаружения менее 0.5 Бк/л. Из пробы объемом 1 л, даже из морской воды, стронций может быть извлечен напрямую с относительно удовлетворительным выходом (более 50%). В случае низкой активности ^{90}Sr в природной воде такой низкий химический выход может привести к значительной неопределенности результатов. Хоу и Роос [15] провели критическое сравнение радиометрических и масс-спектрометрических методов определения радионуклидов в различных пробах и показали, что радиометрические методы требуют много времени и труда, предварительного химического разделения и концентрирования радионуклидов во избежание помех от других радионуклидов и проблем с самопоглощением излучения ^{90}Sr из-за присутствия в образце кальция или стабильного стронция. Тем не менее, радиометрические методы по-прежнему остаются наиболее важными для рутинного анализа проб природных вод.

Используемые методы определения ^{90}Sr предполагают стадии концентрирования ^{90}Sr или ^{90}Y из пробы воды с последующим селективным разделением, подготовкой источника для измерения и измерением. Концентрирование радионуклидов

проводят методами упаривания, осаждения или соосаждения, ионообменной хроматографии, тогда как для селективного разделения ^{90}Y или ^{90}Sr используют в основном экстракционную хроматографию. Исходные пробы вод или счетные образцы для измерения выдерживают до равновесия в генетически связанной паре ^{90}Sr – ^{90}Y . Минимально определяемая активность в предлагаемых методах варьирует от 0.15 до 0.3 Бк/л. Большое количество стадий обуславливает низкий выход и высокую погрешность определения ^{90}Sr .

Ряд методов основан на селективном выделении и измерении ^{90}Y . В методике измерений объемной активности ^{90}Sr в пробах природных вод (пресных и минерализованных), разработанной ВИМС, проводят концентрирование радионуклида из проб объемом 1 л путем осаждения гидроксидов с последующим растворением осадка в 7 М HNO_3 , хроматографическим отделением иттрия на анионите АВ-17-8 и десорбцией 7 М HNO_3 , осаждением оксалата иттрия и радиометрированием счетного образца. Минимально определяемая активность в методе составляет 0.3 Бк/л с погрешностью определения 30% [16].

В работе [17] концентрирование ^{90}Y из проб морской воды объемом до 40 л проводят соосаждением с гидроксидами или фторидами, выделение – методом экстракционной хроматографии (смола DGA, N), измерение – на газовом пропорциональном счетчике. Минимально определяемая активность составляет 0.15 Бк/л, погрешность определения активности не указана.

В радиоаналитических методах для селективного выделения ^{90}Sr используют сорбенты на основе ди-*трет*-бутилдициклогексано-18-краун-6 (ДТБД-ЦГ18К6) на различных носителях, в частности смоле SR [18–21]. Кальций, как химический аналог стронция, не обладает сродством к смоле SR, однако если количество сорбированного на 2 мл колонке кальция превышает 300 мг, извлечение стронция ухудшается. К снижению выхода на смоле SR приводит и высокое содержание (>8 мг) стабильного стронция в пробе. Конкурирующее влияние при сорбции может оказывать барий, обладающий сродством к смоле SR в растворе 1–5 М HNO_3 .

Так, в методе [22] концентрирование ^{90}Sr проводят из проб питьевой, минеральной и грунтовой

воды с низким содержанием солей и растворенной органики объемом 0.5–1 л (при большем объеме пробы необходимо упарить) на катионообменной смоле С8-В500-М-Н или соосаждением стронция с фосфатом кальция. Для проб грунтовых и сточных вод проводят окисление и соосаждение стронция с фосфатом кальция, выделение стронция на смоле SR. В качестве методов измерения используют радиометрию или спектрометрию. В методике не указана МОА, погрешность определения составляет 8%.

Граhek и др. [23] изучали влияние матрицы на химический выход стронция на смоле SR. Увеличение концентрации Sr, Ca и Na приводит к снижению выхода стронция на смоле SR. В присутствии 1 г Ca и 1 г Na они получили выход Sr 85% (5 мг носителя Sr); дальнейшее увеличение содержания Sr и других элементов снизило выход Sr ниже 50%. Однако выход можно увеличить до 75%, если отделить Na и часть Ca от Sr на анионообменной колонке со спиртовым раствором азотной кислоты и окончательным отделением Ca от Sr на колонке со смолой Sr.

В работе [19] описан метод выделения радионуклидов стронция из объектов окружающей среды, основанный на селективном извлечении стронция раствором дициклогексано-18-краун-6 в тетрахлорэтане из раствора азотной кислоты. В качестве носителя используют высокопористую матрицу из сополимера стирола и дивинилбензола. Метод включает выщелачивание образца, прокаленного при 500–600°C, азотной кислотой с окончательной регулировкой до 1.5–2.0 М HNO_3 ; элюирование азотнокислого экстракта через экстракционную хроматографическую колонку; промывку колонки 1.5–2.0 М HNO_3 ; десорбцию стронция горячей водой; осаждение карбоната стронция и измерение β -активности осадка. Химический выход указан только из азотнокислого экстракта образца и для стадии хроматографического разделения и составляет >95%.

В качестве аналогов сорбента SR Resin производства компании TrisKem International для определения радионуклидов стронция в жидких радиоактивных отходах и радиоактивно загрязненных природных объектах в работе [20] предложены образцы импрегнированных сорбентов на основе ДТБДЦГ18К6 и гидрофобизированного силикагеля, стирол-дивинилбензольных носителей различных

марок. Максимально достигаемый коэффициент распределения ^{90}Sr 158 $\text{см}^3/\text{г}$ получен для сорбента на основе ДТБДЦГ18К6 и 1-октанола в растворе 7 моль/ дм^3 HNO_3 . Коэффициенты распределения остаются невысокими, и статическая емкость синтезированных сорбентов по стронцию в азотнокислых растворах тоже невысока. В работе нет данных об обеспечиваемом выходе стронция в концентрат при использовании разработанных сорбентов в методах радиохимического определения ^{90}Sr .

Епимахов с соавторами [24] предложил метод комплексного радиохимического анализа, в котором концентрирование ^{90}Sr проводят сильнокислотным катионитом КУ-2 с последующим элюированием ^{90}Sr – ^{90}Y 2 моль/л HNO_3 , очисткой от железа осаждением и переосаждением гидроксидов с NH_4OH , вводом в раствор носителя Y^{3+} , выдержкой раствора для накопления ^{90}Y 12–14 сут, последующим выделением ^{90}Y путем осаждения $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, прокаливанием осадка и получением Y_2O_3 . Химический выход Sr по методике составляет $80 \pm 5\%$, Y – $97.0 \pm 2.5\%$. Активность счетного образца определяют на малофоновом радиометре типа УМФ-2000. Метод обеспечивает достаточно высокий выход стронция и иттрия в образец, но является многоступенчатым и трудозатратным.

Коха и др. [25] сообщили, что использование колонки объемом 1 мл, заполненной смолой SuperLig®620, позволяет выделить Sr со 100%-ным выходом из 1–2 л пробы при скорости потока до 10 мл/мин. Предел обнаружения 0.3 Бк/л был достигнут только для пробы объемом 100 мл при использовании TriCarb 3180 со временем счета 60 мин. При использовании Quantulus GCT с коррекцией GCT (высокая GCT) предел обнаружения составляет 0.15 Бк/л. Все результаты удовлетворительны с относительной погрешностью менее 8%.

Бежин и др. [26] изучали предварительное концентрирование ^{90}Sr с использованием различных типов неорганических сорбентов из морской воды для аналитических целей.

Сложность анализа природных вод на ^{90}Sr вследствие присутствия высоких концентраций макрокомпонентов обуславливает интерес к поиску методов более селективного концентрирования стронция, позволяющих снизить влияние макрокомпонентов и уменьшить их выход в образец для

радиометрирования до приемлемых величин. Для снижения МОА необходимо уменьшение количества стадий и увеличение выхода ^{90}Sr в счетный образец. Интерес в качестве сорбента для разработки метода определения ^{90}Sr в природных водах представляет сорбент Т-3К производства АО «Неорганические сорбенты», г. Заречный. В работе [27] исследованы физико-химические и сорбционные свойства сорбента Т-3К, показавшие перспективность его использования в качестве сорбента для концентрирования ^{90}Sr из природных вод различного состава.

В настоящей работе предложен и апробирован метод определения ^{90}Sr в природных водах с пределом обнаружения 0.02 Бк/л, основанный на концентрировании ^{90}Sr сорбентом Т-3К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сорбент Т-3К по химическому составу является карбонатсодержащим гидроксидом циркония сферической грануляции с гранулометрическим составом 0.4–1.0 мм. Для разработки метода определения ^{90}Sr в природных водах и водах контрольно-наблюдательных скважин пунктов долговременного хранения и захоронения радиоактивных отходов исследовали рабочую область pH, закономерности концентрирования стронция в динамических условиях, влияние на выход стронция в концентрат содержания кальция и магния в природных водах, а также оценивали сорбцию радионуклидов, оказывающих влияние на определение ^{90}Sr .

Зависимость сорбции стронция от pH раствора исследовали из предварительно отстоянной, отфильтрованной водопроводной воды с концентрацией стронция 1 мг/л, меченной радионуклидом ^{90}Sr с удельной активностью 10^4 Бк/л. Концентрацию стронция устанавливали добавлением раствора SrCl_2 , значение pH – добавлением растворов HCl или NaOH . Соотношение объема раствора и массы сорбента составляло 50 мг/30 мл. Время контакта растворов с сорбентом – 1 неделя. Измерение проб в условиях равновесия ^{90}Sr – ^{90}Y проводили на полупроводниковом альфа-бета-радиометре УМФ-2000 (производство Доза, Россия).

Селективность сорбции ^{90}Sr из природных вод сорбентом Т-3К исследовали в присутствии радио-

нуклида ^{137}Cs . Сорбцию проводили из слабоминерализованной воды с концентрацией цезия 0.01 мг/л и удельной активностью 2×10^4 Бк/л. Концентрацию цезия задавали раствором CsCl . Измерение проб проводили на УМФ-2000.

Для выбора оптимальных условий концентрирования ^{90}Sr из проб природных вод сорбцию стронция в динамике проводили многократно из проб слабоминерализованной воды объемом 0.5, 1, 2 и 5 л без коррекции pH в режиме однократного концентрирования, для проб объемом 0.5 л – дополнительно двукратного концентрирования. Естественное значение pH воды в разных экспериментах изменялось в интервале pH 7.0–8.3. Концентрации щелочных и щелочноземельных металлов, определенные в пробах воды методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, изменялись в диапазонах (мг/л): Na 3.96–23.4, K 1.2–1.4, Ca 14.3–33.04, Mg 7.2–12.9, Ba 0.01–0.03, Sr 0.09–0.13. Через колонку, загруженную сорбентом, пропускали предварительно отстоянную, отфильтрованную и меченную радионуклидом ^{90}Sr водопроводную воду, проводя сорбционное концентрирование и определяя выход ^{90}Sr в концентрат на стадии сорбции. В отдельном эксперименте фильтрат пропускали через сорбент повторно, проводя двойное концентрирование. Исследовали влияние на выход стронция в концентрат массы сорбента, скорости пропускания раствора. Измерения проводили на полупроводниковом альфа-бета-радиометре УМФ-2000.

Выход на стадии сорбции рассчитывали по формуле (1):

$$B_1 = \frac{I_{\text{исх}} - I_{\text{р}}}{I_{\text{исх}} - I_{\text{ф}}}, \quad (1)$$

где B_1 – выход на стадии сорбции, $I_{\text{исх}}$ – исходная скорость счета раствора, $I_{\text{р}}$ – скорость счета фильтрата, $I_{\text{ф}}$ – скорость счета фона.

Десорбцию стронция исследовали в статическом и динамическом режиме растворами 0.1 и 1 М HCl . Для реализации десорбции в статическом режиме сорбент выгружали из колонки и приводили в контакт с десорбирующим раствором, исследуя зависимость степени десорбции от времени контакта растворов с сорбентом Т-3К. В динамическом режиме исследовали зависимости степени десорбции от количества десорбирующего раствора и скорости пропускания раствора через колонку. Для этого

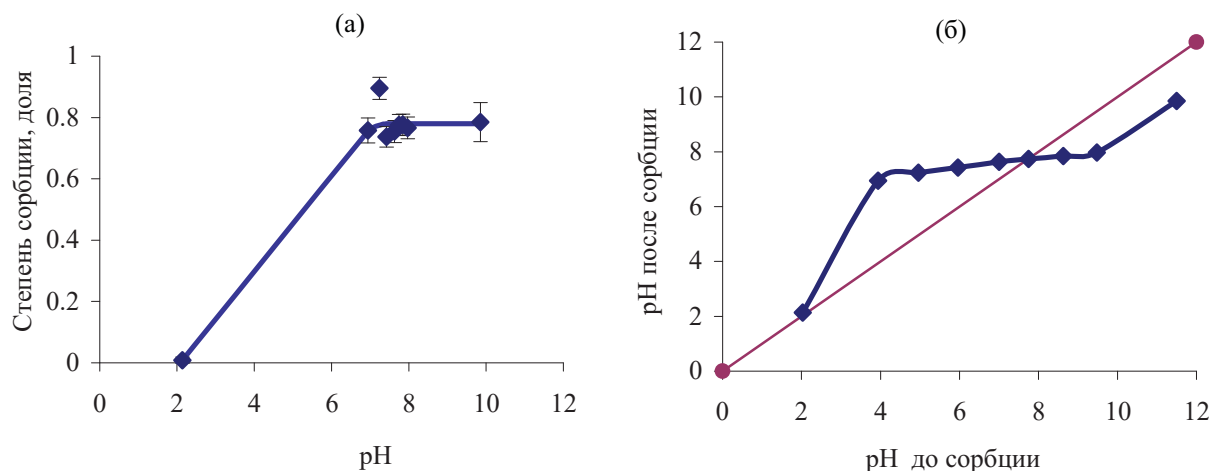


Рис. 1. Влияние pH раствора на сорбцию стронция сорбентом Т-3К: зависимость степени сорбции от pH раствора (а), зависимость значения pH после сорбции от исходного значения pH (б).

после стадии сорбции ^{90}Sr сорбентом Т-3К через колонку пропускали десорбирующий раствор, отбирая его для анализа. Для определения требуемого объема десорбирующего раствора в ряде экспериментов раствор отбирали фракциями по 2 мл.

Расчет степени десорбции проводили по формуле (2):

$$D_j = \frac{I_j V_j}{I_\Sigma}, \quad (2)$$

где V_j – объем десорбирующего раствора; I_j – скорость счета пробы, отобранной для измерения, I_Σ – суммарная скорость счета сорбента.

Накопленную суммарную скорость счета сорбента Т-3К рассчитывали по формуле (3):

$$I_\Sigma = B_1 I_{\text{исх}}, \quad (3)$$

где V – объем раствора, из которого проводили сорбцию; $I_{\text{исх}}$ – исходная скорость счета раствора; B_1 – выход стронция на стадии сорбции.

Выход на стадии десорбции рассчитывали по формуле (4):

$$B_2 = \Sigma D_j. \quad (4)$$

Общий выход стронция по методике рассчитывали по формуле (5):

$$B_{\text{общ}} = B_1 B_2. \quad (5)$$

По полученным результатам была предложена методика определения ^{90}Sr в пробах природных вод и вод контрольно-наблюдательных скважин пунктов хранения и захоронения радиоактивных

отходов, проведена оценка минимально определяемой активности ^{90}Sr в пробе и времени измерения счетного образца с учетом требуемой погрешности определения активности ^{90}Sr в пробе.

Метод был апробирован при проведении мониторинга ^{90}Sr в природных водах на территории Свердловской и Челябинской областей и водах контрольно-наблюдательных скважин на территории пункта хранения радиоактивных отходов Свердловского отделения филиала «Уральский территориальный округ» ФГУП «Федеральный экологический оператор».

По результатам мониторинга проб природных вод определяли зависимость выхода стронция в концентрат от общей жесткости и концентрации кальция в пробе. Концентрации химических элементов в пробах природных вод до и после фильтрации через сорбент измеряли на масс-спектрометре NexION 350X (Perkin Elmer, США), используя для обработки результатов программу TotalQuant. Так как при проведении мониторинга не было найдено природных вод с концентрацией кальция >76 мг/л и общей жесткостью >5.2 , то для расширения диапазона жесткости исследуемых вод проводили анализ модельных растворов с разным содержанием кальция, магния и общей жесткости. Для получения модельного раствора в пробы водопроводной воды вносили CaCl_2 и MgCl_2 при массовом соотношении $\text{Ca/Mg} = 2.5$. Массовое соотношение Ca/Mg выбирали усредненное по результатам исследования 23 проб природных вод.

Таблица 1. Выход стронция в концентрат на стадии сорбции

Масса сорбента, г	Объем пробы, л	Скорость фильтрации, л/ч	Одинарное концентрирование		Двойное концентрирование	
			B_1 , %	K_d , мл/г	B_1 , %	K_d , мл/г
1	0.5	0.25	86.0	3.9×10^3	96.0	1.2×10^4
1	0.5	0.25	90.0	4.7×10^3	—	—
2	1	0.5	85.1	2.9×10^3	—	—
3	1	0.5	90.2	3.1×10^3	—	—
3	1	0.5	92.1	3.8×10^3	—	—
3	1	0.5	90.8	3.2×10^3	—	—
3	1	0.5	91.0	3.3×10^3	—	—
3	2	0.5	81.3	2.9×10^3	—	—
3	2	0.5	78.1	2.4×10^3	—	—
8	5	0.5	94.5	1.0×10^4	—	—
8	5	0.5	97.0	2.0×10^4	—	—

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость сорбции стронция сорбентом Т-3К от pH раствора

На рис. 1 представлена зависимость сорбции стронция сорбентом Т-3К от pH раствора и зависимость значения pH после сорбции от исходного значения pH водной пробы. Сорбент Т-3К эффективно поглощает стронций из водных проб с pH 5–10. Сорбент обладает буферной способностью, что приводит при сорбции стронция к сдвигу pH водной пробы с 4–10 до 7–8. Максимальное извлечение стронция достигается при исходном значении pH пробы воды 5–10. Достижимый коэффициент распределения стронция составляет $(2.08 \pm 0.04) \times 10^3$ мл/г. Такой рабочий интервал pH сорбента Т-3К является оптимальным при сорбции стронция из природных вод.

Оценка влияния мешающих определению ^{90}Sr макрокомпонентов природных вод и радионуклидных примесей

Мешающее влияние при концентрировании стронция могут оказывать макрокомпоненты природных вод, а при радиометрии ^{90}Sr – бета-излучатели, присутствующие в концентрате для измерения.

Сорбент Т-3К селективно концентрирует стронций в присутствии щелочных и щелочноземельных

металлов. Коэффициенты разделения при сорбции стронция из слабоминерализованной воды (концентрации $C_{\text{Ca}} = 14.3$ и $C_{\text{Mg}} = 7.2$ мг/л) составили для пар ионов Sr/Mg 12.8, Sr/Ca 8.9, Sr/K 227.6 [27]. При сорбции из морской воды Средиземного моря (концентрации $C_{\text{Ca}} = 158$ и $C_{\text{Mg}} = 646$ мг/л) показано, что калий, магний и барий не сорбируются Т-3К, а коэффициент разделения Sr/Ca составляет 2.6 [27]. При сорбции в динамике из родниковой воды (концентрации $C_{\text{Ca}} = 13.96$ и $C_{\text{Mg}} = 16.37$ мг/л) коэффициенты разделения Sr/Mg 74.0, Sr/Ca 51.2 [28]. Установленный ряд сродства сорбента Т-3К может быть записан как $\text{Sr} > \text{Ba}, \text{Ca} \gg \text{Mg} \gg \text{K}$ и соответствует обратному ряду произведения растворимости карбонатов. Карбонаты натрия и калия хорошо растворимы. Произведения растворимости для карбонатов щелочноземельных металлов составляют: MgCO_3 7.9×10^{-6} , CaCO_3 4.4×10^{-9} , SrCO_3 5.3×10^{-10} , BaCO_3 4.9×10^{-9} [29].

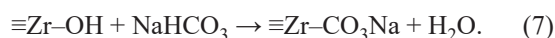
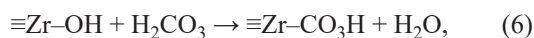
Долгоживущим радионуклидом, присутствующим в пробах природных вод, является ^{137}Cs . В случае сорбции ^{137}Cs сорбентом Т-3К ^{137}Cs будет попадать в образец для измерения и вносить погрешность в определение ^{90}Sr при β -радиометрии проб. Карбонат цезия хорошо растворим в воде; учитывая химизм сорбции, характерный для сорбента Т-3К, цезий не должен сорбироваться.

Экспериментальная проверка сорбции ^{137}Cs из слабоминерализованной воды в статике сорбентом Т-3К показала, что степень извлечения цезия сорбентом Т-3К сопоставима с погрешностью ее опре-

Таблица 2. Выход ^{90}Sr на стадии десорбции

Условия десорбции	Концентрация HCl , моль/л	Выход ^{90}Sr (B_2) на стадии десорбции, доля				Примечание
		1 ч	2 ч	3 ч	24 ч	
Статика	1	0.41	0.65	0.77	1.1 ± 0.1	Через 24 ч помутнение раствора
Динамика	0.1			0.02		
	1			0.96 ± 0.10		Оценка воспроизводимости десорбции в одинаковых условиях
	1			1.05 ± 0.20		
	1			1.2 ± 0.2		

деления: $S = 0.13 \pm 0.10$. Сорбент Т-3К получают путем модифицирования гидратированного диоксида циркония марки Т-3. Сорбент Т-3 имеет функциональные ОН-группы и обладает слабой специфичностью к цезию: коэффициент распределения цезия составляет 30 мл/г, статическая обменная емкость – 0.5 мг/г. Для получения сорбента Т-3К сорбент Т-3 обрабатывают гидрокарбонатом натрия с целью придания сорбенту специфичности к стронцию. Процесс модифицирования может быть описан уравнениями (6) и (7):



Модифицирование приводит к замещению ОН-групп группами $-\text{CO}_3\text{H}$ и $-\text{CO}_3\text{Na}$ согласно уравнениям (6) и (7) и исчезновению у сорбента Т-3К способности сорбировать цезий:

Определение выхода ^{90}Sr в концентрат на стадии сорбции

В табл. 1 приведены значения выхода ^{90}Sr в концентрат на стадии сорбции в зависимости от массы сорбента Т-3К в колонке, объема пробы и скорости пропускания раствора.

Полученные результаты показывают, что сорбент Т-3К массой 3 г в динамических условиях при однократном концентрировании обеспечивает выход стронция в концентрат на стадии сорбции из проб воды объемом 1 л $91 \pm 1\%$, из 2 л – $81 \pm 2\%$, массой 8 г из пробы объемом 5 л – $96 \pm 2\%$ при доверительной вероятности 0.95. В случае двойного концентрирования выход стронция составил $96 \pm 2\%$. Двойное концентрирование обеспечивает несколько более высокий химический выход стронция, чем однократное концентрирование. Однако

последний вариант предпочтительнее из-за меньших затрат времени.

Достижимый при концентрировании из проб воды объемом 1 л в динамических условиях коэффициент распределения стронция составляет 3.4×10^3 мл/г. Полученное значение коэффициента распределения сопоставимо с определенным по изотерме сорбции стронция из слабоминерализованной воды $(1.3 \pm 0.1) \times 10^3$ мл/г в работе [27], что свидетельствует о близости сорбции в динамике к равновесной. В условиях равновесия реализуемая емкость сорбента на фоне естественного содержания макрокомпонентов в слабоминерализованной воде составляет 30.4 ± 0.5 мг/г.

Исследование десорбции ^{90}Sr

Ранее в работе [27] при исследовании десорбции ^{90}Sr из сорбента Т-3К растворами HCl и HNO_3 различной концентрации в статике нами было показано, что наиболее подходящей кислотой для десорбции стронция является 1 М HCl . Использование для десорбции растворов HNO_3 уже через 1 ч контакта с сорбентом приводит к помутнению раствора, связанному с разрушением сорбента, и коррозии кюветы. Оказались непригодными для десорбции ^{90}Sr и растворы HCl с концентрацией >1 М. Так, при десорбции ^{90}Sr раствором 2 М HCl происходит вымывание 23% циркония, содержащегося в сорбенте Т-3К. Для условий анализа неприемлемыми являются коррозия кюветы для измерения и разрушение сорбента, что учтено при выборе условий десорбции.

В условиях статике и динамики исследовали десорбцию растворами 0.1 и 1 М HCl . Результаты исследования представлены в табл. 2.

Использование раствора 0.1 М HCl не позволяет десорбировать ^{90}Sr вследствие прочности связи

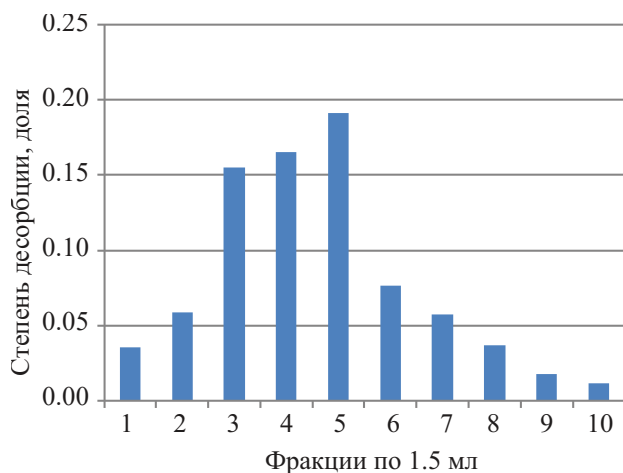
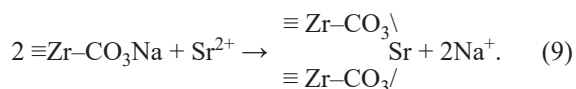
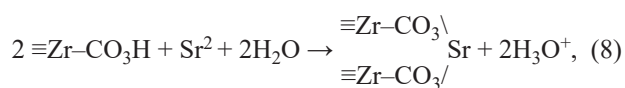


Рис. 2. Распределение ^{90}Sr по фракциям HCl при десорбции.

стронция с карбонатными группами. При сорбции стронция сорбентом Т-3К происходит образование труднорастворимого карбоната стронция на поверхности гидратированного диоксида циркония (уравнения (8) и (9)):



Для десорбции стронция необходимо разрушить карбонат стронция, но при этом сохранить целостность матрицы гидроксида циркония. Поэтому для десорбции не рекомендовано время контакта с 1 М HCl более 24 ч, так как через 24 ч наблюдается помутнение раствора вследствие разрушения сорбента. В статике количественная десорбция возможна только за время, близкое к 24 ч контакта. Использование для десорбции ^{90}Sr 1 М HCl в динамике позволяет провести 100%-ную десорбцию стронция.

На рис. 2 представлено распределение ^{90}Sr по фракциям HCl при десорбции. Для 100%-ной десорбции ^{90}Sr достаточно пропустить через колонку 5 колоночных объемов 1 М HCl .

С учетом результатов стадий сорбции и десорбции были выбраны оптимальные условия для концентрирования ^{90}Sr сорбентом Т-3К и разработан метод определения ^{90}Sr в природных водах. Элюат HCl после десорбции ^{90}Sr упаривали на кювете ди-

аметром 4 см в сушильном шкафу. Радиометрирование концентрата ^{90}Sr проводили в условиях равновесия с ^{90}Y через 14 сут на низкофоновом полупроводниковом альфа-бета-радиометре УМФ-2000. Разработанный метод обеспечивает выход стронция из проб воды объемом 1 л $91 \pm 1\%$, 2 л – $81 \pm 2\%$.

Оценка минимально определяемой активности ^{90}Sr в пробах природных вод по разработанному методу

Предварительную оценку минимально определяемой активности ^{90}Sr в природных водах по разработанной методике проводили расчетным методом с учетом скорости счета фона, толщины источника для измерения, коэффициента регистрации ^{90}Sr (в равновесии с ^{90}Y) для УМФ-2000, значения экспериментально полученного выхода.

Минимально определяемую активность в образце $A_{\min}$ для измерения рассчитывали по формулам (10)–(11) как предел обнаружения в соответствии с [30]:

$$A_{\min} = \frac{A_{\min, \text{изм}}}{B}, \quad (10)$$

где $A_{\min, \text{изм}}$ – минимально определяемая активность в образце для измерения, Бк; B – выход стронция в образец для измерения;

$$A_{\min, \text{изм}} = \frac{I_{\min} - I_{\phi}}{K_p}, \quad (11)$$

где $I_{\min}$ и I_{ϕ} – минимально определяемая скорость счета и скорость счета фона соответственно, имп/с; K_p – коэффициент регистрации, имп/(с·Бк).

Минимально определяемую скорость счета для УМФ-2000 рассчитывали по формуле (12):

$$I_{\min} = I_{\phi} + \frac{u(P) \cdot \sigma_{\phi}}{\sqrt{n}}, \quad (12)$$

где n – число параллельных определений (в нашем случае приняли равным 1), σ_{ϕ} – среднее квадратичное отклонение скорости счета фона, которое рассчитали по Пуассону, для времени измерения 10000 с в соответствии с монографией [31], $u(P) = 3$ в соответствии с монографией [30]. Результаты расчета приведены в табл. 3.

Таблица 3. Минимально определяемая активность ^{90}Sr в пробе в зависимости от объема пробы

Параметр	Объем пробы	
	1 л	2 л
$I_{\text{ф}}$, имп/с	0.0449	
I_{min} , имп/с	0.051	
$K_{\text{р}}$, имп/(с·Бк)	0.142	
$A_{\text{min,изм}}$, Бк	0.0445	
Выход, B	0.91	0.81
A_{min} , Бк	0.0491	0.0553
Минимально определяемая удельная активность в пробе (в условиях равновесия ^{90}Sr – ^{90}Y) $A_{\text{min,уд}}$, Бк/л	0.0491	0.0277
МОА ^{90}Sr в пробе, Бк/л	0.025	0.013

Для расчета использовали значение $K_{\text{р}}$, минимально достижимое для проб с толщиной 0.06 г/см² и площадью 4 см².

Выбор времени измерения счетных образцов

Необходимое время измерения пробы в условиях равновесия ^{90}Sr – ^{90}Y выбирали с учетом требуемой погрешности определения активности ^{90}Sr в пробе. Погрешность определения активности ^{90}Sr будет зависеть от удельной активности, коэффициента регистрации, выхода стронция, объема пробы и времени измерения. Предполагаемую относительную погрешность определения удельной активности можно рассчитать по формуле (13):

$$\delta = 1.96 \cdot \sqrt{\frac{1}{I \cdot t}} = 1.96 \cdot \sqrt{\frac{1}{A_{\text{уд}} \cdot K_{\text{р}} \cdot B \cdot V \cdot t}}, \quad (13)$$

где $A_{\text{уд}}$ – удельная активность в пробе, Бк/л; $K_{\text{р}}$ – коэффициент регистрации, имп/(с·Бк); B – выход в образец для измерения по методике; V – объем пробы, л; t – время измерения, с. На рис. 3 приведены графики соотношения объема пробы и времени измерения для разных значений $A_{\text{уд}}$ и заданных величин относительных погрешностей δ для выхода по схе-

ме анализа из проб воды объемом 1 и 2 л с выходом ^{90}Sr 0.91 и 0.81. Значения $A_{\text{уд}}$ выбирали на уровне $A_{\text{min,уд}}$ в условиях равновесия ^{90}Sr – ^{90}Y и $10A_{\text{min,уд}}$.

Метод определения ^{90}Sr с выходом по методике $91 \pm 1\%$ позволяет определять активности ^{90}Sr (в равновесии с ^{90}Y) в природных водах на уровне 0.05 Бк/л, время измерения концентрата на УМФ-2000 с погрешностью определения $\delta = 20\%$ составляет 15000 с, на уровне 0.5 Бк/л с погрешностью $\delta = 20\%$ – 1500 с, с погрешностью $\delta = 10\%$ – 6000 с. Из 2 л с выходом по методике $81 \pm 2\%$ метод позволяет определять активности ^{90}Sr – ^{90}Y в природных водах на уровне 0.03 Бк/л, время измерения концентрата на УМФ-2000 с погрешностью определения $\delta = 20\%$ составляет 15000 с, на уровне 0.5 Бк/л с погрешностью $\delta = 20\%$ – 900 с.

Апробация метода определения ^{90}Sr на пробах природных вод

По разработанному методу анализировали пробы природных вод с разными уровнями удельной активности. Для этого пробы воды, отобранные из р. Теча и Нижне-Исетского пруда (г. Екатеринбург), пропускали через сорбент Т-3К, десорбировали

Таблица 4. Характеристики результата определения активности пробы

Название пробы	Объем пробы, л	Объем элюата для счетного образца, м	Толщина источника δ , г/см ²	Коэффициент регистрации $K_{\text{р}}$, имп/(с·Бк)	Активность ^{90}Sr (в равновесии с ^{90}Y), Бк/л	Погрешность определения, %
Нижне-Исетский пруд	2	1.5	0.002	0.300	0.41	32
		15	0.017	0.225	0.16	13
Теча в районе автотрассы	1	1.5	0.002	0.299	52.1	7
		15	0.022	0.207	50.6	2

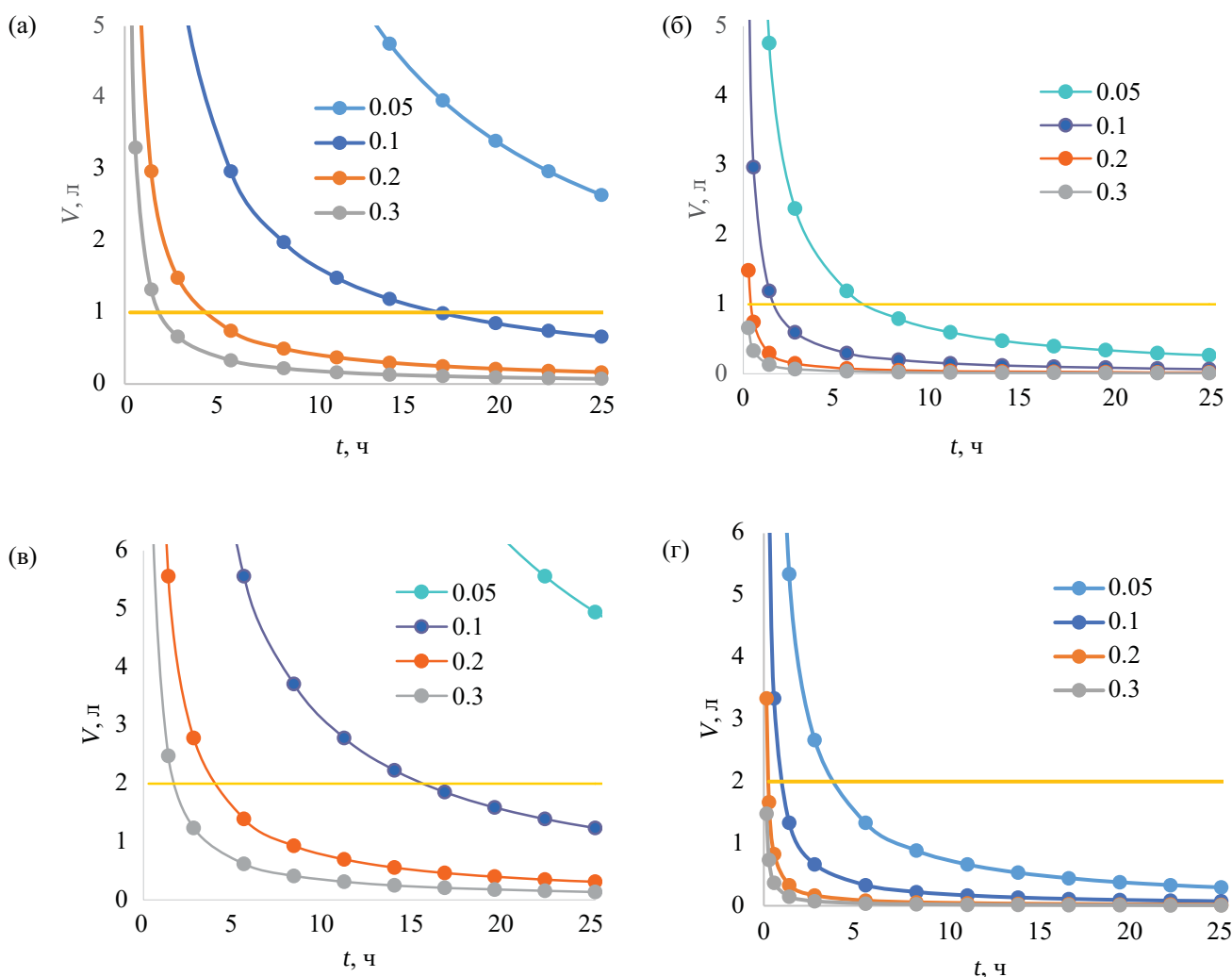


Рис. 3. Зависимости относительной погрешности определения удельной активности концентрата при разном соотношении объемов пробы и времени измерения при удельной активности ^{90}Sr в пробе: для пробы объемом 1 л и $A_{\text{уд}} = 0.05$ (а) и 0.5 Бк/л (б), для пробы объемом 2 л и $A_{\text{уд}} = 0.03$ (в) и 0.5 Бк/л (г).

HCl , элюат усредняли и упаривали 1.5 мл на кювете диаметром 4 см в сушильном шкафу. Радиометрирование полученного источника (кюветы) проводили после установления радиоактивного равновесия между ^{90}Sr и дочерним ^{90}Y через 14 сут на альфа-бета-радиометре УМФ-2000. Затем для сравнения упаривали весь элюат 15 мл на кювете и радиометрировали источник. Результаты сравнительного анализа погрешности определения активности ^{90}Sr в пробе в зависимости от активности пробы и объема элюата, взятого для приготовления счетного образца, представлены в табл. 4.

Из полученных результатов очевидно, что при активности пробы <0.5 Бк/л для уменьшения погрешности определения активности необходимо

для анализа упаривать весь объем элюата 15 мл. При активности пробы >0.5 Бк/л для упаривания можно использовать только 1.5 мл элюата.

Методика была апробирована при проведении мониторинга ^{90}Sr в природных водах на территории Свердловской и Челябинской областей в 23 пробах природных вод, отобранных из 7 водоемов на территории Свердловской обл. и 4 водоемов на территории Челябинской обл., 8 контрольно-наблюдательных скважин на территории пункта хранения радиоактивных отходов Свердловского отделения филиала «Уральский территориальный округ» ФГУП «Федеральный экологический оператор» [32].

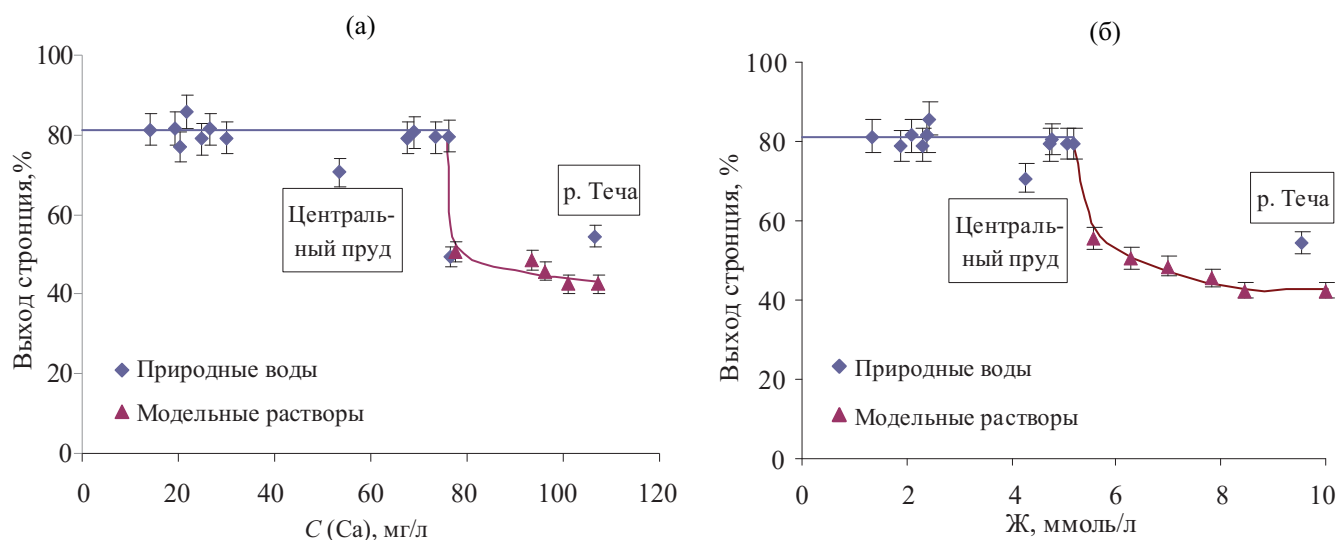


Рис. 4. Зависимости выхода стронция от концентрации кальция (а) и жесткости природных вод (б)

Показано, что при определении активности ^{90}Sr в природных водах разработанный высокочувствительный метод определения ^{90}Sr может применяться без постоянного контроля выхода стронция в концентрат, с учетом определенного по результатам анализа 23 проб природных вод с естественной минерализацией выхода для проб объемом 1 л $91 \pm 1\%$ и 2 л $81 \pm 2\%$, что упрощает и ускоряет анализ. Снижение выхода ^{90}Sr в концентрат наблюдается только для вод с концентрацией кальция >76 мг/л и общей жесткостью >5.2 ммоль/л. При более высокой жесткости природных вод для определения выхода стронция в концентрат при проведении анализа могут быть использованы зависимости выхода стронция от концентрации кальция или жесткости воды. Зависимости выхода стронция в концентрат для проб природных вод и модельных растворов, полученных на основе водопроводной воды с добавлением CaCl_2 и MgCl_2 до определенного уровня жесткости при соотношении $\text{Ca}/\text{Mg} = 2.5$, приведены на рис. 4.

Из 23 исследованных проб высокая жесткость (концентрация Ca 154 и Mg 47.8 мг/л) была характерна только для вод р. Теча в районе Муслимова и связана с обмелением реки в 2021 г. вследствие длительной засухи, упариваем воды и концентрированием солей. Выход по стронцию для проб воды Центрального городского пруда (г. Екатеринбург) составил 70%, что также связано со спуском воды и обмелением пруда. Можно предположить, что в

случае обмеления водоема влияние на выход стронция в концентрат может оказывать не только повышения содержания кальция и магния, но и увеличения содержания гуминовых кислот и коллоидной фракции. Можно рекомендовать в случае анализа вод аномально обмелевших водоемов контроль выхода стронция в концентрат.

Расчет МОА ^{90}Sr в пробе для времени измерения концентрата 15000 с показал, что анализ проб воды объемом 2 л при любой концентрации кальция и жесткости воды в исследованном диапазоне (концентраций кальция до 107 мг/л и жесткости до 10 ммоль/л) с учетом выхода ^{90}Sr в концентрат по зависимостям рис. 4 обеспечивает МОА 0.02 Бк/л. Получено положительное решение о выдаче патента на способ определения ^{90}Sr в природных и сточных водах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы и оптимизированы условия концентрирования ^{90}Sr карбонатсодержащим гидроксидом циркония марки Т-ЗК из проб природных вод. Показано влияние массы сорбента, скорости пропускания раствора на выход стронция на стадии сорбции, выбраны условия для количественной десорбции ^{90}Sr . С учетом экспериментальных и расчетных данных обоснованы выбор необходимого объема пробы воды на анализ, количества десорбирующего раствора, передаваемого на измерение, и

времени измерения концентрата, обеспечивающие приемлемый уровень относительной погрешности результата анализа. Изучено поведение мешающих определению ^{90}Sr примесей.

Разработан метод определения ^{90}Sr в природных водах с концентрированием ^{90}Sr на сорбенте Т-3К из проб воды объемом 1 л с выходом стронция $91 \pm 1\%$ и МОА 0.03 Бк/л, из проб объемом 2 л – $81 \pm 2\%$ и МОА 0.02 Бк/л. Проведена апробация метода при проведении мониторинга ^{90}Sr в природных водоемах на территории Свердловской и Челябинской областей и в контрольно-наблюдательных скважинах пункта хранения радиоактивных отходов. Показано, что разработанный метод может быть использован для определения ^{90}Sr в природных водах с целью радиозэкологического мониторинга и для контроля возможного выноса ^{90}Sr в сточные, грунтовые и подземные воды на территории и в санитарно-защитной зоне пунктов долговременного хранения и захоронения радиоактивных отходов.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ и Правительства Свердловской области № 20-43-660055 и при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (базовая часть государственного задания, проект № FEUZ-2023-0013).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hossain F. // J. Environ. Radioact. 2020. Vol. 225. Article 106423.
- Gorlachev I., Kharkin P., Dyussebayeva M., Lukashenko S., Gluchshenko G., Matiyenko L., Zheltov D., Kitamura A., Khlebnikov N. // J. Environ. Radioact. 2020. Vol. 213. Article 106110.
- Baklanova Yu.V., Umarov M.A., Dyuisembaeva M.T., Lukashenko S.N. J. Environ. Radioact. 2020. Vol. 213. Article 106103.
- Rozhkova A.K., Kuzmenkova N.V., Pryakhin E.A., Mokrov Y.G., Kalmykov S.N. // J. Environ. Radioact. 2021. Vol. 232. Article 106569.
- Saito K., Mikami S., Andoh M., Matsuda N., Kinase S., Tsuda S., Yoshida T., Sato T., Seki A., Yamamoto H., Sanada Y., Wainwright-Murakami H., Takemiya H. J. Environ. Radioact. 2019. Vol. 210. Article 105878.
- Шестеркина Н.М., Шестеркин В.П. // Региональные проблемы. 2017. Т. 20, № 4. С. 61–67.
- Воробьева И.Б., Власова Н.В. // Природа Внутренней Азии. 2018. № 3 (8). С. 38–50.
- Выхристюк Л.А., Зинченко Т.Д., Лантева Е.В. // Изв. Самарского науч. центра РАН. 2010. Т. 12, № 1. С. 185–195.
- Яшин И.М., Васенев И.И., Гареева И.В., Черников В.А. // Изв. Тимирязевской сельскохозяйств. акад. 2015. № 5. С. 8–25.
- Савичев О.Г., Паромов В.В., Копылова Ю.Г., Хващевская А.А., Гусева Н.В. // Вестн. Томского гос. ун-та. 2013. № 366. С. 157–161.
- Савичев О.Г., Копылова Ю.Г., Хващевская А.А. // Изв. Томского политехн. ун-та. 2011. Т. 318, № 1. С. 150–154.
- Polyakov E.V., Volkov I.V., Khlebnikov N.A. // Radiochemistry. 2015. Vol. 57, N 2. P. 161–171.
- Dovhyi I.I., Bezhin N.A., Kapranov S.V., Lyapunov A.Y. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2020. Vol. 324. P. 1189–1201.
- Takagai Y., Furukawa M., Kameo Y., Suzuki K. // Anal. Meth. 2014. Vol. 6. P. 355–362.
- Hou X., Roos P. // Anal. Chim. Acta. 2008. Vol. 608. P. 105–139.
- Методика измерений объемной активности стронция-90 в пробах природных вод (пресных и минерализованных) бета-радиометрическим методом с радиохимической подготовкой. М.: ВИМС, 2014. 18 с.
- Maxwell S.L., Culligan B.K., Hutchison J.B., Utsey R.C., McAlister D.R. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. Vol. 303. P. 709–717.
- Horwitz E.P., Chiarizia R., Dietz M.L. // Solvent Extr. Ion Exch. 1992. Vol. 10, N 2. P. 313–336.
- Kremlyakova N.Yu. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1993. Vol. 170, N 1. P. 189–196.
- Милютин В.В., Некрасова Н.А., Довгий И.И., Бержин Н.А., Баулина В.Е., Цивадзе А.Ю. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 2. С. 147–149.
- Piraner O., Jones R.L. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2021. Vol. 328. P. 369–375.

22. SRW01 Strontium-89,90 in Water—SR Resin—Version 1.5—EN. <https://www.triskem-international.com/eichrom-methods.php> (available on request).
23. Grahek Ž., Dulanská S., Karanović G., Coha I., Tucaković I., Nodilo M., Mátel L. // *J. Environ. Radioact.* 2018. Vol. 181. P. 18–31.
24. Епимахов В.Н., Москвин Л.Н., Панкина Е.Б. // *Радио-химия*. 2018. Т. 60, № 3. С. 261–264.
25. Coha I., Dulanska S., Tucaković I., Grahek Z. // *Talanta*. 2021. Vol. 225. Article 121959.
26. Bezhin N.A., Dovhyi I.I., Kapranov S.V., Bobko N.I., Milyutin V.V., Kaptakov V.O., Kozlitin E.A., Tananaev I.G. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2021. Vol. 328. P. 1199–1209.
27. Voronina A.V., Belokonova N.V., Suetina A.K., Semenishchev V.S. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2022. Vol. 331, N 9. P. 4021–4030.
28. Семенищев В.С., Воронина А.В., Титова С.М., Насонова Ю.И., Черепанова М.А. // *Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление*. 2022. № 3. С. 88–100.
29. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2008. 685 с.
30. Доерффель К. Статистика в аналитической химии: Пер. с нем. М.: Мир, 1994. 268 с.
31. Коробков В.И., Лукьянов В.Б. Методы приготовления препаратов и обработка результатов измерений радиоактивности. М.: Атомиздат, 1973. 216 с.
32. Белоконова Н.В., Воронина А.В. // *Бутлеровские сообщения*. 2023. Т. 73, № 3. С. 77–83.

Determination of ^{90}Sr in Natural Waters and Water from Observing Wells at Radioactive Waste Long-term Storage and Final Disposal Facilities

A. V. Voronina, N. V. Belokonova

*Yeltsin Ural Federal University, Yekaterinburg, 620002 Russia
e-mail: av.voronina@mail.ru*

Received February 11, 2023; revised April 28, 2023; accepted May 3, 2023

Abstract—The optimal conditions for pre-concentration of ^{90}Sr from natural water samples by a T-3K carbonate-containing zirconium dioxide were determined. A method for determination of ^{90}Sr in natural water samples was developed using the T-3K sorbent; the method provides as low detection limits as 0.03 Bq/L for 1L water samples and 0.02 Bq/L for 2L water samples. The method was tested on monitoring of ^{90}Sr in natural water bodies at Sverdlovsk and Chelyabinsk regions as well as in waters of control and observation wells on the territory of a radioactive waste long-term storage facility. It was shown that the developed method can be used without control of strontium chemical yield in case of natural water samples containing up to 76 mg/L of Ca and 5.2 mmol/L of hardness salts taking into account the average strontium chemical yields of $91 \pm 1\%$ for 1L water samples and $81 \pm 2\%$, for 2L water samples. In case of water samples with a higher hardness, the dependences of strontium yield on Ca concentration or hardness presented in this paper may be used for evaluation of strontium yield.

Keywords: natural waters, radioactive waste final disposal, radioecological monitoring, radiochemical analysis, strontium-90, carbonate-containing zirconium dioxide, sorption

К ДИФФУЗИИ ГЛОБАЛЬНОГО ^{137}Cs В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ СЕВЕРНЫХ МОРЕЙ

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

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

Поступила в редакцию 15.01.2023, после доработки 20.05.2023, принята к публикации 26.05.2023

В донных отложениях (ДО) морей Лаптевых и Карского ^{137}Cs в течение ~30 лет мигрировал по механизму диффузии с коэффициентами диффузии (D) $n \cdot (10^{-9} - 10^{-8}) \text{ см}^2/\text{с}$. В профиле ДО между слоями грунта сохранялся градиент концентрации ^{137}Cs ; тренд снижения концентрации от верхнего к нижним слоям керна не нарушался на всем пути миграции радионуклида. ^{137}Cs медленно мигрировал в толщу ДО; около 20% ^{137}Cs оставалось в верхнем (0–1 см) слое грунта. ^{137}Cs мигрировал в ДО залива Цивольки архипелага Новая Земля при крайне низкой температуре $-1.0, -1.2^\circ\text{C}$ вод и грунтов дна. Концентрация ^{137}Cs в верхнем слое ДО (0–1 см) моря Лаптевых и залива Цивольки характеризовалась близким диапазоном значений 7–18 и 14–24 Бк/кг, соответствующих глобальному уровню загрязнения грунтов. Залив Цивольки 10 месяцев закрыт льдом. Профиль ^{137}Cs в кернах ДО формировался за счет диффузии радионуклида в условиях короткого теплого периода поступления в залив терригенной взвеси. Содержание ^{137}Cs в ДО залива Цивольки и вид профиля концентраций в кернах показали отсутствие утечки радионуклида из захороненных в заливе объектов с радиоактивными веществами. Определения коэффициентов диффузии ^{137}Cs , выполненные по экспериментальным данным, будут востребованы в моделях миграции радионуклида в водоемах и при научной поддержке мероприятий по минимизации ущерба от воздействия радиационного фактора.

Ключевые слова: ^{137}Cs , северные моря, донные отложения, миграция, коэффициент диффузии, радиоактивные отходы.

DOI: 10.31857/S003383112304010X, **EDN:** IMSGOF

ВВЕДЕНИЕ

Глобальным выпадениям искусственных радионуклидов (ИРН) из атмосферы и сбросу ИРН в морскую среду отводится ведущая роль в радиоактивном загрязнении Северного Ледовитого океана, что нашло подтверждение в итоговых документах международных исследований, выполненных в 1992–1995 гг. [1–4].

Море Лаптевых, Восточно-Сибирское и Чукотское моря удалены от районов сброса ИРН в морскую среду, а поэтому загрязнение их вод и донных отложений отвечает низким уровням современного техногенного фона [1, 3]. В то же время захороненные на небольших глубинах Карского моря объекты [1–3] с радиоактивными отходами (РАО) представляют потенциальную опасность из-за возможных утечек. Их поступление в воды моря опре-

деляется устойчивостью защитных барьеров объектов, содержащих РАО, и сроками их разрушения. Поэтому вопросы прогноза возможных утечек ИРН и оценок последствий загрязнения моря сохраняют свою актуальность, несмотря на относительно позитивные оценки современного радиоактивного состояния загрязнения вод и дна заливов архипелага Новая Земля [2, 4, 5].

При значительном массиве данных о содержании ^{137}Cs в поверхностном слое 0–2 см донных отложений северных морей [6–10] наблюдения за его уровнями в профиле донных отложений менее представительны. Поэтому вопросы прогноза долгосрочной миграции ^{137}Cs и других долгоживущих ИРН в толщу донных отложений Карского моря и заливов архипелага Новая Земля сохраняют свою актуальность. Размещение в северных морях АЭС на плавучих платформах также повышает ак-

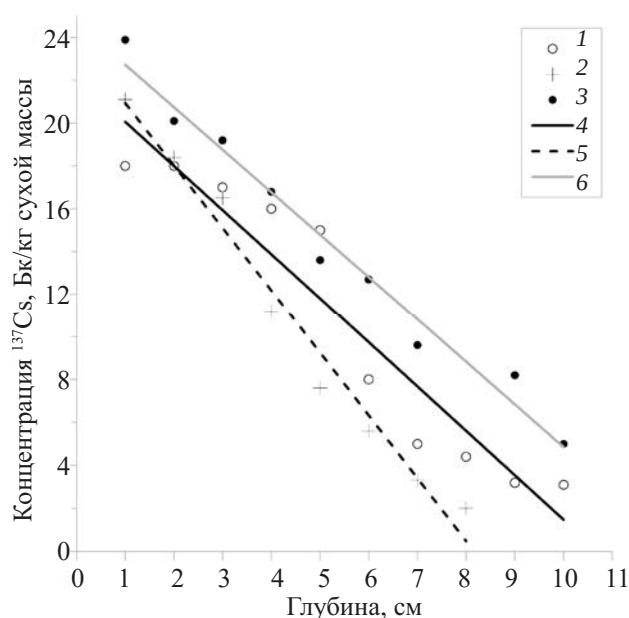


Рис. 1. Профиль ^{137}Cs в донных отложениях морей Лаптевых и Карского. 1 – станция 2 моря Лаптевых [8]; 2, 3 – станции 4а и 3 залива Цивольки соответственно [4, 5, 7]; 4 – линейный тренд изменения концентрации ^{137}Cs с глубиной на станции 2 моря Лаптевых; 5 – линейный тренд изменения концентрации ^{137}Cs с глубиной на станции 3 залива Цивольки; 6 – линейный тренд изменения концентрации ^{137}Cs с глубиной на станции 4 залива Цивольки.

туальность исследований миграции ИРН в ДО морей Арктики.

Задача исследования состояла в изучении миграции глобального ^{137}Cs в профиле колонок морских донных отложений в целях определения скорости естественной дезактивации донных отложений от ^{137}Cs с течением времени. Объектами исследования стали колонки грунта с послойным распределением в них ^{137}Cs глобальных выпадений, привлекаемого к изучению миграции радионуклида в глубь донных отложений и определению количественной характеристики этого процесса.

В методологии исследования принималось, что медленный перенос ^{137}Cs из поверхностного слоя ДО в толщу изучаемых грунтов происходит по механизму диффузии. В океане седиментация меньше 1.0 мм/год. Поэтому при короткой экспозиции ^{137}Cs влиянием седиментации на оценки скорости миграции ^{137}Cs в толщу ДО можно пренебречь. Однако на мелководном шельфе поступление на дно взвеси с ^{137}Cs может маскировать перенос радионуклида в глубь ДО. Согласно теоретической оценке [11], при повышенной седиментации ≥ 1 см/год и низкой ско-

рости диффузии (D) примеси $\sim 10^{-8}$ см²/с загрязнение ДО определяется поступлением взвесей, содержащих поллютант. В противном случае загрязнение ДО определяется сорбцией поллютанта грунтами дна и диффузией. В кернах ДО, взятых с больших глубин 500–3000 м моря Бофорта, миграция ^{137}Cs прослеживалась до глубины 5–15 см [10]. Уровни ^{137}Cs снижались от верхнего слоя керна к глубже лежащим слоям. Аналогичный тренд уровней ^{137}Cs наблюдался в колонках ДО с больших глубин моря Лаптевых, Белого и Карского морей [4–9]. Наличие градиента концентраций ^{137}Cs между слоями донных отложений и низкая скорость миграции радионуклида в ДО глубоких станций моря позволяли допустить перенос ионов ^{137}Cs в толщу грунтов преимущественно по механизму диффузии.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изучения миграции ^{137}Cs в толщу донных отложений была сформирована выборка станций с колонками грунтов, взятых при больших глубинах моря. Допускалось, что на станциях с большими глубинами и удаленными от устьев больших рек, будут получены корректные оценки скорости миграции глобального ^{137}Cs в глубь морского грунта за время 28–30 лет. К исследованиям привлекались колонки ДО из морей Лаптевых и Карского морей, отобранные в международных экспедициях 1992–1995 гг. [4, 5, 8], что позволяло сравнивать миграцию глобального ^{137}Cs в грунтах за сопоставимый ~30-летний отрезок времени.

^{137}Cs в ДО морей определялся гамма-спектрометрическим методом с использованием Ge(Li)-детектора. В ДО моря Лаптевых [8] определение ^{137}Cs проводили с использованием гамма-спектрометра Canberra (США). Минимальная детектируемая активность составила 1.0–1.5 Бк/проба. Время измерения проб достигало 80000 с. В исследованиях [4, 5, 8] шаг послойного определения ^{137}Cs в колонках грунта составил 0–1 см, что позволяло сравнивать содержание ^{137}Cs в ДО разных водоемов. Определения ^{137}Cs в грунтах, выполненные разными организациями, показали при сверке данных [2, 3] удовлетворительное согласие.

На рис. 1 приведены профили ДО с послойным распределением ^{137}Cs в колонках грунтов из моря Лаптевых [8] и залива Цивольки [4, 5] архипелага

Таблица 1. Коэффициент диффузии D ^{137}Cs в грунтах станций Лаптевых и Карского морей

Станция		¹³⁷ Cs, Бк/кг, слой 0–1 см	Район наблюдений	D см²/с
Номер, индекс	глубина, м			
Море Лаптевых, 1995 г. [8]				
2	152	18	Шельф в проливе Вилькицкого	(1.8 ± 1.1)× 10 ⁻⁸
4	54	6.5	Шельф, сев.-вост. от Северной Земли	(1.1 ± 1.0)× 10 ⁻⁸
8	100	13.5	Шельф, сев.-вост. от Северной Земли	(6.8 ± 4.5)× 10 ⁻⁹
Карское море, залив Цивольки архипелага Новая Земля, 1993 г. [4, 5, 7]				
1a	40–45	13.7	Внутри залива	(6.5 ± 4.6)× 10 ⁻⁹
3	40–45	19.7	Внутри залива	(6.9 ± 2.4)× 10 ⁻⁹
4a	<45	22.0	На выходе из залива	(2.1 ± 1.6)× 10 ⁻⁸
4б	<45	14	На выходе из залива	(5.8 ± 1.8)× 10 ⁻⁹
Карское море, 1993 г. [4, 5, 7]				
7	<40	17.9	Близко к выходу из залива Степового	(1.8 ± 1.3)× 10 ⁻⁸

Новая Земля Карского моря. Уровни ^{137}Cs в кернах снижались от поверхностного слоя грунта к более глубоким слоям. Нарушений тренда снижения концентраций ^{137}Cs в профиле ДО не наблюдалось. По-видимому, миграция ^{137}Cs протекала в относительно однородных по свойствам грунтах. В ДО моря Лаптевых миграция ^{137}Cs прослеживалась на глубину 8–14 см, где его уровни в последних слоях кернов не превышали 1–2 Бк/кг сухой массы. К дате мониторинга время пребывания глобального ^{137}Cs в ДО моря Лаптевых составило 31, а в заливе Цивольки Карского моря – 28 лет.

По данным определения ^{137}Cs в колонках ДО с залива Цивольки Карского моря [4, 5] и моря Лаптевых [8], взятых во время международных экспедиций 1992–1995 гг. [3], нами рассчитывался коэффициент диффузии ^{137}Cs с использованием выражения [12]

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

где $b = (x_2)^2 - (x_1)^2$; $\varepsilon = C_1/C_2$; D – коэффициент диффузии, см²/с; x_1 и x_2 – произвольно взятые слои профиля концентраций ^{137}Cs с отметками слоя, см; C_1 и C_2 – концентрации ^{137}Cs , соответствующие слоям x_1 и x_2 ; t – время миграции, с. За дату t_0 формирования кумулятивного запаса глобального ^{137}Cs в грунтах морского дна принимали 1964 г. Послойный расчет коэффициента D завершался осреднением данных с целью характеристики диффузии на всем пути миграции радионуклида.

Удаленность моря Лаптевых от следов выпадений «чернобыльского» ^{137}Cs в 1986 г. и районов

сброса ИРН исключали возможное влияние упомянутых факторов на миграцию глобального ^{137}Cs в глубь донных отложений. Слабые выпадения «чернобыльского» ^{137}Cs пришлось на ледяной покров моря Лаптевых, которое ~10 месяцев в году закрыто льдом. В ситуации, когда миграция ^{137}Cs в толщу ДО определяется диффузией радионуклида, загрязнение грунта можно оценивать расчетным путем на основе коэффициентов диффузии D [13–16]. Концентрацию ^{137}Cs в слоях ДО рассчитывали по формуле (2) переноса радионуклида из загрязненного верхнего слоя ДО в глубь толщи грунта по механизму диффузии.

$$C(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{(\pi Dt)}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}, \quad (2)$$

где C – концентрация ^{137}Cs в слое x , Бк/кг; Q – концентрация ^{137}Cs в слое загрязнения на момент t_0 , Бк; D – коэффициент диффузии, см²/с; t – время миграции, с; x^2 – расстояние, пройденное ^{137}Cs , см.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведено среднее значение коэффициента D ^{137}Cs для грунтов морей и его среднеквадратическая ошибка. Индексы и номера станций в табл. 1 соответствуют первоисточникам [4, 5, 8], а значения коэффициента диффузии ^{137}Cs – расчетам авторов статьи. Концентрация ^{137}Cs в поверхностном слое 0–1 см грунтов изменялась от 7 до 23.9 Бк/кг. Коэффициенты диффузии ^{137}Cs в ДО морей характеризовались диапазоном 5.8×10^{-9} – 2.1×10^{-8} см²/с.

Таблица 2. Коэффициенты диффузии ^{137}Cs (данные расчета), верхние и нижние слои ДО

Слой, см	D , $\text{см}^2/\text{с}$	D среднее для двух слоев, $\text{см}^2/\text{с}$	Слой, см	D , $\text{см}^2/\text{с}$	D среднее для двух слоев, $\text{см}^2/\text{с}$
Станция 1а, залив Цивольки, Карское море			Станция 2, море Лаптевых		
1–2	1.19×10^{-8}	$(6.7 \pm 7.4) \times 10^{-9}$	1–2	1.80×10^{-8}	$(2.2 \pm 0.5) \times 10^{-8}$
2–3	1.48×10^{-9}		2–3	2.54×10^{-8}	
4–5	8.43×10^{-9}	$(6.3 \pm 3.1) \times 10^{-9}$	7–8	1.29×10^{-8}	$(7.9 \pm 9.3) \times 10^{-8}$
5–6	4.06×10^{-9}		8–9	1.45×10^{-7}	
Станция 3			Станция 4		
0–1	4.13×10^{-9}	$(7.3 \pm 4.4) \times 10^{-9}$	0–1	3.32×10^{-9}	$(5.2 \pm 2.7) \times 10^{-9}$
1–2	1.04×10^{-8}		1–2	7.16×10^{-9}	
5–6	6.43×10^{-9}	$(7.2 \pm 1.1) \times 10^{-9}$	3–4	5.86×10^{-9}	$(1.6 \pm 1.4) \times 10^{-8}$
6–7	7.94×10^{-9}		4–5	2.63×10^{-8}	
Станция 4а			Станция 8		
0–1	3.28×10^{-9}	$(1.4 \pm 1.5) \times 10^{-8}$	0–1	6.92×10^{-9}	$(4.8 \pm 2.9) \times 10^{-9}$
1–2	2.47×10^{-8}		1–2	2.79×10^{-9}	
9–10	1.26×10^{-8}	$(1.8 \pm 1.1) \times 10^{-8}$	3–4	1.30×10^{-8}	$(8.7 \pm 6.1) \times 10^{-9}$
10–12	3.06×10^{-8}		4–5	4.36×10^{-9}	
Станция 4б					
1–2	5.46×10^{-9}	$(4.1 \pm 1.9) \times 10^{-9}$			
2–3	2.75×10^{-9}				
5–6	8.40×10^{-9}				
6–7	5.73×10^{-9}	$(8.1 \pm 0.5) \times 10^{-9}$			

Коэффициент диффузии ^{137}Cs в донных отложениях на выходе из залива Степового $(1.8 \pm 1.3) \times 10^{-8}$ близок к наблюдаемым в ДО залива Цивольки.

Коэффициенты диффузии ^{137}Cs в ДО станций моря Лаптевых составили 6.8×10^{-9} – 1.8×10^{-8} $\text{см}^2/\text{с}$. Миграция глобального ^{137}Cs в грунтах станций шельфа моря Лаптевых в течение ~30 лет характеризовалась тенденцией повышения коэффициента диффузии от поверхностных слоев керна в глубину (табл. 2). Тенденция отчетливо прослеживалась по данным осредненных значений коэффициента D для верхних и нижних слоев кернов станций 2, 4, 8. Для нижних слоев кернов этих станций коэффициент диффузии ^{137}Cs был в 2–3 раза больше наблюдаемых в верхних слоях. Ранее такая закономерность отмечалась для ДО пресноводных озер, загрязненных «чернобыльским» ^{137}Cs [13–15]. Для донных отложений залива Цивольки на станциях 4а и 4б сохранялась тенденция повышения коэффициента диффузии ^{137}Cs с глубиной слоев керна. Однако в слоях кернов станций 1а и 3 коэффициент D на всем пути миграции радионуклида изменялся в

узком диапазоне значений, близких к среднему для кернов (табл. 1). В расчетах коэффициентов диффузии радионуклидов в гетерогенных грунтах (почва, донные отложения) допускается, что миграция ионов проходит в однородной среде. Фактически лишь для большей или меньшей части длины кернов соблюдаются условия однородности свойств. Поэтому вариабельность коэффициента диффузии в значительной степени зависит от свойства грунта, влияющего на миграцию ионов. В практике хранения и захоронения РАО широко используется искусственное изменение коэффициентов диффузии радионуклидов путем создания мигрирующим ионам барьеров с низкими коэффициентами D .

В табл. 3 для станции 2 моря Лаптевых приведены данные нашего расчета по формуле (2) содержания ^{137}Cs в слоях керна с экспозицией 31 год. В расчете значение D 1.2×10^{-8} $\text{см}^2/\text{с}$ взято как осредненное для трех станций моря (табл. 1). Запас Q_0 на время t_0 (1964 г.) нам неизвестен. Его оценка проведена на основе запаса 1995 г., равного 107.7 Бк/кг и корректируемого на величину рас-

пада за 1964–1995 гг. Запас Q_0 в ДО станции 2 на 1964 г. составил 218. Бк/кг. Высокие для системы вода–дно коэффициенты распределения ^{137}Cs ($K_d = n \cdot (10^3\text{--}10^4)$ л/кг) позволяли допустить снижение запаса Q_0 за ~30 лет за счет распада радионуклида. Колонка ДО станции 2 [8] в ~2 раза длиннее станций 4 и 8. Поэтому ей отдано предпочтение в представлении оценки послойного распределения ^{137}Cs в керне. Для экспозиции 31 год данные расчета ^{137}Cs в слоях ДО удовлетворительно согласовывались с опытом. По данным расчета, концентрации ^{137}Cs снижались с 17.7 до 2.6 Бк/кг от поверхностного слоя грунта к слою 9–10 см. В поверхностном слое 0–1 см ^{137}Cs содержалось ~17.0% от общего в керне. Для станции 8 моря Лаптевых также наблюдалось удовлетворительное согласие между данными расчета концентрации ^{137}Cs в слоях ДО и опытом при табличном значении $D = 6.8 \times 10^{-9}$ см²/с. Корректное определение послойного содержания глобального ^{137}Cs в грунтах моря Лаптевых послужило основанием к изучению загрязнения ^{137}Cs кернов станций 1а, 3, 4а, 4б из залива Цивольки. В [16] загрязнение $^{239,240}\text{Pu}$ донных отложений этих станций нами рассматривалось как обусловленное плутонием глобальных выпадений. В заливе Цивольки станции наблюдений расположены следующим образом: станция 1а – ближе к головной части залива, 3 – между островами Цивольки и Круглый, 4 – на выходе из залива. К головной части залива примыкает ледник Серп и Молот. Его талые воды являются источником тонкодисперсной взвеси для головной части залива. Считается [17], что в головной части залива обмен вод с морем замедлен из-за особенностей рельефа дна. Залив в течение ~10 месяцев закрыт льдом, а поэтому привнос в залив взвесей с талыми водами и их седиментация ограничены во времени.

В ДО залива Цивольки концентрация ^{137}Cs (табл. 4) и его послойное распределение в керне (данные опыта) согласуются с наблюдаемым содержанием глобального ^{137}Cs в ДО моря Лаптевых. В поверхностном слое 0–1 см ДО моря Лаптевых [8] концентрация ^{137}Cs находилась в диапазоне 7–18, а в заливе Цивольки – 14–24 Бк/кг соответственно. Для 7 колонок моря Лаптевых, взятых с глубин от 50 до 272 м, в слое 4–5 см содержалось 7.3 ± 6.0 Бк/кг. В этом слое на станциях залива Цивольки 1а, 2, 3, 4а, 4б содержалось 6.8 ± 4.1 Бк/кг ^{137}Cs .

Таблица 3. Распределение ^{137}Cs в профиле донного грунта моря Лаптевых, станция 2, расчет по среднему $D = 1.2 \times 10^{-8}$ см²/с трех станций 2, 4, 8

Слой ДО, см	Миграция 1964–1995 гг.	
	Опыт [8]	Расчет
0–1	18	17.7
1–2	18	17.0
2–3	17	15.6
3–4	16	13.7
4–5	15	11.6
5–6	8	9.3
6–7	5	7.2
7–8	4.4	5.4
8–9	3.2	3.8
9–10	3.1	2.6

Согласованность в уровнях ^{137}Cs в ДО морей позволяла отнести концентрации ^{137}Cs в грунтах залива Цивольки к значениям, свойственным глобальному фону. Поэтому в оценках миграции ^{137}Cs в ДО залива за дату формирования кумулятивного запаса Q_0 ^{137}Cs принят 1964 г.

При $D = 6.9 \times 10^{-9}$ см²/с по уравнению (2) было рассчитано распределение ^{137}Cs в ДО станции 3, расположенной между островами Цивольки и Круглый (табл. 4). Результаты расчета ^{137}Cs в слоях керна удовлетворительно согласовывались с опытом и характером распределения глобального ^{137}Cs в ДО станции 2 моря Лаптевых (табл. 2). Тренд постепенного уменьшения концентрации ^{137}Cs в слоях керна станции 3 не нарушался на всем пути миграции радионуклида. Корректно расчетом определялось распределение ^{137}Cs в слоях ДО станций 4а и 4б. По-видимому, до 1993 г. в заливе Цивольки не было утечки ^{137}Cs из объектов, содержащих РАО. В противном случае слои донного грунта имели бы более высокое содержание ^{137}Cs с пиковым значением концентрации, приходящимся на годы утечки радионуклида из захороненных объектов с РАО. Распределение ^{137}Cs в слоях ДО станции 1а в целом согласуется с таковым для других станций. Однако в слое 2–3 см наблюдался небольшой пик ^{137}Cs . Можно ли его отнести к флуктуациям концентрации или его появление объективно, ясности нет. Факт отбора пробы вблизи захороненного объекта [4, 5, 7] мог повлиять на загрязнение грунта ^{137}Cs . Сброс на дно

Таблица 4. Распределение ^{137}Cs в профиле донного грунта залива Цивольки Карского моря; миграция 28 лет, значения D для станций по табл. 1

Слой грунта, см	^{137}Cs в грунте залива Цивольки Карского моря, Бк/кг [4, 5, 7]							
	станция 1а		станция 3		станция 4а		станция. 4б	
	опыт	расчет	опыт	расчет	опыт	расчет	опыт	расчет
0–1	13.7	14.9	21.1	18.5	23.9	17.3	14	14.3
1–2	19.2	13.7	18.4	17.0	20.1	16.8	16	13.0
2–3	17.4	11.5	16.5	14.5	19.2	15.9	13	10.7
3–4	5.5	8.8	11.2	11.2	16.8	14.7	7	8.0
4–5	4.2	6.2	7.6	8.1	13.6	13.2	5	5.4
5–6	2.1	4.0	5.6	5.3	12.7	11.6	3	3.3
6–7		2.4	3.3	3.2	9.6	9.9	2	2.0
7–8		1.3	2.0	1.8	–	8.1	1	0.9
8–9		0.4			8.2	6.6		
9–10					5.0	5.2		
10–12					2.5	3.5		
12–13					1.6	1.8		

залива массивного контейнера неизбежно сопровождался локальным подъемом тонкодисперсной взвеси из илов дна. Поэтому в районе захороненного объекта временно наблюдалась локальная седиментация взвесей с сорбцией из воды глобальных ^{90}Sr , ^{137}Cs и $^{239,240}\text{Pu}$. Сбросы в заливы объектов с РАО приводили к нарушению слоя донных отложений и локальной вторичной седиментации взвеси.

Узкий диапазон коэффициента диффузии ^{137}Cs (табл. 1) в значительной степени обусловлен коротким теплым сезоном, ограничивающим поступление с побережья терригенной взвеси и крайне низкой температурой воды и грунтов дна. В заливе Цивольки температура придонных вод летом и осенью 2013–2014 гг. [17] составила -1.1 и -1.2°C . В опытах с донными отложениями [18] воздействие температуры на диффузию при прочих равных условиях проявлялось увеличением коэффициентов D в ~ 2.5 раза с повышением температуры на 10°C . Однако в этом модельном опыте и в других опытах [19, 20] не рассматривалась диффузия ^{137}Cs при очень низкой температуре, свойственной грунтам арктических морей. В работе [20] опыт проводили при температуре морского грунта $4 \pm 2^\circ\text{C}$. Коэффициенты диффузии ^{137}Cs изменялись в узком диапазоне $(4-8) \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$. Этот диапазон D модельного опыта находится в интервале величин $n \cdot (10^{-8}-10^{-9}) \text{ см}^2/\text{с}$, найденных нами (табл. 1) для натуральных условий арктических морей. Следует иметь в виду, что модельные опыты [19, 20] про-

ведены при относительно малой (меньше месяца) временной экспозиции ^{137}Cs в грунте.

Концентрация ^{137}Cs в придонных водах залива Цивольки [4] составила $6-14 \text{ Бк/м}^3$, а в поверхностном слое ДО (0–2 см) – $4-30 \text{ Бк/кг}$ сухой массы. По допущению 50%-ной влажности грунта и осредненным значениям уровней ^{137}Cs в средах вода–дно коэффициент распределения K_d для ^{137}Cs составит 1700 л/кг . Эта грубая оценка K_d находится в диапазоне K_d $2000-1000 \text{ л/кг}$, приводимом в сводке этого показателя для морских грунтов [2]. Низкие температуры воды и донных отложений залива снижали сорбцию и диффузию ^{137}Cs . Залив Цивольки в течение 10 месяцев закрыт льдом. Поэтому влияние поступления в залив взвеси с тальми водами на миграцию ^{137}Cs ограничено коротким временем.

По допущению сохранения для станций 3 залива Цивольки величины D $6.9 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ в течение 60 лет выполнена оценка содержания ^{137}Cs в грунте на 2024 г. В слое 0–1 см ожидается 6.3 Бк/кг ^{137}Cs . В слое 10–11 см концентрация ^{137}Cs не превысит 0.8 Бк/кг . Продолжающийся эпизодический мониторинг ДО заливов архипелага Новая Земля [21] позволит проверить оправданность оценки распределения в профиле ДО ^{137}Cs и его содержания в грунте. Коэффициенты диффузии ^{137}Cs в ДО будут востребованы при анализе загрязнения ^{137}Cs грунтов в заливах архипелага Новая Земля [3–5, 21] и в моделях прогноза миграции ^{137}Cs в ДО морей содержащих захороненные объекты РАО.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены коэффициенты диффузии глобального ^{137}Cs $n \cdot (10^{-8} - 10^{-9}) \text{ см}^2/\text{с}$ в иловых отложениях моря Лаптевых и залива Цивольки Карского моря при миграции ^{137}Cs в течение ~31 и 28 лет соответственно. Для станций с глубинами от 50 до 152 м моря Лаптевых коэффициенты диффузии ^{137}Cs находились в узком диапазоне значений с тенденцией увеличением показателя диффузии от поверхностного слоя керна вглубь донных отложений. Послойное распределение ^{137}Cs в илах залива Цивольки (станции 1, 3, 4) на глубину 10–14 см корректно рассчитывалось с использованием коэффициентов диффузии ^{137}Cs . Загрязнение илов залива Цивольки ^{137}Cs находилось на уровне глобального фона, свойственного грунтам глубоких станций моря Лаптевых. Коэффициенты диффузии ^{137}Cs $n \cdot (10^{-8} - 10^{-9}) \text{ см}^2/\text{с}$, полученные эмпирическим путем для иловых отложений арктических морей, позволяют оценивать скорость миграции радионуклида в этом виде грунта на срок ~30 лет. До 1993 г. в заливе Цивольки не было утечки ^{137}Cs из объектов, содержащих РАО; содержание ^{137}Cs в грунтах станций и распределение в кернах согласовывалось с данными наблюдений за содержанием ^{137}Cs в ДО моря Лаптевых и глобальным уровнем загрязнения грунтов. Залив Цивольки ~10 месяцев закрыт льдом, препятствующим поступлению с побережья терригенной взвеси. Миграция ^{137}Cs в донных отложениях залива определялась сорбцией радионуклида грунтом при низких температурах сред (вода–ДО) и медленной диффузией в толщу донных отложений.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сивинцев Ю.В., Вакуловский С.М., Васильев А.П., Высоцкий В.Л., Губин А.Т., Данилян В.А., Кобзев В.И., Крышев И.И., Лавковский С.А., Мазокин В.А., Никитин А.И., Петров А.И., Пологих Б.Г., Скорик Ю.И. Техногенные радионуклиды в морях, омывающих Россию. «Белая книга 2000 г.» М.: ИздАт, 2005. 625 с.
2. Dumping of Radioactive Waste and Radioactive Contamination in the Kara Sea. Results from 3 Years of Investigations (1993–1994) Performed by the Joint Norwegian-Russian Expert Group. 1996. 55 p.
3. Strand P. Radioactive contamination in the Arctic Seas // Marine Pollution: Proc. Symp. Held in Monaco, Oct. 5–9, 1998: IAEA TECDOC-1094. Vienna: IAEA, 1999. P. 690.
4. Никитин А.И. Натурные исследования последствий сброса и захоронения радиоактивных отходов в моря северного и дальневосточного регионов Российской Федерации: Автореф. дис. д.г.н. Обнинск: ГУ Институт глобального климата и экологии Росгидромета и РАН, 2009. 49 с.
5. Foin L., Nikitin A. The Joint Norwegian-Russian Expedition to the Dumpsites for Radioactive Waste in the Open Kara Sea, the Tsivolki Fiord and Stepovogo Fiord: Report from the Expedition on Board R/V Victor Buinitskiy, September–October 1993. Oslo; Moscow, 2012. 430 p.
6. Галимов Э.М., Лаверов Н.П., Степанец О.В., Кодина Л.А. // Геохимия. 1996. № 7. С. 579–597.
7. Матишиов Г.Г., Матишиов Д.Г., Щина Е., Руссанен К. Радионуклиды в экосистеме региона Баренцева и Карского морей. Апатиты: Изд-во Кольского НЦ, 1994. 238 с.
8. Calment D. // 5th Int. Conf. on Environmental Radioactivity in the Arctic and Antarctic. St. Petersburg, Russia, 2002. P. 190–193.
9. Алиев Р.А., Бобров В.А., Калмыков С.Н., Лисицын А.П., Мельгунов М.С., Новигатский А.Н., Травкина А.В., Шевченко В.П. // Радиохимия. 2006. Т. 48, № 6. С. 557–561.
10. Cooper L.W., Grebmeier J.V., Larsen I.L., Dolvin S.S., Reed A.J. // Third Int. Conf. on Environmental Radioactivity in the Arctic. Tromsø, Norway, June 1–5, 1997. Vol. 2. P. 97–99.
11. Сухоручкин А.К. // Метеорология и гидрология. 1985. № 7. С. 76–81.
12. Поляков Ю.А. Радиоэкология и дезактивация почв. М.: Атомиздат, 1970. 303 с.
13. Bakunov N.A., Bolshiyarov D.Y., Pravkin S.A. // Radiochemistry. 2019. Vol. 61, N 1. P. 122–128.
14. Bakunov N.A., Bolshiyarov D.Y., Makarov A.S. // Radiochemistry. 2014. Vol. 56. № 3. P. 319–324.
15. Michel H., Barei-Funel G., Barci V., Andersson G. // Radiochim. Acta. 2002. Vol. 90, N 9–11. P. 747–752.
16. Бакунов Н.А., Большиаров Д.Ю., Правкин С.А., Макаров А.С. // Радиохимия. 2022. Т. 64, № 1. С. 92–98.

17. Чава А.И., Удалов А.А., Веденин А.А., Симаков М.И., Шука С.А., Мокиевский В.О. // *Океанология*. 2017. Т. 57, № 1. С. 160–170.
18. Сафронова Н.Г., Питкянен Г.Б., Погодин Р.И. // Проблемы радиоэкологии водоемов-охладителей атомных электростанций. Свердловск: УрО АН СССР, 1978. С. 95–98.
19. Christensen G.C., Bergan T.D.S., Berge D., Baekken T., Varskog P. // Third Int. Conf. on Environmental Radioactivity in the Arctic. Tromse, Norway, June 1–5, 1997. Vol. 1. P. 187–188.
20. Buchaltzen Brink M.R., Santschi P.H. // Radioactivity and Environmental Security in the Oceans: New Research and Policy Priorities in the Arctic and North Atlantic, Massachusetts, USA: Woods Hole Oceanographic Institution, June 7–9, 1993. P. 311–323.
21. Радиационная обстановка на территории России и сопредельных государств в 2013 г.: Ежегодник. Гидрометеиздат, НПО «Тайфун», 2014. С. 317–322.

On Global ^{137}Cs Diffusion in Bottom Sediments of Northern Seas

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

Arctic and Antarctic Research Institute, Saint-Petersburg, 199397 Russia

*e-mail: aksenov2801@gmail.com

Received January 25, 2023; revised May 20, 2023; accepted May 26, 2023

In bottom sediments of the Laptev and the Kara seas ^{137}Cs has been migrating with diffusion coefficient (D) $n \cdot (10^{-9} - 10^{-8}) \text{ cm}^2/\text{s}$ during nearly 30 years. In the sediments profile ^{137}Cs concentration gradient was persisting between the layers. The trend of concentration decrease from the upper to the lower layers of the core was not violated along the entire path of radionuclide migration. ^{137}Cs has been migrating in bottom sediments slowly; nearly 20% of the radionuclide stayed in the upper (0–1 cm) layer. In the Tsivolki Bay of Novaya Zemlya Archipelago ^{137}Cs has been migrating in very low temperature conditions of water and bottom sediments ($-1.0, -1.2^\circ\text{C}$). ^{137}Cs concentration in the upper layer of the Laptev Sea and Tsivolki Bay sediments was characterized by close values, 7–18 and 14–24 Bq/kg, which correlate with global level of sediments contamination. The Tsivolki bay is ice-covered for 10 months. ^{137}Cs profile in the cores was forming due to radionuclide diffusion in conditions of short warm period of terrigenous sedimentation. ^{137}Cs concentration in the bay sediments and a type of the concentration profile demonstrated an absence of radionuclide release from buried radioactive objects in the bay. ^{137}Cs diffusion coefficients definition computed with experimental data will be necessary in radionuclide migration models and scientifically supported measures of damage minimization from exposure to the radiation factor.

Keywords: ^{137}Cs , Northern Seas, bottom sediments, migration, diffusion coefficient, radioactive waste