

ISSN 0033-8311

Том 65, Номер 2

Март - Апрель 2023



# РАДИОХИМИЯ

[www.sciencejournals.ru](http://www.sciencejournals.ru)



# СОДЕРЖАНИЕ

---

Том 65, номер 2, 2023

---

Становление и задачи радиохимических технологий: история и современные вызовы <i>Д. Н. Колупаев, Г. А. Апальков</i>	103
Радиоэкологические проблемы Арктической зоны Российской Федерации: причины возникновения, современное состояние, перспективы <i>С. В. Антипов, И. Г. Тананаев</i>	113
Фтор-18 или Галлий-68: мнение ПЭТ радиохимика <i>Р. Н. Красикова</i>	130
Волоксияция смешанного нитридного уран-плутониевого отработавшего ядерного топлива <i>В. Н. Момотов, А. О. Макаров, А. Ю. Волков, П. В. Лакеев, Д. Е. Тихонова, К. Н. Двоеглазов</i>	150
Метод термической активации трития. Особенности применения, современные достижения и дальнейшие перспективы развития <i>Г. А. Бадун, М. Г. Чернышева</i>	158
Получение $^{177}\text{Lu}$ с использованием технологии вакуумной сублимации <i>И. Е. Алексеев, С. А. Кротов</i>	172
Обоснование практической реализуемости схемы модифицированного Пурекс-процесса с повышенной концентрацией ТБФ с использованием математического моделирования <i>А. А. Наумов, Н. Д. Голецкий, Е. А. Пузиков, М. В. Мамчич, А. С. Кудинов, П. И. Сорока</i>	179
Выделение америция из актинид-лантанидной фракции высокоактивных отходов при его переводе в состояние окисления Am(V) <i>П. А. Осин, Т. И. Трофимов, К. С. Пилюшенко, Ю. М. Куляко, С. Е. Винокуров, Б. Ф. Мясоедов</i>	188
Экстракция иттрия из карбонатных сред смесями ароматических дигидроксисоединений с карбонатом метилтриоктиламмония <i>А. Х. А. Харб, И. В. Баланцев, М. Д. Караван, И. В. Смирнов, Т. С. Александров</i>	194

---

## **X Российская конференция с международным участием «Радиохимия-2022» (Санкт-Петербург, 26–30 сентября 2022 г.)**

X Российская конференция с международным участием «Радиохимия-2022» состоялась в Санкт-Петербурге 26–30 сентября 2022 г. Она была приурочена к 100-летию Радиевого института им. В.Г. Хлопина. В конференции приняли участие более 500 ученых из России, Белоруссии, Узбекистана, Казахстана и Египта. На конференции было представлено более 450 пленарных, секционных и стендовых докладов.

Программа конференции была разбита на семь секций, соответствующих современным направлениям развития радиохимии:

- Фундаментальная радиохимия
- Методы выделения и разделения радионуклидов
- Радиоаналитическая химия
- Поведение радионуклидов в окружающей среде
- Радиохимические технологии
- Обращение с радиоактивными отходами
- Радиофармацевтическая химия

В рамках конференции состоялись также 3 круглых стола, посвященных современным проблемам радиохимии.

В настоящем выпуске журнала «Радиохимия» публикуются материалы ряда докладов, представленных на конференции, прежде всего пленарных и ключевых секционных докладов. Публикация материалов конференции будет продолжена в следующих выпусках журнала.

# СТАНОВЛЕНИЕ И ЗАДАЧИ РАДИОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ: ИСТОРИЯ И СОВРЕМЕННЫЕ ВЫЗОВЫ

© 2023 г. Д. Н. Колупаев, Г. А. Апальков\*

Горно-химический комбинат, 662978, Железногорск Красноярского края, ул. Ленина, д. 53

\*e-mail: sibghk@rosatom.ru

Поступила в редакцию 09.01.2023, после доработки 09.01.2023, принята к публикации 30.01.2023

Представлен обзор основных предпосылок создания и развития промышленных радиохимических производств в СССР и РФ. Приведена история обращения с отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) применительно к заводам РТ-1 и РТ-2, особенности заводов, рассмотрен их исторический облик и задачи с позиции сегодняшнего дня. Проведен анализ сложившейся профильности площадок ПО «Маяк», Горно-химического комбината и Сибирского химического комбината замкнутого ядерного топливного цикла РФ. Сформулированы актуальные вопросы применительно к технологиям переработки ОЯТ и обращения с радиоактивными отходами.

**Ключевые слова:** ядерный щит, ПО «Маяк», Горно-химический комбинат, Сибирский химический комбинат, радиохимические технологии, отработавшее ядерное топливо, уран-плутониевое топливо, радиоактивные отходы, завод РТ-1, завод РТ-2, Опытно-демонстрационный центр, Опытно-демонстрационный энергетический комплекс.

**DOI:** 10.31857/S0033831123020016, **EDN:** WUEVBW

## ВВЕДЕНИЕ

### *Историческая справка. Создание ядерного щита*

Развитие радиохимии и становление радиохимических технологий в период с середины 1940-х и до конца 1970-х гг. было обусловлено единственной целью – достижением паритета СССР с США в количестве ядерных зарядов. Учитывая критическое соотношение ядерных зарядов (в разной степени готовности) – 10 к 400 не в пользу СССР, к 1950-м гг. было принято решение о создании трех заводов типа Б для выделения оружейного плутония из облученных стандартных урановых блоков промышленных уран-графитовых реакторов с размещением на площадках комбинатов № 817 (ПО Маяк), Озерск), № 816 (Сибирский химический комбинат, СХК, Северск) и № 815 (Горно-химический комбинат, ГХК, Железногорск).

Несмотря на идентичность задач, стоящих перед заводами Б, а также сопоставимые показатели по производительности и качеству выпускаемой предприятиями продукции, «исторически» и техно-

логически сложились и сформировались подходы, заложенные и получившие развитие в ходе эксплуатации на соответствующих площадках (табл. 1).

В конечном итоге паритет с США по количеству ядерных зарядов был достигнут к концу 1970-х гг. С учетом работы ученых и технологов в области радиохимии «по инерции» в течение последующих 15–20 лет определение «новой» цели, соизмеримой и способной стать драйвером роста и развития для «ренессанса» радиохимических технологий в рамках уже Второго атомного проекта, крайне актуально в настоящее время.

## ИСТОРИЯ ОБРАЩЕНИЯ С ОЯТ В РОССИИ

### *Роль ПО «Маяк» и ГХК. Заводы РТ-1 и РТ-2*

В Советском Союзе с появлением первых атомных подводных лодок и АЭС было принято решение о реализации замкнутого ядерного топливного цикла (ЗЯТЦ) как по оборонным, так и по гражданским направлениям. И до настоящего времени от этого тезиса не отходят и в РФ. В контексте приня-

**Таблица 1.** Сложившиеся особенности технологий радиохимических заводов

Характеристика	Комбинат № 815 (ГХК)	Комбинат № 817 (ПО «Маяк»)	Комбинат № 816 (СХК)
Размещение производств	Подземное (подгорная часть)	Наземное	Наземное
Технология переработки (ОСУБ <sup>а</sup> )	Осадительная (с момента запуска), экстракционная, сорбционная		
Экстракция. Разбавитель	Тяжелый (ОСУБ)	Тяжелый (ОСУБ), легкий (ОЯТ)	Легкий (ОСУБ)
Экстракция. Оборудование	Смесители-отстойники	Смесители-отстойники	Колонны
Утилизация жидких радиоактивных отходов	Кондиционирование, подземное захоронение	Сброс, остекловывание	Кондиционирование, подземное захоронение

<sup>а</sup> Облученные стандартные урановые блоки промышленных уран-графитовых реакторов.

того подхода решение о строительстве завода РТ-1 по переработке ОЯТ энергетических реакторов и транспортных установок было принято еще в начале 1960-х гг. Площадка ПО «Маяк» при этом была определена местом размещения планируемого завода (рассматривалась также и площадка СХК), в том числе с учетом опыта эксплуатации первого в отрасли радиохимического завода и необходимости совершенствования исходных проектных технологических решений. Так, например, широко применяемые в химической технологии подходы оказались трудно применимы или неприемлемы в условиях введенного ранее в эксплуатацию радиохимического завода 25 (материалы аппаратов, запорная арматура, компоновка завода и т.п.).

С 1971 г. на ПО «Маяк» действует хранилище ОЯТ, с 1977 г. – завод РТ-1 по переработке ОЯТ (рис. 1).

Задача завода РТ-1, изначально не планировавшегося в качестве серийного производства, состояла в переработке, в первую очередь, облученного топлива реакторных установок (РУ) ВВЭР-440 и

довольно специфичного в переработке «лодочного» ОЯТ.

В настоящее время завод РТ-1 осуществляет переработку различных видов ОЯТ:

- энергетических реакторов типа ВВЭР, РБМК, БН;
- транспортных ядерно-энергетических установок (ЯЭУ) и исследовательских реакторов (ИР).
- дефектного ОЯТ.

Профильность же планировавшегося к созданию на площадке ГХК завода РТ-2 изначально заключалась в переработке серийных видов ОЯТ – ВВЭР-1000 (в перспективе 1200). В 1970–1980-х гг. выполнялось проектирование, начато строительство на ГХК завода РТ-2 по переработке ОЯТ ВВЭР-1000, в 1985 г. введена первая очередь завода РТ-2 – «мокрое» хранилище ОЯТ ВВЭР-1000 (рис. 2).

Завод РТ-2 рассматривался как логическое развитие технологий РТ-1. Заложенные при создании завода РТ-2 принципы сводились к следующим:



**Рис. 1.** Инфраструктура завода РТ-1: хранилище ОЯТ и горячие камеры.



Рис. 2. Строительная площадка завода РТ-2, «мокрое» хранилище ОЯТ ВВЭР-1000.

РТ-2 – логическое развитие завода РТ-1: от универсальности (ОЯТ ЯЭУ, ИР) к монопереработке серийного ОЯТ (ВВЭР-1000/1200);

сквозная проверка заложенных в схему РТ-2 технологических процессов и оборудования на РТ-1 и площадках отраслевых институтов.

комплексность: реализация в рамках единой площадки переработки ОЯТ и фабрикации уран-плутониевого топлива (УПТ) из продуктов переработки.

В течение 1980–2000-х гг. проводилась разработка технологий для развития РТ-1 и создания РТ-2. Окончательный облик завода РТ-2 сложился к 1992 г. [1].

По результатам разработки комплексной технологической схемы переработки ОЯТ на заводе РТ-2 (рис. 3) полная производительность по урану должна была составлять 1500 т/год, готовой продукцией завода РТ-2 являлись плав гексагидрата нитрата уранила (ГНУ), направляемый на дальнейшее дообогащение, и смешанное уран-плутониевое топливо в виде тепловыделяющих сборок (ТВС) для реакторов ВВЭР-1000 [1].

Технология переработки ОЯТ РТ-2 включала операцию фракционирования с получением фракций стронция–цезия, ТПЭ–РЗЭ. Метод подземного захоронения жидких высоко- (ВАО) и среднеактивных отходов (САО) был исключен. Переработка жидких ВАО и САО предполагала их упаривание с отверждением кубовых остатков методом остекловывания и цементирования. Жидкие низкоактивные отходы (НАО), в том числе тритиевые конденсаты, предполагалось направлять на подземное захоронение [1].

В связи с наличием отложенных и не имевших перспектив решений в момент разработки, в пер-

вую очередь, в части обращения с РАО, а также вследствие других объективных причин 1990-х гг. завод РТ-2 в планировавшемся облике так и не был достроен.

Тем не менее, облик завода РТ-2, если рассматривать его с позиции сегодняшнего дня, не претерпел серьезных изменений. Отличия заключаются лишь в избыточной, по меркам современного подхода, производительности: в настоящее время обликом завода РТ-2 представляется тиражируемый модуль, объединяющий переделы переработки ОЯТ и фабрикации свежего топлива. Производительность модуля переработки при этом составляет порядка 600-800 т ОЯТ/год (окончательная мощность требует расчетного обоснования). В качестве безальтернативной технологии гидрометаллургической переработки ОЯТ следует рассматривать Пурекс-процесс (классический, упрощенный или усовершенствованный), с возможностью фракционирования «короткоживущей» фракции ВАО от переработки ОЯТ (при необходимости). Конечные продукты переработки ОЯТ представляют собой ГНУ (для дальнейшего дообогащения) или уран в форме октаоксида триурана (закиси-окиси для «короткой» схемы – прямого направления на сублимацию), а также диоксид плутония для топливообеспечения энергетических реакторов на быстрых или тепловых нейтронах, поступающий в интегрированный модуль фабрикации УПТ.

## РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ЗЯТЦ НА ФГУП «ГХК»

### *Миссия ГХК*

Вектор поэтапного приближения к концептуальной модели завода РТ-2 обусловил развитие и

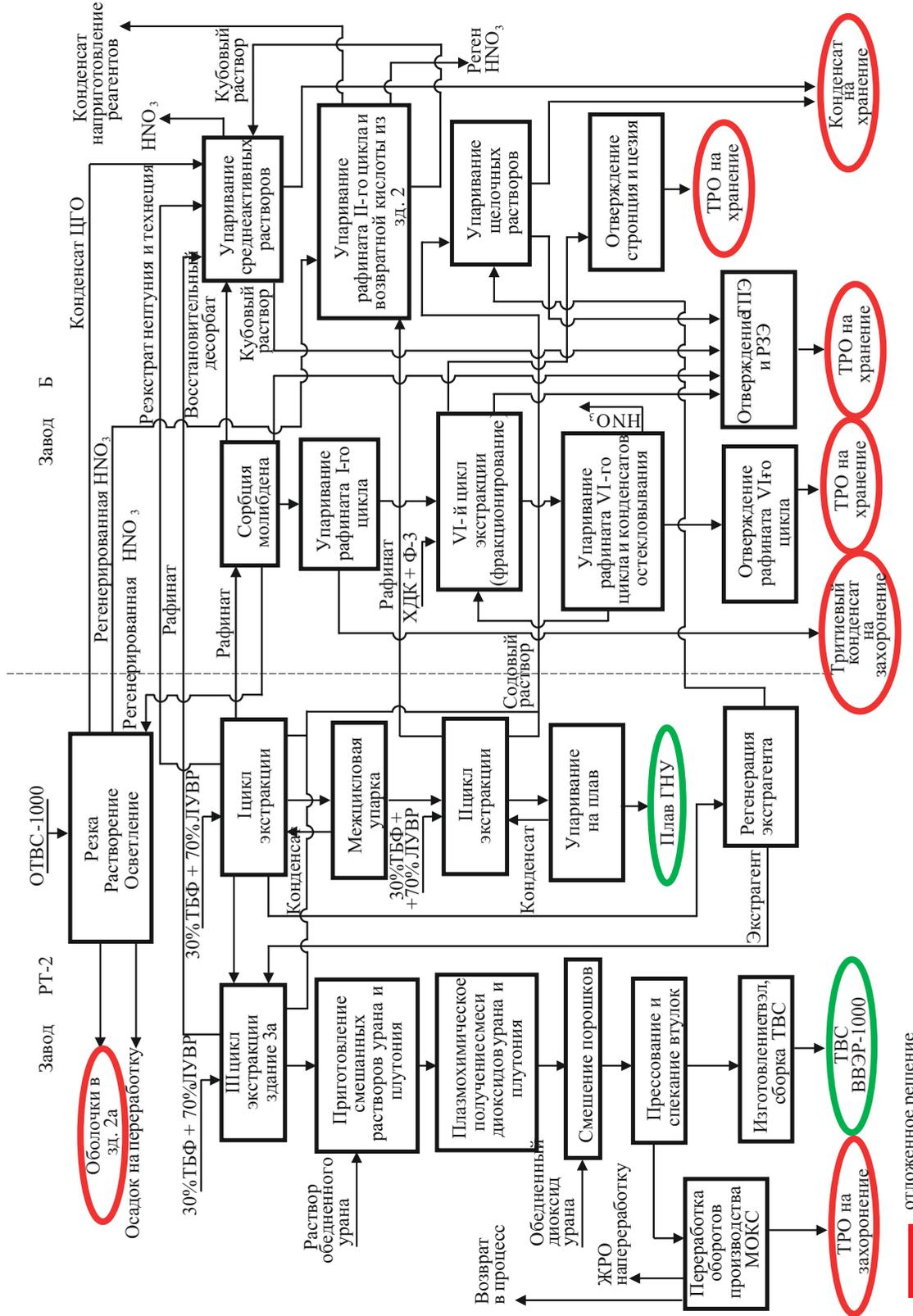


Рис. 3. Комплексная технологическая схема переработки ОЯТ на заводе РТ-2 [1]. Аббревиатуры: ОТВС – отработавшие тепловыделяющие сборки, цех газоочистки (ЦГО), ТБФ – трибутилфосфат, ЛУВР – легкий углеводородный разбавитель, ХДК – хлорированный дикарболлид кобальта, МОКС – смешанное оксидное топливо, ТРО – твердые радиоактивные отходы.



Рис. 4. Площадка Завода регенерации топлива (ЗРТ) ГХК.

формирование современного облика предприятия, включающего комплекс хранилищ ОЯТ РУ ВВЭР-1000 («мокрого» с 1985 г. и «сухого» с 2015 г.) и РБМК-1000 («сухих», 2011, 2015 гг.), опытно-демонстрационный центр (ОДЦ) по переработке ОЯТ РУ ВВЭР-1000 (2015, 2023 гг.) на площадке Завода регенерации топлива (ранее – Изотопно-химический завод, рис. 4), а также производство уран-плутониевого МОКС-топлива для РУ БН-800 (2015 г.) с установкой переочистки плутония на площадке Завода фабрикации топлива (созданного на базе Радиохимического завода).

Развитие вышеуказанной промышленной инфраструктуры сформировало современную миссию ГХК, заключающуюся в «создании полного технологического комплекса в области обращения с отработавшим ядерным топливом энергетических реакторов и замыкании ядерного топливного цикла для обеспечения России экологически чистой и безопасной энергией атома».

#### СОЗДАНИЕ ОДЦ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ ОЯТ

Опытно-демонстрационный центр (ОДЦ) по переработке ОЯТ на ГХК концептуально представляет собой опытное радиохимическое производство, предназначенное для отработки новых решений и впервые разработанного оборудования с целью выдачи исходных данных для будущего полномасштабного завода (РТ-2), среди основных целей соз-

дания которого (согласно ТЗ на разработку проекта ОДЦ, 2008 г.) следует выделить следующие:

- создание ОДЦ по радиохимической переработке ОЯТ реакторов АЭС различного типа (базовый вид ОЯТ – ВВЭР-1000);
- отработка нового, перспективного оборудования для проверки новых технологических процессов переработки ОЯТ, методов по обращению с РАО и проведению испытаний масштабных экспериментальных работ;
- получение исходных данных для проектирования, строительства и пуска крупномасштабного завода по переработке ОЯТ;
- оценка возможности переработки ОТВС с «проблемным» топливом;
- отсутствие сброса ЖРО от переработки ОЯТ.

В настоящее время эксплуатация ОДЦ на ГХК (рис. 5), начиная с 2015 г., осуществляется в объеме «первого» пускового комплекса, представляющего собой комплекс исследовательских горячих камер (ИГК) с аналитической лабораторией. Инфраструктура комплекса ИГК ОДЦ, включающая девять исследовательских камер, позволяет реализовать полный цикл переработки ОЯТ с отработкой и проверкой режимов применительно к базовой технологии ОДЦ в полном развитии. В настоящее время на объекте выполняется ряд исследовательских работ, связанных с переработкой рафинатов, сорбционным



**Рис. 5.** Опытно-демонстрационный центр (ОДЦ) по переработке ОЯТ на ГХК.

выделением цезия и стронция, отверждением ВАО в связке СВЧ-денитрации с плавлением в муфельной печи и др. Завершение строительства ОДЦ в полном развитии ожидается в 2023 г., ввод в эксплуатацию и начало переработки ОЯТ – в 2025 г. [3].

К сожалению, в начале 2000-х гг. на этапе проектирования ОДЦ произошел разрыв связи РТ-1 и РТ-2, в результате которого разработчики технологий ОДЦ отступили от сложившейся ранее практики в пользу реализации инновационных решений в технологии ОДЦ, не в полной мере используя при этом опыт и потребности площадки РТ-1 для возможности опробования и подбора наиболее оптимальных решений для проекта ОДЦ. Это же обстоятельство относится и к целевым продуктам переработки ОЯТ: на этапе проектирования не были должным образом сформулированы требования к конечным продуктам переработки, в качестве которых проектом были предусмотрены порошок октаоксида триурана (закиси-окиси) и порошок смешанных оксидов урана, плутония и нептуния.

С позиции сегодняшнего дня происходит переосмысление как непосредственно проектных технологий ОДЦ, так и конечных продуктов переработки ОЯТ энергетических реакторов для целей топливообеспечения действующего реактора БН-800 и создаваемых БРЕСТ-ОД-300 и БН-1200М. В 2022 г. принято решение о внесении изменений в базовую технологию ОДЦ с установлением ГНУ и диоксида плутония в качестве целевых продуктов переработки ОЯТ для обеспечения потребности реакторов на быстрых (РБН) и тепловых нейтронах (РТН) в регенерированных материалах [2, 3].

На основании вышеуказанного решения начиная с 2023 г. планируется модернизация технологических отделений ОДЦ. Основным, реализовавшимся уже к настоящему времени риском является обеспечение работоспособности критически важного оборудования и его ремонтпригодность. По результатам пуско-наладочных работ на ОДЦ выявлены основные направления (технологические переделы) для превентивных исследований для принятия своевременных решений о внесении необходимых изменений. К таковым относятся операции и оборудование рубки и волоксидации ОЯТ, растворения и осветления (центрифуги) ОЯТ, упаривания и остекловывания ВАО, получения порошка смешанных оксидов актинидов (по проекту), денитрации уранилнитрата, хранения отработавшего экстрагента.

С учетом вышеизложенного, исходя, в том числе, из основных положений актуализированной в 2022 г. Концепции обращения с ОЯТ Госкорпорации «Росатом» на 2023–2035 гг. и перспективы до 2050 г., предполагается следующая стратегия эксплуатации и развития ОДЦ:

1-й этап – разрешение на ввод в эксплуатацию ОДЦ по переработке ОТВС РУ ВВЭР-1000;

2-й этап – техническое перевооружение отделений ОДЦ, начало переработки ОЯТ ВВЭР-1000 с получением востребованных в двухкомпонентной ядерной энергетике РФ целевых продуктов переработки;

3-й этап – реконструкция ОДЦ с созданием интегрированного модуля фабрикации уран-плутониевого топлива (РЕМИКС-С/тет. и др.) в концепции двухкомпонентной ядерной энергетике РФ.

### СЛОЖИВШАЯСЯ ПРОФИЛЬНОСТЬ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПЛОЩАДОК КОМБИНАТОВ

Аналогично сложившимся на этапе создания и становления радиохимических производств трех комбинатов ГХК, ПО «Маяк» и СХК во второй половине прошлого века особенностям технологий и подходов (представленным в табл. 1) на современном этапе развития сформировалась четкая профильность каждой из промышленных площадок с собственной стратегией развития.

Так, перспективы развития ПО «Маяк» связаны с запланированной модернизацией завода РТ-1



Рис. 6. Площадка завода РТ-1 на ПО «Маяк».

(рис. 6) с целью увеличения производительности и расширения номенклатуры перерабатываемого ОЯТ [2].

СХК сформировался в качестве референтной площадки демонстрации ЗЯТЦ РБН, отладки технологий обращения со свежим и отработавшим нитридным топливом РБН в рамках Опытно-демонстрационного энергетического комплекса (ОДЭК, рис. 7) – прототипа серийного в перспективе Промышленного энергокомплекса (ПЭК).

ГХК, в свою очередь, продолжает следовать заложенной на этапе формирования облика завода РТ-2 идеологии создания полного цикла обращения с ОЯТ серийных РТН. Возможность максимального задействования действующей инфраструктуры площадки ЗРТ (комплекса «мокрого» и «сухих» хранилищ ОЯТ, ОДЦ) наряду с опытом промышленной эксплуатации производства МОКС-топлива для РУ БН-800 Белоярской АЭС позволяет считать целесообразным размещение на ГХК завода (модуля) РТ-2 для переработки ОЯТ и фабрикации свежего топлива серийных энергетических реакторов для обеспечения внутренних потребностей РФ (рис. 8).

Стартовавшие работы над проектом создания на ГХК в среднесрочной перспективе исследовательского жидкосолевого реактора с перспективой создания промышленного реактора-сжигателя минорных актинидов от переработки ОЯТ логично вписывается и завершает облик единого технологического кластера (комплекса) производств по обращению с ОЯТ в составе мощностей по хранению и переработке ОЯТ, фабрикации уран-плутониевого топлива из продуктов переработки ОЯТ, инфраструктуру по утилизации высоко радиотоксичных минорных актинидов с возможностью глубинного

захоронения ВАО (Подземная исследовательская лаборатория (ПИЛ) Нижнеканского массива), что позволит:

- добиться минимальных издержек и экологических рисков;
- минимизировать перевозки плутония и регенерированного урана;
- применить технологии фракционирования ВАО и дожигания минорных актинидов.

Сложившаяся профильность и распределение решаемых в области замыкания ЯТЦ задач между тремя предприятиями не только не лишены практического смысла, но и могут являться взаимобогащающими при выстраивании оптимальной кооперации, исходя из принципиальных положений и путей реализации одобренной в апреле 2022 г. Стратегическим советом Госкорпорации «Росатом» Стратегии развития ядерной энергетики России до 2050 г. и перспективы на период до 2100 г., являясь прообразом создаваемой двухкомпонентной ядерной энергетики РФ [4].

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ. АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ

В разделе сформулирован ряд актуальных вопросов и вызовов, в некоторой степени провокационных по своей сути, но требующих осмысления и поиска согласованного решения в самое ближайшее время.

1. Концепция и задачи развиваемого Госкорпорацией «Росатом» продуктового направления «Сбалансированный ЯТЦ», представляющего собой «...комплекс продуктов и услуг и уникальную бизнес-модель для зарубежных АЭС от переработ-

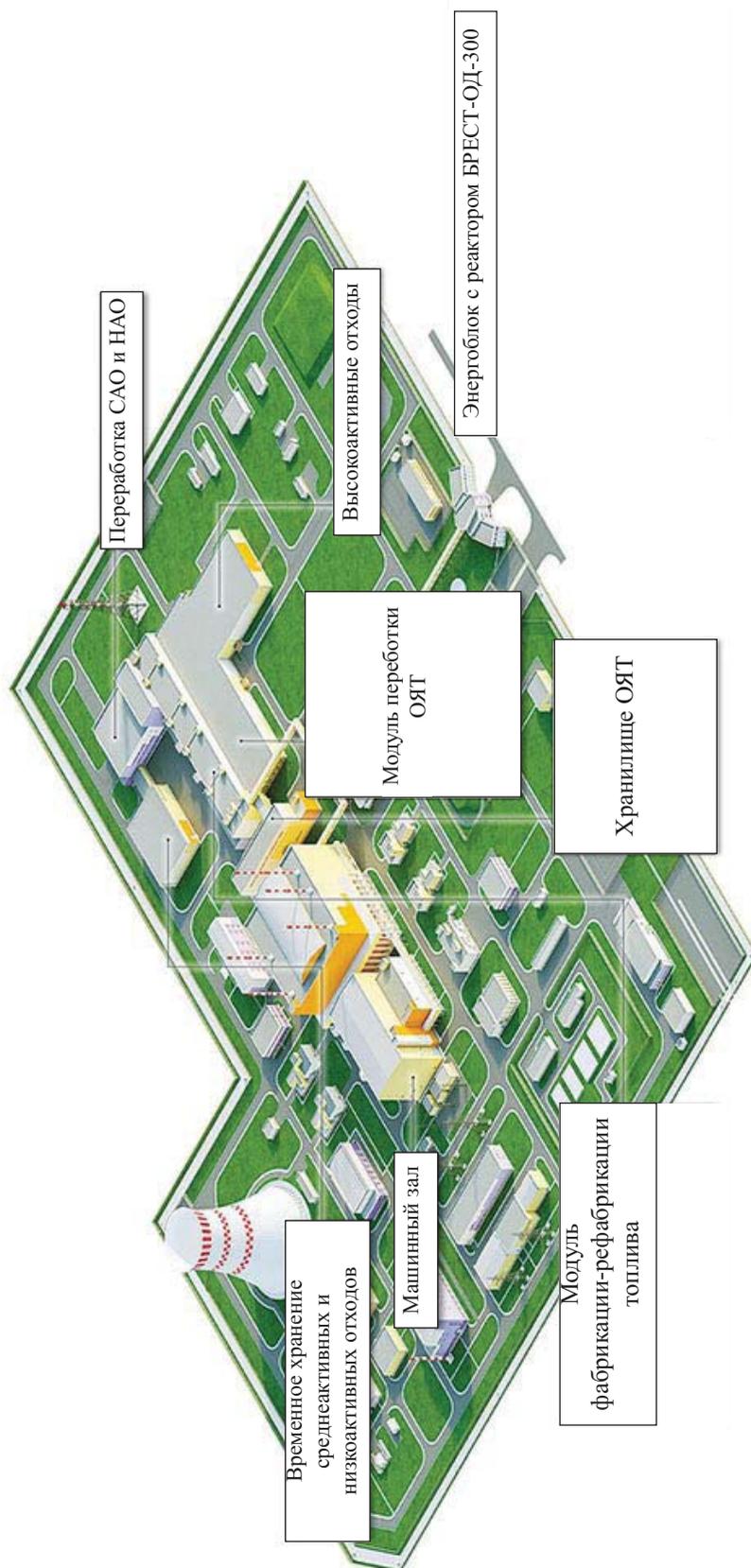


Рис. 7. Площадка Опытного-демонстрационного энергокомплекса (ОДЭК) СХК.

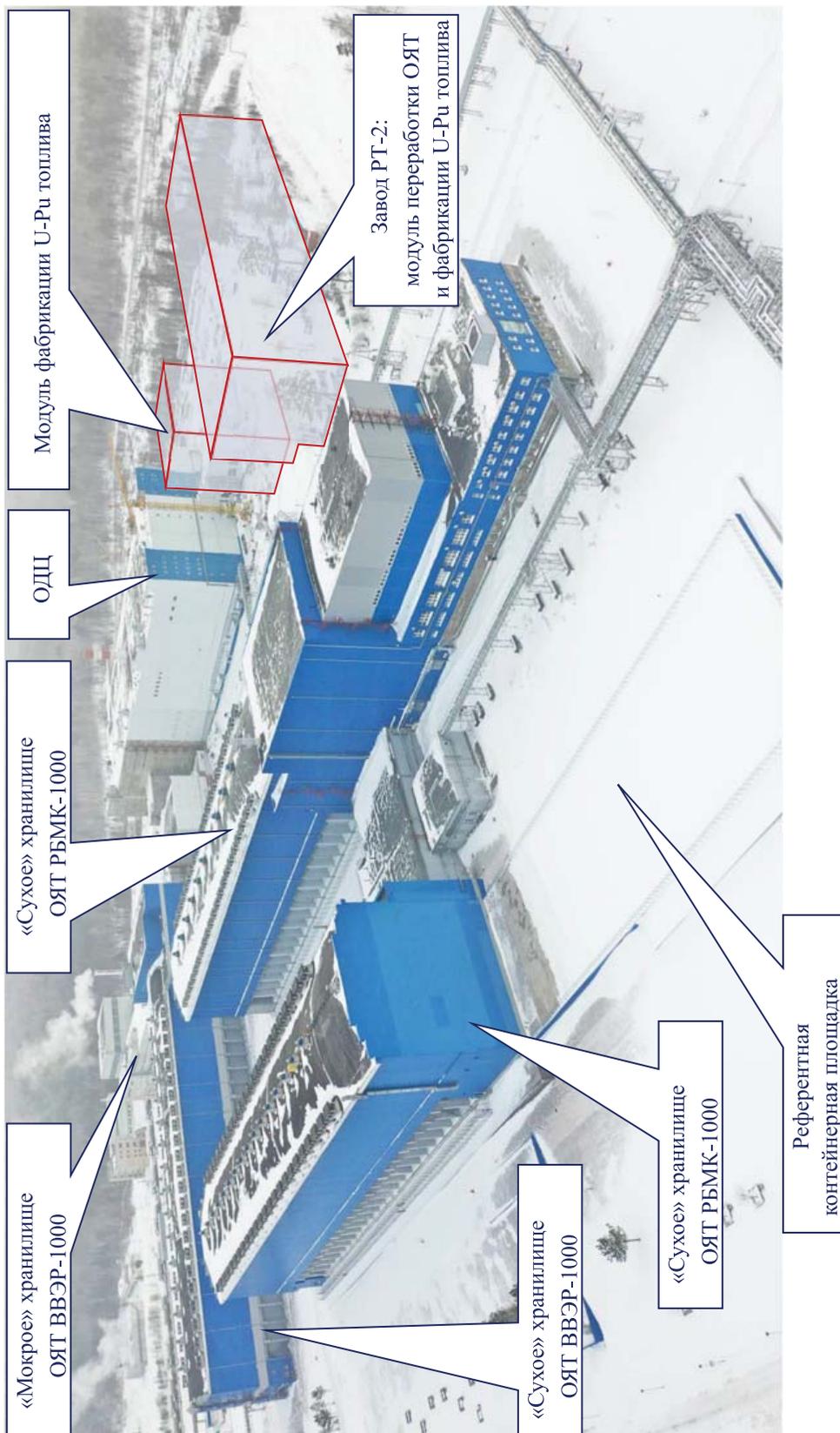


Рис. 8. Перспективный облик площадки ЗРТ ГХК.

ки ОЯТ и фабрикации уран-плутониевого топлива до утилизации минорных актинидов в российских РБН, направленный на поддержку устойчивого развития глобальной атомной энергетики и интеграцию услуг российских реакторов РБН в инфраструктуру мировой атомной энергетики...», состоят, прежде всего в существенном сокращении объемов глубинного захоронения в странах размещения АЭС (ключевая ценность для зарубежных заказчиков, по мнению разработчиков), устранении накопления плутония и минорных актинидов с достижением радиационной эквивалентности в глобальном масштабе.

*Являются ли, в связи с этим, экспортно-ориентированные мощности по переработке зарубежного ОЯТ АЭС с фракционированием и отверждением короткоживущей фракции ВАО и завод(ы) по переработке накопленного российского ОЯТ производствами-аналогами?* Очевидны различия как непосредственно стоящих перед производствами (для внешнего рынка и потребностей внутреннего рынка РФ) задач, так и, соответственно, в базовых требованиях к технологиям переработки, что требует четкой формализации таких требований при создании модулей переработки ОЯТ российских и зарубежных АЭС применительно к соотношению глубины переработки ОЯТ (с/без фракционирования) с соответствующими стоимостными и экологическими показателями.

2. С учетом дальнейшего обращения с уже накопленным объемом (более 6 тыс. т) отвержденных на ПО «Маяк» в алюмофосфатную стекломатрицу РАО, содержащих, в том числе, долгоживущие осколки деления и ядерные материалы, выполняемым работам по обоснованию безопасного захоронения и долгосрочного обеспечения безопасности боросиликатных стекол с включенными РАО применительно к задачам создания ПИЛ Нижнеканского массива, а также анализу применимости различных минералоподобных матриц для ВАО, остается открытым вопрос требований к матрицам для иммобилизации РАО от переработки ОЯТ.

*Возможно ли при этом создание матрицы, отвечающей необходимым современным требованиям законодательства в части обеспечения безопасности и являющейся при этом промежуточным технологическим продуктом, что позволит в будущем принять решение либо об окончательном*

*ее отверждении/остекловывании, либо о ее переработке с целью извлечения необходимых компонентов? Приемлемы ли в части обращения с РАО (ВАО) отложенные решения или необходимо следовать по пути их окончательной иммобилизации?* Применение указанного подхода позволит не только решить вопросы безопасного обращения с РАО, особенно на этапе предстоящего запуска новых радиохимических производств на ГХК и СХК, но и не обременять «наследием» будущие поколения атомщиков.

3. *Существует ли конкуренция в части технологий обращения с ОЯТ в РФ?* Реальной конкуренции между площадками трех комбинатов не существует с учетом вышеописанной сложившейся профильности и перспектив развития каждого из предприятий.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Отчет по разработке комплексной технологической схемы переработки ОЯТ на заводе РТ-2. Инв. № 43510/ДСП, 1992.
2. Приказ Госкорпорации «Росатом» от 05.12.2022 № 1/1618-П-дсп «Об утверждении Концепции обращения с отработавшим ядерным топливом Госкорпорации «Росатом» на 2023–2035 годы и перспективу до 2050 года и перечня целевых показателей и индикаторов мероприятий по обращению с отработавшим ядерным топливом».
3. Решение от 21.08.2022 № 1-8/27497-ВК о внесении изменений в базовую технологию опытно-демонстрационного центра (второго пускового комплекса) по переработке отработавшего ядерного топлива на основе инновационных технологий.
4. Стратегии развития ядерной энергетики России до 2050 г. и перспективы на период до 2100 г. Утверждена протоколом заседания Стратегического совета Госкорпорации «Росатом» от 11.04.2022 № 1-СС/14-Пр-дсп.

Авторы посвящают настоящий труд памяти вице-адмирала,  
академика РАН Ашота Аракеловича Саркисова

# РАДИОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ АРКТИЧЕСКОЙ ЗОНЫ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ: ПРИЧИНЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ, СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ, ПЕРСПЕКТИВЫ

© 2023 г. С. В. Антипов<sup>а</sup>, И. Г. Тананаев<sup>б, \*</sup>

<sup>а</sup> *Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН,  
115191, г. Москва, Большая Тульская ул., д. 52*

<sup>б</sup> *Кольский научный центр РАН, 184209, Апатиты Мурманской обл., ул. Ферсмана, д. 14  
\*e-mail: geokhi@mail.ru*

Поступила в редакцию 01.02.2023, после доработки 10.02.2023, принята к публикации 14.02.2023

В обзоре отмечается и обосновывается ключевая роль Арктической зоны в социально-экономическом развитии Российской Федерации, дается определение и детальное описание ее радиоэкологического состояния, раскрываются причины, приведшие к радиоактивному загрязнению арктической территории и акватории, приводятся источники этого загрязнения и их относительный вклад в общую картину, а также предпринятые меры по ликвидации или значительному снижению загрязнений. Показана определяющая роль ГК «Росатом» в развитии международного сотрудничества в рамках Глобального партнерства в ликвидации радиоэкологического загрязнения Арктики в рамках разработанного и выполненного Стратегического мастер-плана комплексной утилизации атомных подводных лодок и экологической реабилитации обслуживающей инфраструктуры флота, реализация которого позволила освободить основные объекты Северо-запада России от «ядерного наследия» холодной войны. Приводятся ряд данных и фотографий объектов до и после выполнения работ по их реабилитации от радиационных загрязнений. В обзоре дается информация о состоянии и различных вариантах решения радиоэкологических проблем других радиационно-опасных объектов, таких как затопленные в арктической акватории объекты с ОЯТ, возможные варианты вывоза ОЯТ с Билибинской АЭС, реабилитации мест аварийных мирных ядерных взрывов, уменьшения выноса в море радионуклидов северными реками. По всем этим направлениям учеными РАН ведутся и будут продолжены исследования, направленные на сбережение и улучшение экологии «Русского Севера».

**Ключевые слова:** Арктическая зона РФ, радиоэкология, источники радиационного загрязнения, ядерное наследие, испытания ядерного оружия, мирные ядерные взрывы, эксплуатация ядерных энергетических установок, стратегический мастер-план утилизации атомных подводных лодок, вывоз отработанного ядерного топлива, уменьшение накопленной активности в Арктике.

**DOI:** 10.31857/S0033831123020028, **EDN:** WWXWVA



**Научный руководитель работ по ликвидации ядерного наследия, утилизации АПЛ, кораблей, судов атомного флота и реабилитации обслуживающей их инфраструктуры вице-адмирал, академик РАН А.А. Саркисов**

Темпы и масштабы будущего социально-экономического развития нашего государства определяются рядом ключевых факторов, среди которых особое место занимает освоение и опережающее развитие Арктической зоны Российской Федерации (АЗРФ). Что же понимается под этим названием, какие территории и акватории относятся к этой зоне? К сожалению, точного, исчерпывающего юридического определения данного понятия не существует. На законодательном уровне с конца прошлого века предпринимались неоднократные попытки принять закон «Об Арктической зоне Российской Федерации». В 1998 г. в Совете Федерации был разработан и внесен в Госдуму соответствующий законопроект. Но Правительство РФ не поддержало принятие законопроекта, так как введение ряда экономических и социальных льгот на 1/5 части территории РФ возможно было только за счет существенного сокращения доходной части федерального бюджета и увеличения расходной. По разным причинам такой закон не принят до сих пор.

В 2008 г. Президент РФ утвердил «Основы государственной политики Российской Федерации

в Арктике на период до 2020 года и дальнейшую перспективу». Под Арктической зоной Российской Федерации в документе понималась часть Арктики, определенная еще решением Госкомиссии при Совете Министров СССР по делам Арктики от 22 апреля 1989 г.

2 мая 2014 г. Президент РФ В.В. Путин подписал Указ № 296 «О сухопутных территориях Арктической зоны Российской Федерации», который определил сухопутные территории Арктической зоны России. Впоследствии в указ были внесены изменения и дополнения с добавлением в этот список восьми районов.

В июле 2020 года был принят федеральный закон № 193-ФЗ «О государственной поддержке предпринимательской деятельности в Арктической зоне Российской Федерации», который добавил к Арктической зоне еще несколько территорий. На сегодня в эту зону включен 131 населенный пункт страны. В этом законе появилось подробное определение ее границ: «...Под Арктической зоной Российской Федерации (далее – Арктическая зона) понимаются сухопутные территории и примыкающие к ним внутренние морские воды и территориальное море Российской Федерации, участки континентального шельфа Российской Федерации, а также земли и острова, которые в будущем могут быть открыты, не являются территориями иностранных государств, расположены в Северном Ледовитом океане к северу от побережья Российской Федерации до Северного полюса в пределах между меридианом тридцать два градуса четыре минуты тридцать пять секунд восточной долготы от Гринвича, проходящим по восточной стороне Вайда-губы через триангуляционный знак на мысе Кекурский, и меридианом сто сорок восемь градусов сорок девять минут тридцать секунд западной долготы от Гринвича, проходящим по середине пролива, разделяющего о-ва Ратманова и Крузенштерна группы островов Диомида в Беринговом проливе...» [1].

Хотя перед этим определением стоит фраза «применяется только в целях настоящего Федерального закона» («О государственной поддержке предпринимательской деятельности в Арктической зоне Российской Федерации»), формально ограничивающая его применение, тем не менее, примем это подробное, но сложное определение за универсальное и официальное. Но будем помнить, что самое

простое, но всеобъемлющее определение этому географическому району дал А.П. Энгельгардт – архангельский губернатор, первым использовавший короткий, но четкий и емкий топоним «Русский Север».

Так почему же эта так сложно определяемая зона важна для развития России? Прежде всего, потому, что здесь сконцентрированы почти все ресурсные, технологические, военно-политические основы будущего России [2]. В этой зоне добывается более 90% металлов платиновой группы, никеля, кобальта, меди, 80% газа и 60% нефти, здесь базируются мощные атомные военный и гражданский ледокольный флот, сосредоточены крупнейшие промышленные предприятия для строительства и поддержания их эксплуатации, береговые АЭС и плавучая ПАТЭС, сооружаются объекты малой атомной энергетики, создается инфраструктура для обеспечения обороноспособности страны, круглогодичной навигации по Северному морскому пути – самому короткому и экономичному пути между Западной Европой и Юго-Восточной Азией с гарантированным обеспечением экологической и радиоэкологической чистоты Арктики.

К сожалению, когда возникает вопрос об экологической чистоте, для многих Арктика ассоциируется с большой помойкой, которая никогда не приводилась и не будет приведена в порядок, в частности потому, что казалось, что Север далек и недоступен для проживания, а его уборка нерентабельна и трудно контролируема.

Однако стратегия развития Арктики требует обеспечения ее гарантированной экологической, в том числе радиоэкологической, безопасности. Отдавая должное необходимости приведения в порядок экологии Арктики в целом, в нашем обзоре мы имеем возможность остановиться лишь на радиоэкологических проблемах, на масштабах и основных источниках радиационных загрязнений Арктики, предпринимаемых мерах и планах по ее реабилитации.

Во второй половине прошлого века, в разгар холодной войны, в связи со строительством, эксплуатацией атомного флота и обслуживающей инфраструктуры, проведением испытаний ядерного оружия и т.д. во весь рост встала проблема обращения с радиоактивными отходами. В условиях гонки

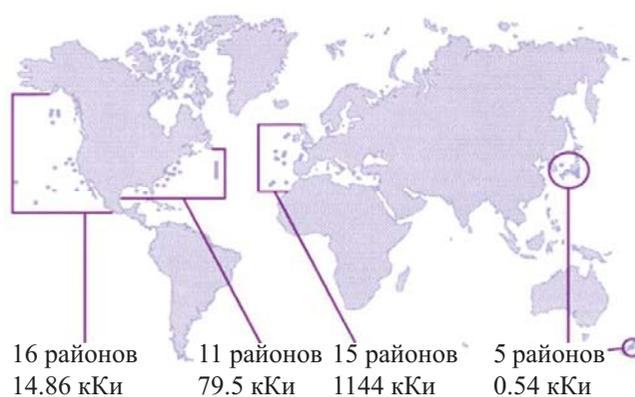
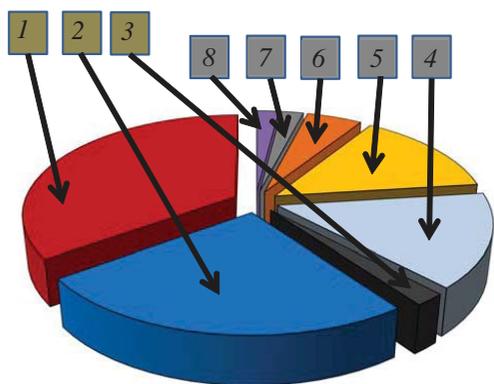


Рис. 1. Районы захоронения РАО в Мировом океане (без СССР)

ядерных вооружений для сохранения оборонного паритета все силы и ресурсы страны были направлены на разработку, испытание и производство в необходимом количестве оружия, боеприпасов и их носителей. Поскольку этот процесс сопровождался образованием большого количества радиоактивных отходов, а системы обращения с ними не было, было принято решение сливать и затоплять жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) и твердые радиоактивные отходы (ТРО) в акватории Северного Ледовитого океана или хранить их временно на берегу. К сожалению, это совпало с распространенной мировой практикой. Первое затопление ТРО состоялось в 1946 г. в Тихом океане [3]. Его осуществили США близ побережья Калифорнии без фиксации активности и радионуклидного состава затопляемых объектов. Такой способ обращения с РАО обрел активных последователей – затопление РАО (дампинг) осуществляли 14 стран в 47 районах Атлантического и Тихого океанов (рис. 1).

В результате этой деятельности, а также из-за случившихся аварий с выходом радионуклидов в окружающую среду, последней был нанесен существенный ущерб, что выразилось в радиоактивном загрязнении территорий и морских акваторий. Из-за высокой концентрации ядерно- и радиационно-опасных объектов (ЯРОО) и географического положения особенно досталось северо-западу России. Ниже приведены основные источники и представлены причины появления этих загрязнений и их относительный вклад в общую картину: испытания ядерного оружия в атмосфере (глобальные выпадения); сброс РАО в воды северных морей в результате работы радиохимических комбинатов



**Рис. 2.** Источники радиоактивного загрязнения Арктической акватории и их сравнительные объемы:

1 – затопленные объекты с ОЯТ; 2 – затопленные реакторы, радиоактивные отходы (без ОЯТ); 3 – затопленные ТРО; 4 – вынос РАО с мыса Аг и Селлафилда Гольфстримом; 5 – глобальные выпадения от ядерных испытаний; 6 – вынос нуклидов реками России; 7 – Чернобыльские выпадения; 8 – сливы ЖРО в море.

Великобритании и Франции; вынос радиоактивных веществ российскими северными реками; длительная эксплуатация военного и ледокольного атомных флотов СССР/России; Чернобыльские выпадения; массовый вывод из эксплуатации атомного флота и обслуживающей его инфраструктуры; затопление/гибель объектов, содержащих ОЯТ и РАО, в северных морях, включая атомные подводные лодки (АПЛ) К-27, «Комсомолец» и Б-159, и т.д.

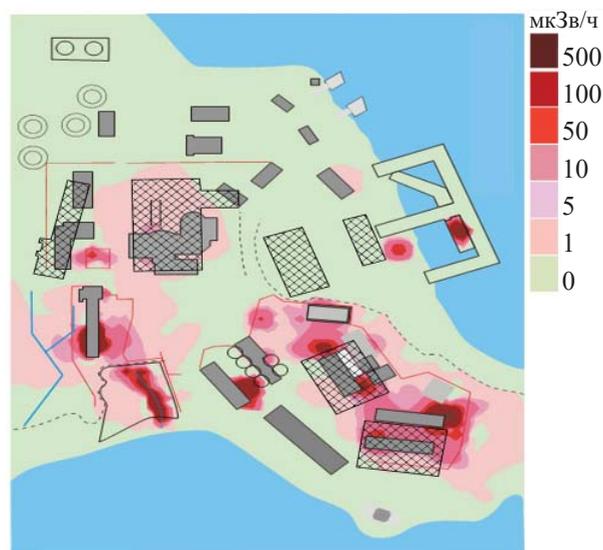
При этом разделим источники загрязнений на две группы: (а) реальные источники, т.е. те, которые сегодня оказывают влияние на радиоэкологическую обстановку региона; (б) потенциальные источники, которые пока не влияют на радиоэкологическое состояние, но могут снести существенный свой вклад при определенных условиях (рис. 2). Из рис. 2 видно, что на сегодня уровень реального радиационного загрязнения в основном определяют глобальные выпадения от испытаний государствами «ядерного клуба» ядерного оружия в атмосфере, проводившиеся СССР испытания на Новой Земле, вынос слитых в море радиоактивных отходов от предприятий Великобритании и Франции [4], ядерные взрывы в мирных целях, Чернобыльские выпадения, эксплуатация и вывод из эксплуатации (утилизация) объектов военного и гражданского атомных флотов.

К потенциальным источникам можно отнести затопленные (планово и аварийно) объекты с ОЯТ, реакторные отсеки и реакторы без ОЯТ, ТРО. На

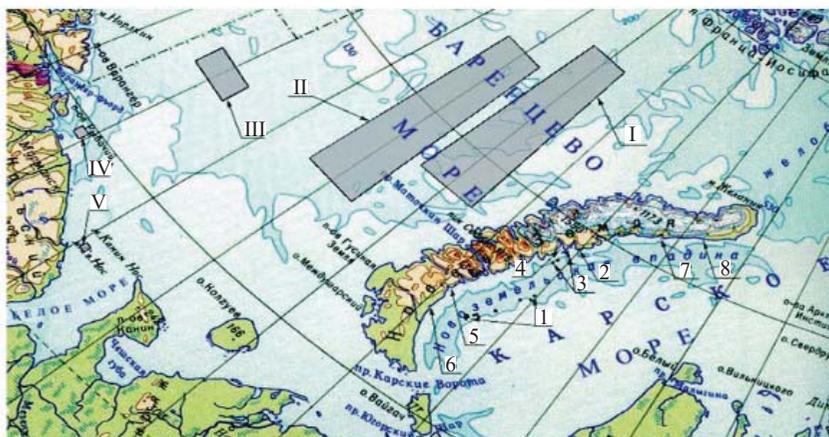
рис. 2 отражен относительный вклад этих факторов в радиоактивное загрязнение Арктики, а на рис. 3 показаны реальные поля загрязнения в местах базирования флота.

На полигонах государств, обладающих ядерным оружием, начиная с 1945 г., было осуществлено более 500 атмосферных ядерных взрывов. В Советском Союзе действовало два ядерных полигона – Семипалатинский, на котором было проведено около 75% всех испытаний, и Новоземельский (или Центральный), где испытывали термоядерные заряды особой мощности. Середина прошлого столетия характеризовалась высочайшей активностью испытаний. Загрязнение окружающей среды принимало угрожающие масштабы. По некоторым данным, в результате испытаний ядерного оружия в окружающую среду было выброшено до 30 МКи  $^{137}\text{Cs}$  и 20 МКи  $^{90}\text{Sr}$ , что практически повсеместно привело к резкому повышению радиационного фона [5]. Российские ученые делали все возможное для того, чтобы минимизировать последствия глобальных выпадений. Огромную роль сыграл в этом Борис Васильевич Курчатов, брат И.В. Курчатова, выдающийся советский ученый, о котором, к сожалению, знают немногие.

Осознав пагубность проведения такой политики, представляющей опасность для современного и будущих поколений, в 1963 году Советский Союз, США и Великобритания подписали в Москве До-



**Рис. 3.** Радиационное загрязнение территории береговой технической базы (БТБ) в губе Андреева.



**Рис. 4.** Районы слива жидких радиоактивных отходов (ЖРО) и затопления твердых радиоактивных отходов (ТРО) в акватории морей СССР; №№ 1–8 – сбросы твердых радиоактивных отходов; районы I – V – сбросы жидких радиоактивных отходов.

говор о запрещении испытаний ядерного оружия в атмосфере, в космосе и под водой. Это привело к снижению интенсивности глобальных выпадений. Однако Крайнему Северу досталась тяжелая участь – за счет широтной зависимости атмосферного переноса воздушных масс (зональные ветры) в зоне 40-х градусов северной широты сформировался пояс максимальной плотности выпадений радионуклидов – до 1 кБк/м<sup>2</sup>. Кроме широтной зависимости, на выпадения радиоактивных осадков влияют метеоусловия [6]. Максимум атмосферных осадков, характерный для Кольского полуострова, вызвал двукратное повышение уровня радиоактивного загрязнения лишайников и мхов в Мурманской области. Самая высокая мощность эквивалентной дозы, получаемой коренным населением Севера через пищевую цепочку лишайник–олень–человек, достигала здесь в 1966 г. 8 мЗв/год, что в 100 раз выше, чем у жителей крупных городов СССР. Но и сейчас содержание <sup>137</sup>Cs в лишайниках, определенное НИИ радиационной гигиены им. П.В. Рамзаева, сохраняется на уровне до 350 Бк/кг сухой массы [7].

Радиоактивные выбросы от аварии на Чернобыльской АЭС также не обошли Крайний Север стороной. Но в большей степени их последствия коснулись стран Западной Европы, где <sup>137</sup>Cs было загрязнено до 60000 км<sup>2</sup> территорий с уровнями >1 Ки/км<sup>2</sup>. Особенно пострадал ряд областей Норвегии с выпадением по <sup>137</sup>Cs до 500 кБк/м<sup>2</sup> [8].

Что касается затоплений РАО в океане, то по данным первой инвентаризации, выполненной МАГАТЭ в 1991 г., за 36 лет в морях Мирового океана

было затоплено 1.24 МКи твердых радиоактивных отходов (без учета вклада СССР). Подавляющая их часть приходится на северную часть Атлантики, где в 15 районах было затоплено более 1 МКи ТРО, удаленных Великобританией. В Тихом океане доминирует доля отходов США. Советский Союз совершил основные сбросы в регионе Крайнего Севера, где были выделены специальные районы для удаления РАО (рис. 4) [9].

К такому вынужденному решению привела следующая хронология событий. В 1958 г. начались ходовые испытания первой отечественной атомной лодки К-3. Оба реактора были выведены на мощность, и лодка совершила первое погружение и движение под водой. Через год на К-3 перегрузили активную зону и заменили парогенераторы. Одновременно в Белом море пошли ходовые испытания сразу трех новых АПЛ, что привело к накоплению не только жидких и твердых отходов, но и ОЯТ. Пришлось в срочном порядке определиться с защитой морской среды от радиационного воздействия. Уже к 1962 г. на технических базах флота в губе Андреева и пос. Гремиха были воздвигнуты комплексы по переработке жидких РАО с необходимым оборудованием, однако по разным причинам они в эксплуатацию не были введены, и образующиеся отходы стали сливать в море. Первым документом, регламентирующим этот порядок, явились «Временные санитарные требования к сбросу радиоактивных отходов с объектов ВМФ» ВСТ-60 [10], по которым устанавливались пределы суммарной активности и объема сливаемых вод (не более 10 Ки

**Таблица 1.** Активность более 30 000 ОТВС, хранившихся на объектах Северо-Запада РФ

Объекты	Активность ОЯТ (МКи)
Утилизируемые АПЛ с ОЯТ	5.0
ПВХ в губе Андреева	3.46
ПВХ в Гремихе	0.35
ПТБ «Лепсе»	0.54
Зд. 5 ФГУП "Атомфлот"	2.57

объемом не выше 1000 м<sup>3</sup>). Потребовались плавучие технические базы (плавмастерские) и танкеры Северного флота ВС СССР. Вся эта разнородная флотилия за 32 года перевезла и захоронила от 140 до 205 тыс. м<sup>3</sup> радиоактивных вод. Следует отметить, что как бы пугающе не звучали приведенные выше цифры сливов и сбросов, их содержанием являлись радиоактивные отходы низкой и средней активности с пренебрежимо малым воздействием на окружающую среду относительно глобальных техногенных выпадений при атмосферных ядерных испытаниях в 1950–1960-х гг.

Счет захоронениям ТРО в Северном регионе был открыт также в 1959 г., когда в Белом море была затоплена безымянная баржа с радиоактивными отходами из Северодвинска. Затем (1966 г.) были введены в действие «Временные санитарные требования к захоронению в море радиоактивных отходов», где допускались к сбросу в море твердые отходы (кроме ОТВС). До 1991 г. всего было захоронено около 18 тысяч объектов различной степени радиационной опасности объемом более 30 тыс. м<sup>3</sup>, в том числе 18 затоплений совместно со списанными судами. В соответствии с Лондонской конвенцией, к которой присоединилась и Россия (СССР), захоронения ТРО в море были запрещены, а на сбросы ЖРО устанавливался мораторий [11]. Таким образом, хотя проблема ТРО и ЖРО и не была решена, но по крайней мере в этой области были установлены определенные запреты и ограничения, защищающие окружающую природную среду и требующие использовать иные экологически приемлемые способы обращения с отходами.

Одновременно с этим во весь рост встала не менее масштабная проблема – что делать с выслужившими свои проектные сроки эксплуатации и выведенными из боевого состава ВМФ АПЛ? В 1986 г. в результате наступившей «разрядки» было принято

решение вывести из состава ВМФ все АПЛ первого и второго поколения и приступить к их утилизации. За период 1986–1998 гг. из состава флота на Дальнем Востоке и на Севере было выведено свыше 170 АПЛ, а темпы выгрузки из них ОЯТ и утилизации не превышали 2–3 объекта в год [12]. Существовавшая промышленная инфраструктура была создана для массового строительства АПЛ – СССР построил атомных подводных лодок больше, чем все остальные государства, вместе взятые. Но эта же промышленность оказалась неподготовленной к такому массовому выводу АПЛ и их утилизации. Не было соответствующего оборудования, технологий, проектной документации, отсутствовали подготовленные кадры. В результате происходило накопление в пунктах отстоя хранящихся на плаву АПЛ и реакторных блоков с ОЯТ в активных зонах реакторов. Это создавало высокий уровень риска обширного загрязнения акваторий арктических морей при возникновении аварийных ситуаций на ядерно- и радиационно-опасных объектах, поскольку подлежащие утилизации АПЛ и суда сопровождения (атомного технического обслуживания, АТО), а также объекты обслуживающей инфраструктуры – береговые технические базы, судостроительные и судоремонтные предприятия – в Арктическом регионе концентрированно локализованы на севере Кольского полуострова в районе г. Мурманска и пос. Гремиха, а также в г. Северодвинске Архангельской обл. Радиационный потенциал ОЯТ, накопленного в активных зонах реакторов АПЛ и в хранилищах береговых технических баз, к 1998 г. в десятки раз превышал уровни проявившегося к этому времени реального радиоактивного загрязнения Арктического региона от различных источников (табл. 1). В целом масштаб проблемы характеризовался такими цифрами [13]: было необходимо утилизировать около 150 АПЛ, большей частью – с ОЯТ на борту, а более 30 – с потерей плавучести; общая активность ОЯТ в их активных зонах – свыше 25 МКи; суммарная масса радиоактивных конструкционных материалов – свыше 150 тыс. тонн.

Эта проблема вызывала озабоченность как российских, так и зарубежных ученых, специалистов, политиков, общественности. В такой ситуации Министерство обороны РФ, отвечавшее за утилизацию АПЛ, но имевшее в качестве основной задачи обеспечение обороны страны, оказалось не в состоя-

нии решить эти проблемы. Поэтому Правительство РФ передало все функции по утилизации АПЛ Министерству по атомной энергии РФ (Постановление Правительства РФ от 1998 года № 518). Для Министерства по атомной энергии РФ эта задача также не являлась основной, однако эта организация имела богатый опыт международного сотрудничества в ядерной области и сумела организовать взаимодействие в части не только утилизации АПЛ, но и реабилитации обслуживающей инфраструктуры более чем с десятком стран мира [14]. При этом Российская сторона, представленная кроме Министерства атомной энергии РФ также представителями МИДа, Министерства финансов РФ, ВМФ, судостроителей и др., сумела донести до иностранных партнеров нашу позицию, что именно их определенные действия, такие, как применение США первыми ядерного оружия, раскручивание гонки вооружений, создание ситуации опасного противостояния сторон и т.п., вынудили СССР в ответ создать паритетные системы обороны, ставшие угрозой для обеих сторон. И поскольку возникшая опасность угрожает обеим сторонам и всему миру, нужны совместные усилия (в том числе финансовые) для ликвидации возникших угроз. После длительных многократных встреч и переговоров был найден компромисс, устроивший всех. На этой базе появилась инициатива «Глобальное партнерство», где среди четырех направлений сотрудничества одним из главных стала утилизация АПЛ при совместном финансировании работ.

Для лучшего понимания конкретной ситуации, правильной расстановки приоритетов, ранжирования проектов, во избежание дублирования и пропусков работ, а также для контроля за расходованием средств назначенное государственным заказчиком-координатором работ по данной проблеме Министерство атомной энергии РФ предложило разработать Стратегический мастер-план утилизации выведенных АПЛ и реабилитации объектов обслуживающей их инфраструктуры (СМП), что было поддержано участниками «Глобального партнерства» и Фондом природоохранного партнерства «Северного измерения», который взялся профинансировать разработку данного плана. Главной исполнителем СМП ИБРАЭ РАН совместно с НИЦ «Курчатовский институт» и НИКИЭТ сформировал рабочую группу, куда вошли ведущие уче-

ные и специалисты 12 российских организаций, а также консультанты из ведущих компаний США и Великобритании, имевшие богатый опыт стратегического планирования в области реабилитации радиационно-опасных объектов. Под научным руководством вице-адмирала академика РАН А.А. Саркисова этот коллектив в кратчайшие сроки сумел впервые в России разработать такой масштабный стратегический план и автоматизированную систему управления его реализацией (ИСУП) [15].

СМП был одобрен Ассамблеей доноров Фонда поддержки Природоохранного партнерства «Северное измерение» (ППСИ) и введен в действие приказом генерального директора ГК «Росатом» в качестве основного руководящего документа по решению проблемы ликвидации ядерного наследия холодной войны на северо-западе России. К настоящему времени СМП практически реализован по всем основным направлениям. По оставшимся не до конца решенным проблемам выработаны научные и технические решения, составлены планы и графики работ. Это позволило ликвидировать острые проблемы ядерного наследия на северо-западе России и радикально улучшить здесь радиоэкологическую обстановку [16]. Участники разработки не только реализовали дорожную карту СМП, но и создали научно-технические основы и информационно-аналитическое обеспечение ликвидации ядерного наследия на северо-западе России. Руководитель коллектива академик РАН А.А. Саркисов стал лауреатом Международной энергетической Премии «Глобальная энергия», а наиболее опытные участники были удостоены Премии Правительства РФ в области науки и техники 2014 г.

Сегодня основные результаты работ по проблеме СМП выглядят так (рис. 5–9):

на северо-западе России утилизировано 120 АПЛ из выведенных 126 (одна – в процессе утилизации, 4 ожидают утилизации, по затонувшей Б-159) пока не принято решение;

в Сайда-губе создан пункт долговременного хранения реакторных отсеков. Там уже установлено на долговременное хранение (70–100 лет) 123 реакторных отсека;

там же построен и введен в строй региональный центр кондиционирования и долговременного хранения ТРО;



**Рис. 5.** Рабочие моменты на этапах вывода из эксплуатации 120 из 126 АПЛ первого и второго поколения, выведенных из состава Северного флота; на 2023 год 4 АПЛ ожидают утилизации, а по затопленной АПЛ Б-159 решение не принято.

из пункта временного хранения ОЯТ и РАО в пос. Гремиха вывезено все ОЯТ реакторов ВВР;

восстановлена инфраструктура выгрузки и выгружено ОЯТ из трех АПЛ с жидкометаллическим теплоносителем;

введено в эксплуатацию хранилище неперерабатываемого ОЯТ на площадке АО «Атомфлот»;

создан комплекс по выгрузке ОЯТ из хранилищ в губе Андреева, выгружено и вывезено на ПО «Маяк» более половины ОТВС.

в Мурманской и Архангельской областях созданы системы радиационного мониторинга и аварийного реагирования.

На главных объектах Кольского полуострова, а это губа Андреева, пос. Гремиха и губа Сайда, в прошлом году суммарная активность сокращена на 324 кКи за счет вывоза ОЯТ на переработку на ПО «Маяк». На 1 июня 2022 г. накопленная радиоактивность в районе действия СМП составляет около 5 МКи. Полную разгрузку отработавшего ядерного топлива из хранилищ в губе Андреева планируется завершить к 2027 г. [17].

Сегодня наиболее актуальной проблемой радиологической реабилитации Арктики остается проблема затопленных ЯРОО. Как отмечено выше, в арктической акватории было затоплено около 18000 радиоактивных объектов, из которых 7 содержат ядерное топливо (табл. 2).

На данный момент из всех наиболее опасных затопленных объектов «наследия», относящихся к классу ядерно-опасных и содержащих делящиеся материалы на основе обогащенного урана, самыми опасными являются АПЛ К-27 и Б-159, так как в первой находится высокообогащенный уран оружейного качества, а во второй – почти треть активности от всех затопленных на Севере ЯРОО. Есть и другие причины для такого утверждения. Поэтому постоянно ведутся научные исследования состояния объектов, мониторинг радиологического состояния в районах затоплений, проводятся материаловедческие исследования и прогнозы разрушений конструкционных материалов (НИЦ КИ). В продолжение работ по СМП ИБРАЭ РАН проведены исследования по расчету коррозионного разрушения защитных барьеров ядерных объектов и распространения различных радионуклидов в аква-



**Рис. 6.** Созданные сооружения в Сайда-губе: пункт длительного хранения радиоактивных отсеков (ПДХ РО, слева) и Центр кондиционирования и длительного хранения РАО (РЦКДХ РАО, справа)

тории Северного Ледовитого океана в случае их выхода в окружающую среду. Показано, что по всем рассмотренным объектам возможен локальный выход активности не более  $100 \text{ Бк/м}^3$  с дальнейшим падением до фоновых значений.

Хотя перед затоплением объекты специально готовились так, чтобы гарантировано в течение сотни лет из них не произошло выхода активности, тем не менее, при разработке сценариев гипотетических аварий рассматривались и такие, которые допускают для К-27 и Б-159 возможность возникновения самопроизвольной цепной реакции с разрушением корпуса АПЛ [18, 19].

Сегодня вопрос о возможном подъеме и утилизации затопленных объектов с ОЯТ по-преж-

нему официально не решен. Есть различные мнения, оценки, рекомендации, заключения, но нет предписывающего государственного документа, поручающего какому-то органу или организации выполнение работы по подъему, возлагающего ответственность за безопасность и определяющего источник финансирования. В результате сложилась некая матрица с пятью «не»: (1) не определен правовой статус затопленных объектов; (2) не определен федеральный орган, ответственный за реабилитацию арктических морей от ЯРОО; (3) не определена комплексная программа решения проблемы; (4) не определена нормативно-правовая база в области загрязнения морей радиоактивными материалами; и, наконец, (5) не определены источники финансирования работ по реабилитации арктических морей

**Таблица 2.** Ядерно и радиационно опасные объекты, находящиеся на дне морей Арктики

Ядерно и радиационный объект	Число (ед)	Комментарии
Атомные подводные лодки	3	с ОЯТ
Ядерный реактор с АПЛ заказ № 421	1	с ОЯТ
Экранная сборки атомного ледокола	1	с ОЯТ
Реакторный отсек	2	с ОЯТ
Реакторный отсек	3	без ОЯТ
Радиоактивные конструкции	735	–
Суда для слива радиоактивных отходов	19	с ТРО
Контейнеры с ТРО	до 17 000	с ТРО

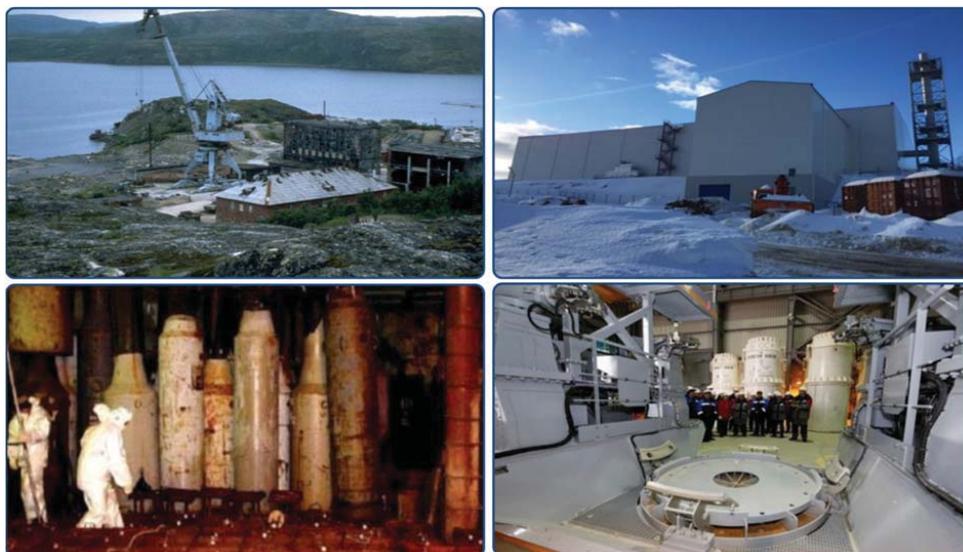


Рис. 7. Комплекс по обращению с ОЯТ в губе Андреева (слева – было, справа – стало)

от ЯРОО. И пока эти пять «не» не будут ликвидированы, над проблемой затопленных ЯРОО, и над будущим новым поколением будет висеть «дамоклов меч».

С середины 1970-х гг. в Советском Союзе для энергообеспечения различных автономных систем (световые и радиомаяки, светящие навигацион-

ные знаки), находящиеся в труднодоступных районах морского побережья в отсутствие обычных источников электропитания, начали использовать РИТЭГи – радиоизотопные термоэлектрические генераторы [20] (рис. 10). В них преобразуется тепловая энергия, выделяющаяся при естественном распаде энергоемких радиоактивных изотопов, в

(а)



(б)

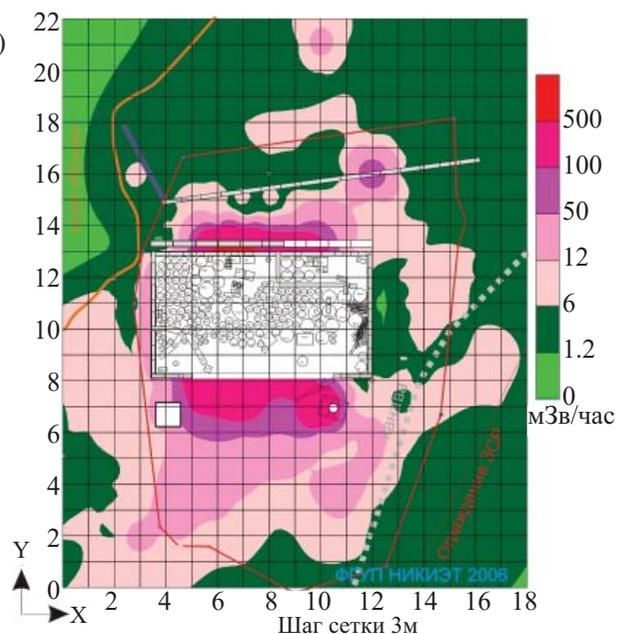


Рис. 8. Радиационная обстановка на загрязненной территории временного пункта хранения ОЯТ береговой базы Гремиха (Кольский п-ов); (а) – Вид на площадку ТРО в Гремихе до начала работ по реабилитации; (б) – Распределение МЭД гамма-излучения в окрестностях площадки ТРО на высоте 0.1м от земли.

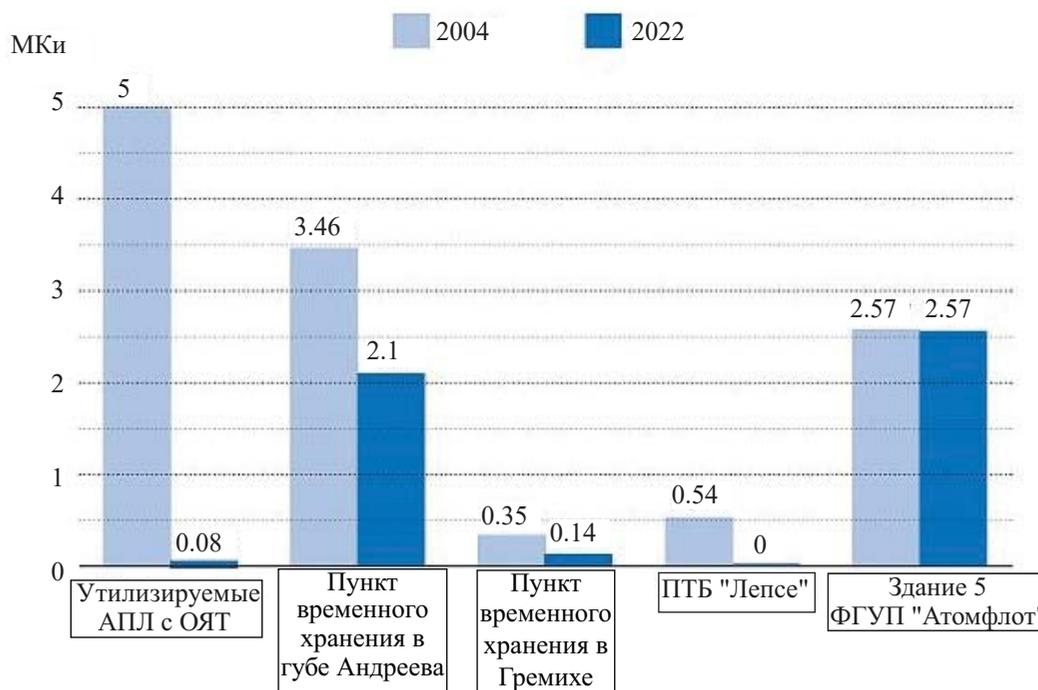


Рис. 9. Изменение активности на радиационно опасных объектах Северо-запада России в процессе реабилитации загрязненной территории (снижение на 60%) с 2004 по 2022 гг.

основном  $^{90}\text{Sr}$ , в электрическую с помощью термоэлектрогенератора. Большая часть из них находилась на Крайнем Севере для Северного морского пути. Всего было выпущено свыше 1000 РИТЭГов различных типов с начальной активностью до 465 кКи, тепловой мощностью до 2200 Вт и генерируемой выходной электрической мощностью до 180 Вт. Развал Советского Союза привел к потере контроля над хранением данных генераторов. За 20 лет случилось более 20 инцидентов с выходом радиоактивности в окружающую среду, смертельных случаев со взрослыми и детьми. На сегодня все РИТЭГи выведены из эксплуатации, демонтированы и отправлены на ПО «Маяк» для их переработки, что играет колоссальную роль в снижении риска радиационного действия на здоровье человека и природу [21]. Лишь несколько единиц, находящихся в хорошо охраняемых зонах, продолжают использоваться до выработки ресурса.

Следующим фактором загрязнения Крайнего Севера являются сбросы радиохимических производств зарубежных стран. Как видно на рис. 11, вдоль западного побережья Норвегии в Арктику Гольфстрим переносит атлантические воды, содержащие радиоактивные отходы, сбрасываемые западноевропейскими предприятиями по переработ-

ке отработавшего ядерного топлива в Селлафилде (Великобритания) и на мысе Аг (Франция) [22]. По оценке специалистов, с момента ввода в эксплуатацию (1957 г.) по настоящее время Баренцево море получило до 20%  $^{137}\text{Cs}$  и 30%  $^{90}\text{Sr}$  от сбросов РАО (до 1 МКи  $^{137}\text{Cs}$  и 150 кКи  $^{90}\text{Sr}$ ) от европейских радиохимических производств. К сказанному следует добавить, что в Северном, Норвежском и Баренцевом морях в ходе добычи нефти и газа нарастает содержание природных радионуклидов в объектах морской среды. Поэтому актуальна работа

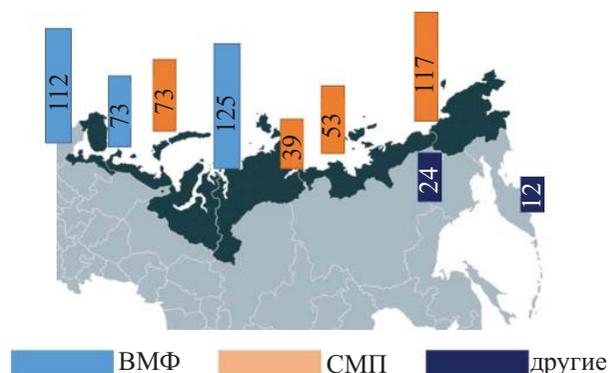


Рис. 10. Ведомственная принадлежность, количество и места дислокации РИТЭГ в Арктике в 1980-х – 2000-х годах"



**Рис. 11.** Зависимость уровня загрязнений морской воды Баренцева моря ( $\text{Бк}/\text{м}^3$ ) от объемов сбросов радионуклидов – продуктов деления от радиохимического производства Селлафилд (Великобритания,  $\text{ПБк}/\text{год}$ ) за счет их переноса течением Гольфстримом (1950–1995 гг.)

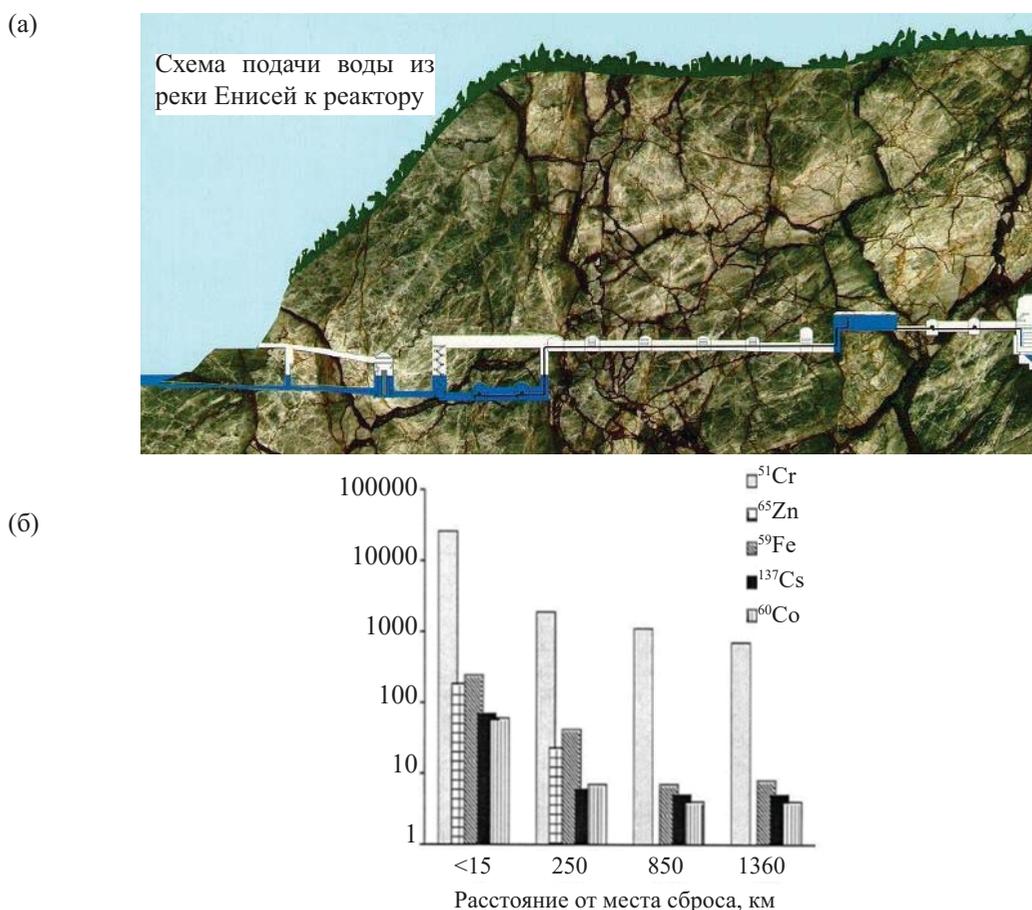
НПО «Тайфун» на тему мониторинга радиоактивного загрязнения морской воды в Баренцевом море, содержания техногенных и природных радионуклидов в пробах биоты (водоросли, рыба, мидии, донные отложения) для радиоэкологического моделирования экосистемы. Современные данные радионуклидного анализа свидетельствуют об отсутствии существенного влияния деятельности радиационно-опасных объектов и других возможных локальных источников на радиоактивное загрязнение объектов морской среды близ Кольского полуострова [23]. Но радиоэкологические проблемы Арктики не заканчиваются на берегах Кольского полуострова. В восточной части АЗРФ силами НПО «Тайфун» была проведена большая работа по определению радионуклидов в дельте Енисея – реки, которая вносит наибольшие объемы растворенных и взвешенных веществ в Ледовитый океан. Так, в 1971 г. С.М. Вакулевским и др. впервые были обнаружены аномально высокие (восьмикратные по сравнению с глобальными загрязнени-

ями) уровни радиоактивности изотопов Cs, Mn, Zn в донных осадках в Енисейском заливе. С 1972 г. начались исследования техногенной радиоактивности на протяжении 2000 км по Енисею от Красноярска до Дудинки, где наибольший уровень найден близ сброса РАО (до  $10^6 \text{ Бк}/\text{м}^2$  донных осадков) близ г. Красноярска. Было показано, что основным источником загрязнений была енисейская вода, применяемая для охлаждения трех реакторов, расположенных в горном массиве Горно-химического комбината (рис. 12).

За прошедшее время сибирскими учеными, прежде всего в лабораториях радиоэкологии Института биофизики СО РАН (зав. лабораторией А.Я. Болсуновский) и Сибирского федерального университета (Л.Г. Бондарева), был проведен огромный объем работы по определению и распределению в объектах речной и морской окружающей среды техногенных радионуклидов, выявлению основных зон загрязнения техногенными радионуклидами водных растений, зообентоса, рыб, водных растений, разработке и использованию новых биотестов для оценки влияния малых доз облучения. После закрытия оборонных программ выбросы существенно снизились. Ученые сделали вывод о том, что в настоящее время вклад радиоактивного загрязнения за счет выноса рекой Енисей в Карской море не может быть существенным.

Кроме упомянутых крупных ядерных объектов использования атомной энергии за полярным кругом в Арктической зоне РФ действуют Кольская и Билибинская АЭС.

История строительства Кольской АЭС началась в 1960-е гг., когда бурное развитие промышленности региона требовало дополнительных энергетических ресурсов. Кольский полуостров не имел других источников электроэнергии, кроме гидроресурсов, которые были задействованы уже практически полностью. Соответственно, было принято решение о строительстве первой в Заполярье атомной электростанции. В 1973 г. станция, состоящая из четырех энергоблоков с реакторами ВВЭР-440, дала первый ток. Она была построена по одному проекту с финской АЭС «Ловииса», как считают, самой «чистой» АЭС в Европе. Действительно, ученые Кольского научного центра РАН, проводящие мониторинг окружающей среды, гарантируют безопасное проживание населения близ Кольской



**Рис. 12.** Загрязнения реки Енисей от деятельности производств ФГУП ФЭО «Горно-химический комбинат»: (а) – схема подачи воды реки Енисей для охлаждения реактора; (б) – определенная НПО «Тайфун» активность различных радионуклидов в речной воде дельты реки Енисей (1970-е–1980-е гг.)

АЭС – его годовые дозы облучения, обусловленные выбросами и сбросами, не превышают минимально значимую дозу (10 мкЗв/год) [24].

Кольская АЭС стала единственной в России атомной станцией, где была реализована программа повторного продления сроков эксплуатации двух энергоблоков. В дальнейшем ГК «Росатом» принял решение о строительстве на Кольском полуострове второй АЭС на новой площадке с двумя блоками ВВЭР-600 с вводом в эксплуатацию в 2034 г.

Билибинская АЭС состоит из четырех однотипных энергоблоков суммарной электрической мощностью 48 МВт с водно-графитовыми гетерогенными реакторами канального типа ЭГП-6. Станцию построили после открытия месторождения россыпного золота и создания Билибинского ГОК. Ее уникальность состоит в строительстве АЭС на вечной мерзлоте и конструкционно – в монтаже «под од-

ной крышей» всех четырех блоков с организацией непрерывной работы в помещениях с комнатной температурой. Несмотря на то, что эксплуатация Билибинской АЭС существенно дороже эксплуатации других атомных электростанций, она оставалась самым надежным и эффективным источником энергии в регионе. В 2019 г. к Билибинской энергосистеме подключили плавучую атомную ТЭС «Академик Ломоносов» [25], и нагрузки мощности Билибинской АЭС снизили на 75%. Возник вопрос о выводе ее из эксплуатации. По мнению специалистов, стоимость ее вывода будет стоить столько же, сколько и сама электростанция – до 8–9 млрд руб., однако вариантов нет – необходимо локализовать и переработать до 8000 накопленных отработавших ТВС.

На сегодня решаются задачи создания необходимой инфраструктуры, разработки проекта вывода

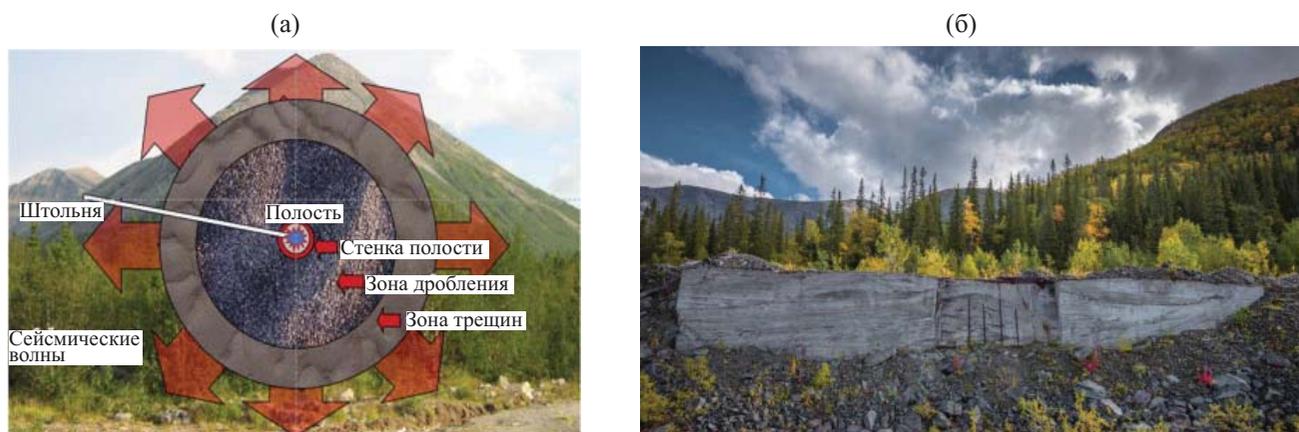


Рис. 13. Места проведения мирных ядерных взрывов на территории СССР (источник <https://dnpmag.com/2019/06/28/karta-yadernyx-vzryvov-v-sssr-dokument-kotoryj-byl-zasekrechen/>)

из эксплуатации, оснащения площадки оборудованием и подготовки к вывозу ОЯТ. Разработана технология разделки и пенирования ОТВС для транспортировки на переработку на ПО «Маяк». Оценено воздействие на окружающую среду, проведены необходимые процедуры общественных слушаний. Вопрос о том, каким именно образом ОЯТ будет доставлено на переработку, оставался открытым. Есть варианты вывоза ОЯТ воздушным транспортом (для этого необходимо сооружение бетонной дороги до аэропорта и новой взлетной полосы) или морским путем (необходима прокладка длинной дороги до порта с сооружением мостов под тяжелую технику). Пока первый вариант предпочтительнее. Вывод планируют осуществить до 2035 г.

В финале обзора мы остановимся на истории проведения за полярным кругом ядерных взрывов мирного назначения (МЯВ). Известно, что за двадцать лет в период с 1968 по 1988 гг. в Советском Союзе было выполнено около 120 таких взрывов (рис. 13) [26]. Цели и задачи варьировались: от сейсмического зондирования земной коры, интенсификации добычи и создания подземных емкостей для хранения углеводородов и даже до переворота сибирских рек на юг. К сожалению, несколько МЯВ сопровождалось недопустимыми выходами радиоактивности на поверхность, два из которых – на Крайнем Севере (взрыв «Кратон-3» и «Днепр-1»).

МЯВ «Кратон-3» мощностью 22 кт осуществили на глубине 577 м по заказу Министерства геологии СССР с целью глубинного изучения земной коры методом «сейсмического зондирования» 24 августа 1978 г. К сожалению, при организации взрыва были допущены нарушения: грунт имел трещины, вкрапления льда и горных пород разной степени водопроницаемости. Ядерное устройство было заложено с грубыми нарушениями проекта с изменением координат на 50 км, т.е. с неизученными геологическими, тектоническими, мерзлотными и гидрогеологическими условиями. За 3 ч до взрыва синоптики предупредили о сильном ветре, а дождь во время взрыва вызвал осаждение радионуклидов из облака и обусловил заражение местности, где на корню погиб лиственный лес на 100 га. Местные жители говорят, что исполнители после аварии покинули объект, не предупредив население, которое узнало об аварии лишь спустя 12 лет. Экспедиция 1993 г. обнаружило превышение содержания в почве  $^{239,240}\text{Pu}$  в 1590 раз (в 2.5 раза выше, чем в 30-километровой зоне ЧАЭС и в 20 раз больше, чем в почве Нагасаки), а содержание  $^{90}\text{Sr}$  в эпицентре составило 40 кБк/кг. Через 10 лет начались реабилитационные мероприятия. Однако анализы, проведенные в испытательной лаборатории Центра гигиены и эпидемиологии (Якутск) и лаборатории кафедры радиохимии МГУ (Москва), отметили факт миграции радионуклидов. Министерство ох-



**Рис. 14.** Мирные ядерные взрывы (МЯВ) «Днепр-1» (04.09.1972) и «Днепр-2» (27.08.1984) в Хибинах: (а) – Принцип использования МЯВ как метод дробления апатитовой руды; (б) – замурованная горная шахта от МЯВ «Днепр-2» (фото А. Ма-  
раховец, <https://www.drive2.ru/c/573015433691529288/>)

раны природы Республики Якутия (Саха) указывает, что радиационная обстановка на объекте не требует дополнительного вмешательства, однако на данном объекте необходим периодический контроль для своевременного выявления возможного загрязнения окружающей среды.

Цель проведения первого МЯВ «Днепр-1» (4 сентября 1972 г.) на апатитовом месторождении Куэльпорр, расположенном в 21 км от г. Кировска (Кольский п-ов) в 150 км от финской границы состояла в разработке методов подземного дробления и извлечения руды, как видно на рис. 14. Ядерное устройство мощностью 2.1 кт было размещено под месторождением руды. Радиоактивные продукты МЯВ должны были отводиться в пустые породы на расстоянии 120 м от эпицентра. Взрывом «Днепр-1» был раздроблен блок породы размером 50 × 50 × 50 м и было добыто до 400 тыс. тонн руды. Было установлено, что эффективность дробления руды ядерном взрывом малой мощности намного выше, чем химическими взрывчатыми веществами. При этом расход взрывчатого вещества был на порядки ниже: 12–13 г/т руды против 800–1000 г/т при использовании обычных методов.

Увы, ударная волна при МЯВ «Днепр-1» не только произвела около кубометры битой руды, но и выбросила радиоактивные продукты из полости взрыва в окружающую среду. Выход на поверхность радиоактивных газов начался через 20 с после взрыва; на третьей минуте мощность дозы гамма-излучения вблизи источника достигла максимального значения в 8 МГр/чс, после чего начала

снижаться. Через 70 ч после МЯВ мощности доз достигли фоновых значений, и выход на поверхность радиоактивных газов криптона и ксенона прекратился. Истечение продуктов деления через трещины в горе привело к образованию радиоактивной струи, которая обогнула гору Куэльпорр и разделилась на две части. По пути следования происходило радиоактивное загрязнение местности, представленное короткоживущими радионуклидами, и через несколько дней загрязнение уже не фиксировалось. В результате работники, участвующие в эксперименте, могли получить до 10% годовых фоновых доз. Уточнить объем выброса удалось при вскрытии камеры захоронения на объекте «Днепр-1», что было сделано через 3.5 года после осуществления МЯВ. Было показано, что объем камеры увеличился, стенки были покрыты застывшими потоками расплавленной породы. Радиохимические исследования образцов показали, что в камеру захоронения ушло лишь 85% продуктов деления и взрывчатого вещества [27].

В ходе реабилитации вход в штольню засыпали горной породой, но главной экологической проблемой стало нарушение поверхности горы Куэльпорр и образование глубоких разломов и трещин. Дождевые и талые воды, прошедшие через зону радиоактивного загрязнения, через штольню уходили в русло протекающей реки. По данным обследования НИИ радиационной гигиены им. П.В. Рамзаева, который проводил исследования в 2008, 2013 и 2019 гг., объемная активность трития в рудничной воде на выходе из нижней штольни десятикратно

превышала уровень вмешательства до 7700 Бк/кг. Была создана дренажно-разбавительная система, которая снижает содержание трития при поступлении в р. Кунийок примерно в 4000 раз. Главное, что за почти 50-летний период наблюдения в окрестностях горы Куэльпорр не было зафиксировано случаев превышения допустимой концентрации в рудничной воде стронция-90 и цезия-137. Их содержание тысячекратно меньше допустимой, поэтому в настоящий момент вода, изливающаяся из горы Куэльпорр, пригодна для питья без каких-либо ограничений. В оз. Имандра концентрация стронция-90, цезия-137 и трития соответствует уровням глобального фона.

В завершение следует сказать, что Крайний Север – район формирования глобальных атмосферных процессов, определяющих климат на планете, источник стока многих химических соединений, регулятор содержания кислорода и метана. Северные леса выполняют важную климатическую и водорегулирующую, защитную функцию в биосфере. Русская Арктика – это огромные площади с неразрушенной природной средой, ценность которых адекватно растет с угрозой возможной глобальной экологической катастрофы. Экологическая роль Севера – это биосферное сохранение России и земного шара в целом.

И, поскольку значение Арктики во всех отношениях возрастает, и Российская академия наук это прекрасно понимает, исследования в области экологии Крайнего Севера, направленные на сохранение и умножение его достоинств и богатств, будут продолжены, а проблемы радиоэкологии Арктической зоны – решены, принеся тем самым пользу не только населению и природе Арктики, но и всей планете.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 20-19-00615.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федеральный закон от 13.07.2020 г. № 193-ФЗ «О государственной поддержке предпринимательской деятельности в Арктической зоне Российской Федерации». <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202007130047>
2. *Конторович А.Э., Эпов М.И., Буриштейн Л.М.* и др. // Геология и геофизика. 2010. Т. 51, № 1. С. 7–17.
3. Inventory of Radioactive Material Entering the Marine Environment: Sea Disposal of Low Level Radioactive Waste, IAEA-TECDOC-588. Vienna: IAEA, 1991. P. 4.
4. *Вакуловский С.М., Никитин А.И., Чумичев В.Б.* // Атом. энергия. 1985. Т. 58, Вып. 6. С. 445–449.
5. Ядерные испытания СССР / Под ред. В.Н. Михайлова. Саров: ВНИИЭФ, 1997. Т. 1.
6. Радиационная обстановка на территории России и сопредельных государств в 1998 г. СПб.: Гидрометиздат, 2000.
7. *Омельчук В.В.* // Радиационная гигиена. 2020. Т. 13, № 47. С. 51–66. <https://doi.org/10.21514/1998-426X-2020-13-4-51-66>
8. NRPA Bull. <https://www2.dsa.no/filer/16cd121a98.pdf>
9. Факты и проблемы, связанные с захоронением радиоактивных отходов в морях, омывающих территорию Российской Федерации. (Материалы доклада Правительственной комиссии по вопросам, связанным с захоронением в море радиоактивных отходов; создана распоряжением Президента РФ от 24.10.1992 г. за № 613-рп). М.: Администрация Президента РФ, 1993.
10. Временные санитарные требования к сбросу радиоактивных отходов с объектов ВМФ (ВСТ-60). М.: ВМФ, 1960.
11. *Сивинцев Ю.В., Вакуловский С.М., Васильев А.П., Высоккий В.Л., Губин А.Т., Данилян В.А., Кобзев В.И., Крышев И.И., Лавковский С.А., Мазокин В.А., Никитин А.И., Петров О.И., Пологих Б.Г., Скорик Ю.И.* Техногенные радионуклиды в морях, омывающих Россию: Радиоэкологические последствия удаления радиоактивных отходов в арктические и дальневосточные моря («Белая книга-2000»). М.: ИздАТ, 2005. с. 3.
12. Концепция комплексной утилизации атомных подводных лодок и надводных кораблей с ядерными энергетическими установками. М.: Минатом России, 2001.
13. Проблемы вывода из эксплуатации и утилизации атомных подводных лодок / Под ред. А.А. Саркисова. М.: ИБРАЭ РАН, 1999.

14. Антипов С.В., Королева Н.С. // Атом. энергия. 2004. Т. 97. Вып. 5. С. 387–395.
15. Стратегический мастер-план утилизации и экологической реабилитации выведенных из эксплуатации объектов флота на Северо-Западе России: Итоговый отчет по 1-й фазе. М.: РНЦ КИ, ИБРАЭ РАН, НИКИ-ЭТ, 2003.
16. Саркисов А.А., Большов Л.А., Антипов С.В., Арутюнян Р.В., Ахунов В.Д., Билашенко В.П., Богатов С.А., Васильев А.П., Высоцкий В.Л., Захарчев А.А., Ильющенко Г.Э., Калинин Р.И., Кобринский М.Н., Кухаркин Н.Е., Никитин В.С., Пименов А.О., Пучков В.Н., Степеннов Б.С., Шведов П.А., Шишкин В.А.. Стратегические подходы к решению экологических проблем, связанных с выведенными из эксплуатации объектами атомного флота на Северо-Западе России / Под ред. А.А. Саркисова. М.: Наука, 2010.
17. <https://strana-rosatom.ru/2022/06/24/ochishheniesleduet-rosatom-prodolzhi/>
18. Саркисов А.А., Антипов С.В., Билашенко В.П., Высоцкий В.Л., Казеннов А.Ю., Кикнадзе О.Е., Кобринский М.Н., Королев А.В., Сотников В.А., Степеннов Б.С., Шведов П.А. // Изв. РАН. Энергетика. 2015. № 2. С. 16–29.
19. Антипов С.В., Билашенко В.П., Высоцкий В.Л., Калантаров В.Е., Кобринский М.Н., Саркисов А.А. Сотников В.А., Шведов П.А. // Атом. энергия. 2015. Т. 119, Вып. 4. С. 222–229.
20. Григорьев А.С., Сажнев М.А., Щербина Н.Т. // Вопр. утилизации АПЛ. 2006. № 3. С. 46–55.
23. <https://bellona.ru/2003/11/17/ritegi/>
24. Вакуловский С.М., Никитин А.И., Чумичев В.Б. // Атом. энергия. 1985. Т. 58, Вып. 6. С. 445–449.
25. Усягина И.С. Распределение и пути миграции искусственных радионуклидов в экосистеме Баренцева моря. Мурманск: ММБИ КНЦ РАН, 2012.
26. Современное состояние экологических систем в районе Кольской АЭС (Мурманская область) / Под ред. В.А. Маслбоева, Е.А. Боровичева, Н.Е. Королевой. Апатиты: КНЦ РАН, 2020. 312 с.
27. Саркисов А.А., Смоленцев Д.О., Антипов С.В. // Арктика: экология и экономика. 2022. №3 (12). С. 349–358.
28. Мирные ядерные взрывы: обеспечение общей и радиационной безопасности при их проведении / Под рук. В.А. Логачева. М.: ИздАТ, 2001.
29. Гуцин В.В. Подземная разработка апатитовых месторождений: от минных до ядерных взрывов. Апатиты: КНЦ РАН, 2007. 196 с.

## ФТОР-18 ИЛИ ГАЛЛИЙ-68: МНЕНИЕ ПЭТ РАДИОХИМИКА

© 2023 г. Р. Н. Красикова

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

Поступила в редакцию 17.01.2023, после доработки 17.01.2023, принята к публикации 18.01.2023

На данном этапе развития позитронной эмиссионной томографии (ПЭТ) лидирующую роль играют два радионуклида –  $^{18}\text{F}$  ( $T_{1/2}$  110 мин) и  $^{68}\text{Ga}$  ( $T_{1/2}$  68 мин). В представленном обзоре сравниваются ядерно-физические свойства фтора-18 и галлия-68 и методы их получения, а также на примере наиболее востребованных радиофармпрепаратов обсуждаются преимущества и недостатки двух конкурирующих радионуклидов в клинических ПЭТ исследованиях.

**Ключевые слова:** позитронная эмиссионная томография, диагностика, радиофармпрепараты, пептиды, нейроэндокринные опухоли, PSMA агенты, FAPi.

**DOI:** 10.31857/S003383112302003X, **EDN:** WZXJK

Позитронная эмиссионная томография (ПЭТ) занимает ведущее место в группе методов медицинской визуализации (medical imaging). Применение ПЭТ в комбинации с компьютерной рентгеновской томографией или магнитно-резонансной томографией (ПЭТ-КТ, ПЭТ-МРТ) позволяет решать многие задачи диагностики онкологических, кардиологических и нейропсихических заболеваний, его использование позволяет сократить сроки клинических исследований (и расходы) при разработке новых лекарственных средств. В основе метода лежит использование радиотрейсеров (радиофармпрепаратов – РФЛП) – биологически активных соединений, в состав которых входят короткоживущие радиоактивные изотопы ( $^{15}\text{O}$ ,  $^{11}\text{C}$ ,  $^{13}\text{N}$ ,  $^{18}\text{F}$ , изотопы металлов и др.) с позитронным типом распада. Возможности метода ПЭТ во многом определяются доступностью радиотрейсеров для визуализации различных процессов (гликолиза, пролиферации, гипоксии, перфузии, рецепторных и нейротрансмиттерных взаимодействий) и, соответственно, доступностью соответствующих радионуклидов. В течение всего периода развития ПЭТ наиболее востребованным радионуклидом по праву считается фтор-18 ( $T_{1/2}$  109.8 мин), что обусловлено его «идеальными» ядерно-физическими характеристиками,

простым и высокопроизводительным методом (до 25 Ки) получения в водной мишени циклотрона и возможностью доставки РФЛП на достаточно большие расстояния. Основным РФЛП для ПЭТ, используемым в более 90% всех исследований, был и остается меченный фтором-18 фторированный аналог глюкозы – 2- $^{18}\text{F}$ фтор-2-дезоксид-глюкоза ( $^{18}\text{F}$ FDG) [1]. Большинство других клинически используемых РФЛП на основе фтора-18 [2, 3] также представляют собой простые молекулы (аминокислоты, нуклеотиды, рецепторные радиолиганды и др.), получаемые подобно  $^{18}\text{F}$ FDG методом прямого нуклеофильного фторирования, легко поддающимся автоматизации. Что касается РФЛП на основе сложных биологически активных молекул (пептиды, протеины и др.), для введения метки фтора-18 в эти соединения необходимы сложные многоступенчатые синтезы, включающие стадию трудоемкой и длительной очистки с помощью полупрепаративной ВЭЖХ [4]. Эти методы так называемого «непрямого» радиофторирования существенно уступают простым методам введения радиоизотопов металлов через бифункциональные хелатирующие агенты (БХА), в свою очередь образующие ковалентные связи с различными биомолекулами. В качестве основного конкурента фтору-18 выступает

**Таблица 1.** Ядерные характеристики  $^{18}\text{F}$  и  $^{68}\text{Ga}$ 

Радионуклид	$T_{1/2}$ , мин	Тип распада	$E_{\beta^+\text{max}}$ , МэВ	Пробег позитронов в ткани, мм	Основной метод получения
$^{18}\text{F}$	109.8	$\beta^+$ 96.9%, ЭЗ 3.1%	0.634	2.45	Циклотрон, $^{18}\text{O}(p,n)^{18}\text{F}$ , водная мишень
$^{68}\text{Ga}$	67.7	$\beta^+$ 88.9%, ЭЗ 11.1 %	1.9	9.6	Генератор, $^{68}\text{Ge}$ (270.95 сут)

галлий-68 ( $T_{1/2}$  68 мин) [5, 6], важнейшим преимуществом которого является доступность из изотопного генератора  $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ . В настоящее время ПЭТ с РФЛП на основе галлия-68 лидирует в диагностике нейроэндокринных опухолей ( $[^{68}\text{Ga}]\text{DOTA-TATE}$ ,  $[^{68}\text{Ga}]\text{DOTA-TOC}$ ) [7], рака предстательной железы (меченые галлием-68 ПСМА-ингибиторы –  $[^{68}\text{Ga}]\text{PSMA-11}$ ,  $[^{68}\text{Ga}]\text{PSMA-617}$  [8]), многих эпителиальных опухолей ( $[^{68}\text{Ga}]\text{FAPi-46}$ ) [9] и др. Однако, в последние годы благодаря разработке новых подходов к радиофторированию, основанных на хелатировании фтора-18 в форме  $\text{Al}[^{18}\text{F}]\text{F}$  различными БХА [10], наблюдается заметный сдвиг в сторону использования соответствующих РФЛП в качестве альтернативы галлийсодержащим радиотрейсерам. В представленном мини-обзоре сравниваются ядерно-физические свойства фтора-18 и галлия-68 и методы их получения, а также на примере наиболее востребованных РФЛП обсуждаются преимущества и недостатки двух конкурирующих радионуклидов в клинических ПЭТ исследованиях.

#### *Ядерно-физические характеристики фтора-18 и галлия-68 и методы их получения*

Ядерно-физические характеристики двух радионуклидов приведены в табл. 1.

Детальное сравнение свойств  $^{18}\text{F}$  и  $^{68}\text{Ga}$  можно найти в работе [6]. Фтор-18 имеет ряд преимуществ по сравнению с галлием-68: высокий процент эмиссии позитронов и их малый пробег в ткани (2.4 мм у  $^{18}\text{F}$  против 9.6 мм у  $^{68}\text{Ga}$ ), и, как результат, максимальное пространственное разрешение ПЭТ изображения и относительно большой период полураспада  $^{18}\text{F}$ , совместимый с длительными протоколами ПЭТ исследования. Ввиду высокой активности  $[^{18}\text{F}]\text{фторида}$ , генерируемого в водной мишени циклотрона, можно получать десятки клинических доз РФЛП за один синтез для обеспечения работы нескольких сканнеров или централизован-

ной поставки радиотрейсеров на достаточно большие расстояния. Кроме того, в отличие от галлия-68 с фтором-18 получено множество радиотрейсеров метаболизма (аминокислоты, сахара, нуклеотиды и др.) и различных рецепторных радиолигандов. Что касается галлия-68, производство в коммерчески доступном генераторе  $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$  непосредственно в медицинском учреждении, несомненно, является преимуществом. Интерес к  $^{68}\text{Ga}$  обусловлен и быстрым развитием таргетной радиотерапии (ТРТ) с использованием изотопов металлов ( $^{177}\text{Lu}$ ,  $^{225}\text{Ac}$  и др.), где РФЛП на основе галлия-68 необходимы как для первичной диагностики опухоли, отбора пациентов для ТРТ и последующего контроля эффективности лечения в рамках концепции тераностики [11–13].

#### *Методы получения фтора-18*

Из более двадцати известных методов получения фтора-18 на практике применяют две ядерные реакции (табл. 2), из которых получение радионуклида при облучении  $[^{18}\text{O}]\text{H}_2\text{O}$  (обогащение 95–97%) в водной мишени циклотрона протонами является приоритетным. Радионуклид стабилизируется в химической форме  $[^{18}\text{F}]\text{фторида}$  и после его активации используется в синтезе РФЛП методом нуклеофильного радиофторирования. Газообразный  $[^{18}\text{F}]\text{F}_2$ , используемой в реакциях электрофильного фторирования, традиционно получают облучением газовой мишени, заполненной смесью неона и фтора, дейтонами по реакции  $^{20}\text{Ne}(d,\alpha)^{18}\text{F}$ , хотя более производительным является облучение газовой мишени, заполненной смесью обогащенного  $[^{18}\text{O}]\text{O}_2$  и фтора.

Нуклеофильное радиофторирование с использованием высоких активностей получаемого в водной мишени  $[^{18}\text{F}]\text{фторида}$  – наиболее распространенный метод получения различных классов радиотрейсеров [2, 3]; именно он применяется в автоматизиро-

**Таблица 2.** Основные ядерные реакции получения фтора-18

Ядерная реакция	Облучаемое вещество	Химическая форма фтора-18	Сечение $\sigma_{\max}$ , мб	Максимальная активность	Добавление носителя
$^{18}\text{O}(p,n)^{18}\text{F}$	$[^{18}\text{O}]\text{H}_2\text{O}$	$[^{18}\text{F}]\text{фторид}$	700	до 25 Ки*	Нет
$^{20}\text{Ne}(d,\alpha)^{18}\text{F}$	Ne (0.5–1% F <sub>2</sub> )	$[^{18}\text{F}]\text{F}_2$	115	300 мКи	Да
$^{18}\text{O}(p,n)^{18}\text{F}$	$[^{18}\text{O}]\text{O}_2$ (1% F <sub>2</sub> )	$[^{18}\text{F}]\text{F}_2$	700	1.3 Ки	Да

\* При одновременном облучении двух мишеней током пучка 80 мкА в течение 2 ч [14].

ванном синтезе [15, 16] большинства клинически значимых РФЛП, включая  $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$ . Принципиально важным является тот факт, что  $[^{18}\text{F}]\text{фторид}$  производится без добавления носителя (no carrier added), снимая тем самым проблемы, связанные с низкой мольной активностью РФЛП, получаемых из  $[^{18}\text{F}]\text{F}_2$  электрофильным методом. Ограничением электрофильного метода, кроме низкой мольной активности, является невысокая производительность газовой мишени по сравнению с водной мишенью и необходимость использования двухступенчатого протокола облучения [17]. Кроме того, теоретический выход электрофильного радиофторирования составляет лишь 50%, поскольку в молекулу «внедряется» лишь один из двух атомов фтора. В целом электрофильный метод не позволяет получать высокие активности РФЛП. Он применяется в тех случаях, когда введение метки в молекулу нуклеофильным методом невозможно или требует многостадийного синтеза [18], как, например, в случае 6-L- $[^{18}\text{F}]\text{FDOPA}$  – важнейшего радиотрейсера для оценки плотности дофаминергических нейронов при болезни Паркинсона и диагностики ряда опухолей [19].

#### *Производство галлия-68 в радиоизотопном генераторе $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$*

Несомненным преимуществом  $^{68}\text{Ga}$  ( $T_{1/2}$  67.71 мин) перед  $^{18}\text{F}$  является возможность его получения в изотопном генераторе  $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ , где материнским радионуклидом является долгоживущий  $^{68}\text{Ge}$  ( $T_{1/2} = 270.8$  сут).  $^{68}\text{Ge}$  путем электронного захвата распадается до  $^{68}\text{Ga}$  и далее до стабильного  $^{68}\text{Zn}$  [6]. Срок использования такого генератора составляет около года, а оптимальное соотношение периодов полураспада материнского и дочернего радионуклидов позволяет элюировать  $^{68}\text{Ga}$  два-три раза в день (каждые 4 ч, в среднем 2–3 клинических

дозы РФЛП за одно элюирование). Несмотря на то, что первые генераторы  $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$  были предложены около 60 лет назад [20], интенсивное клиническое применение началось лишь с возможностью получения  $^{68}\text{Ga}$  в форме  $[^{68}\text{Ga}]\text{GaCl}_3$  (элюент – раствор соляной кислоты), наиболее подходящей для образования комплексов с БХА. Различные этапы разработки генераторов  $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$  и исторические аспекты подробно обсуждаются в ряде обзоров и монографий [21–25], и их рассмотрение выходит за рамки данной статьи.

Один из первых генераторов галлия-68 был создан в России в результате работ Института биофизики МЗ СССР (Москва) и ЗАО «Циклотрон» (Обнинск) [26, 27]. Этот генератор интенсивно использовался в доклинических и клинических исследованиях РФЛП не только в России, но и многих других странах [28, 29] и в настоящее время применяется в ПЭТ исследованиях пациентов в четырех российских ПЭТ центрах. За последние годы в мире налажено массовое производство генераторов галлия-68 различных марок (IGG, Eckert & Ziegler (Германия), iThemba. LABS (ЮАР) и другие), отличающихся типом сорбента ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ) и составом элюента (0.05–1 М HCl). В генераторе ЗАО «Циклотрон» сорбентом служит  $\text{TiO}_2$ , элюентом – 0.1 М HCl, активность  $^{68}\text{Ge}$  3.7 ГБк, эффективность элюирования более 70%.

Номинальная активность большинства коммерчески доступных генераторов составляет 1.85–3.7 ГБк (50–100 мКи) германия-68 [23, 30], активность может быть увеличена до 4.04 ГБк (109 мКи) без потери качества элюата [31]. Предварительным этапом является очистка элюата, обеспечивающая минимальный «проскок» материнского  $^{68}\text{Ge}$  (<0.001%) и удаление примесных количеств катионов металлов ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{In}^{3+}$ ), конкурирующих с  $^{68}\text{Ga}^{3+}$ , а также концентрирование элюата для получения  $^{68}\text{Ga}$  высокой объемной активности

[22, 25, 32]. Для этого используют различные приемы, включая фракционирование, использование катионообменных или анионообменных картриджей и их комбинации, варьирование концентрации соляной кислоты или использование в качестве элюата смеси HCl/EtOH. Помимо очистки элюата синтез РФЛП на основе галлия-68 включает ключевую стадию комплексообразования (при нагревании или комнатной температуре) с лигандом в присутствии буфера (ацетат натрия, HEPES и др.) и очистку методом твердофазной экстракции на одноразовых картриджах. Несмотря на относительно простую процедуру синтеза, для минимизации радиационной нагрузки на оператора необходимы автоматизированные модули синтеза, примеры которых приведены в работах [24, 33, 34]. В РНЦРХТ (Санкт-Петербург) разработан автоматизированный модуль [35], обеспечивающий как очистку элюата одновременно из двух генераторов, так и проведение синтеза РФЛП, что позволяет снизить стоимость клинической дозы и справляться с потоком пациентов.

С недавнего времени стали доступными и генераторы «фармацевтического качества», одобренные FDA – GalliaPharm R (Eckert & Ziegler AG, Германия) и GalliAd R (IRE Elit, Бельгия), в которых не требуется предварительная очистка элюата. В этом случае синтез РФЛП можно проводить из наборов реагентов (kit labeling), в состав которых входит предшественник, буфер и стабилизирующий агент [36–38]. Несмотря на существенно более высокую стоимость таких генераторов, их использование полностью соответствует требованиям GMP (Good Manufacturing Practice), что важно для клинического применения.

#### *Циклотронные методы производства галлия-68*

Растущий спрос на ПЭТ исследования с галлием-68 в концепции тераностики существенно опережает возможности производства и поставки генераторов. Это стимулировало развитие циклотронных методов получения  $^{68}\text{Ga}$  по ядерной реакции  $^{68}\text{Zn}(p,n)^{68}\text{Ga}$ , реализуемой при облучении водной [39] или твердой [40–42] мишени циклотрона протонами средних энергий. Циклотронные методы позволяют набирать гораздо большие ак-

тивности радионуклида по сравнению с изотопным генератором, и практически все мировые производители циклотронов уже имеют в своем арсенале мишени для рутинного производства  $^{68}\text{Ga}$ . Облучение раствора  $[^{68}\text{Zn}]\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (0.6–1.7 М в азотной кислоте 0.01–0.3 М) в водной мишени циклотрона током пучка 30–45 мкА в течение 30–60 мин позволяет набирать до 5 ГБк радионуклида [43, 44]. Этот метод является наиболее удобным для рутинного применения, поскольку он практически идентичен хорошо знакомому ПЭТ радиохимикам процессу производства фтора-18 в водной мишени циклотрона. Обычно  $^{68}\text{Ga}$  выделяют из облученного раствора методом твердофазной экстракции с использованием двух типов одноразовых картриджей. Процесс выделения легко адаптируется к любым, в том числе и кассетным, модулям синтеза, как, например, GE FASTlab Developer [39]. Перспективным является и предложенный недавно метод выделения  $^{68}\text{Ga}$  методом жидкостной экстракции, позволяющим извлекать дорогостоящий обогащенный цинк-68 в режиме непрерывного потока [45]. Более высокие активности галлия-68 (370 ГБк на конец облучения током пучка 80 мкА в течение 102 мин и 175 ГБк после очистки) получают облучением твердой мишени из  $^{68}\text{Zn}$ , нанесенного электроплатинированием на металлическую подложку [42]. Этот метод включает ряд технически сложных и трудоемких этапов, начиная с изготовления самой мишени, ее доставки в горячую камеру, растворения мишени и выделения галлия-68, однако эти задачи успешно решаются с помощью автоматизированных линий доставки и кассетных модулей синтеза [42]. Производимый в мишени циклотрона радионуклид может поставляться либо в виде  $[^{68}\text{Ga}]\text{GaCl}_3$  как активной фармацевтической субстанции, либо в форме готовых к инъекции РФЛП, таких как  $[^{68}\text{Ga}]\text{DOTA-TATE}$  или  $[^{68}\text{Ga}]\text{PSMA-11}$ . Следует учитывать и образование до 1–2% радионуклидных примесей  $^{66}\text{Ga}$  и  $^{67}\text{Ga}$ , содержание которых зависит от состава мишени и условий облучения. Галлий-67 образуется по реакции  $^{68}\text{Zn}(p,2n)^{67}\text{Ga}$ , и его содержание можно уменьшить путем снижения энергии протонов с помощью деградера [40]. Галлий-66 образуется по реакции  $^{66}\text{Zn}(p,n)^{66}\text{Ga}$ , поскольку  $^{68}\text{Zn}$  неизбежно содержит примесь  $^{66}\text{Zn}$ . В целом производство  $^{68}\text{Ga}$  в мишени циклотрона не только сложнее, но и дороже, чем в изотопном генераторе. Однако с учетом большого

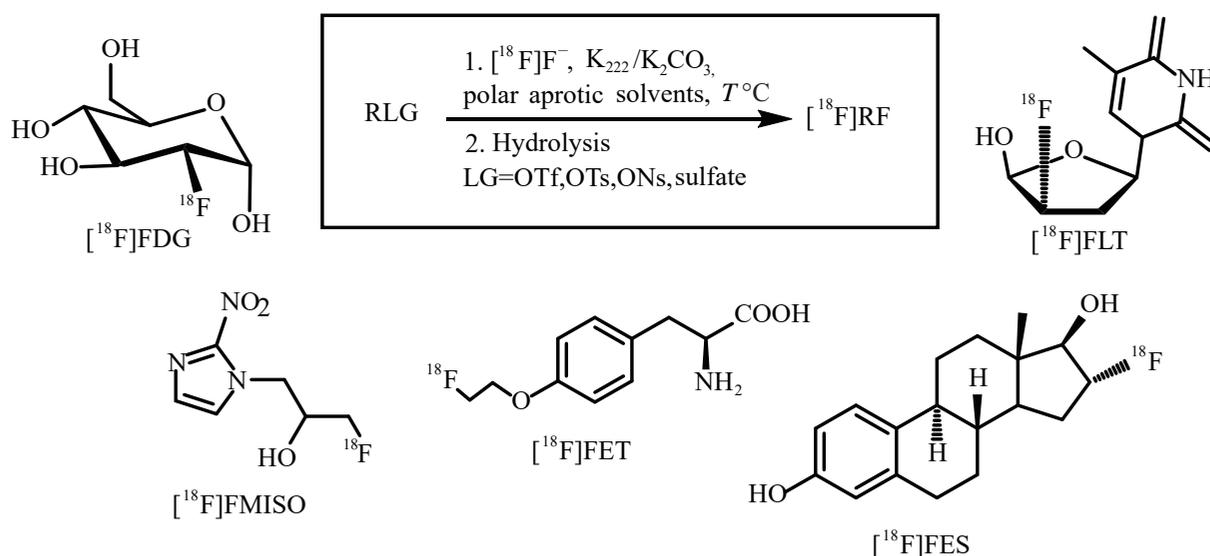


Схема 1. Нуклеофильный синтез РФЛП методом прямого алифатического радиофторирования.

количества установленных в мире, в том числе и в России, ПЭТ циклотронов и возможности получения мультидозовых количеств РФЛП циклотронное производство вполне перспективно. Все аспекты производства  $^{68}\text{Ga}$  в различных мишенях и методы выделения радионуклида, а также методы контроля качества и особенности регистрации РФЛП рассмотрены в обзорах [23, 46].

#### РАДИОФАРМПРЕПАРАТЫ НА ОСНОВЕ ФТОРА-18 И ГАЛЛИЯ-68

##### Нуклеофильный синтез РФЛП на основе фтора-18

Большинство клинически значимых РФЛП, включая  $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$ , получают методом прямого алифатического нуклеофильного замещения «уходящей» группы (Leaving Group – LG, схема 1) в молекуле предшественника сходной структуры активированным  $[^{18}\text{F}]\text{фторидом}$ . Функциональные группы с подвижными атомами водорода должны быть при этом защищены для предотвращения атаки нуклеофила в нежелательное положение. Защитные группы удаляют путем гидролиза, после чего целевой продукт выделяют из реакционной смеси методами полупрепаративной ВЭЖХ или более эффективным методом твердофазной экстракции. Этот подход использован при рутинном производстве ряда радиотрейсеров для ПЭТ исследований

опухолей, таких как 3'-дезоксигуанозин-3'- $[^{18}\text{F}]\text{фтортимидин}$  ( $[^{18}\text{F}]\text{FLT}$ , оценка пролиферации),  $[^{18}\text{F}]\text{фторомизонидазол}$  ( $[^{18}\text{F}]\text{FMISO}$ , гипоксические состояния), *O*-2'- $[^{18}\text{F}]\text{фторэтил-L-тирозин}$  ( $[^{18}\text{F}]\text{FET}$ , метаболизм аминокислот), 16 $\alpha$ - $[^{18}\text{F}]\text{фтор-17}\beta$ -эстрадиол ( $[^{18}\text{F}]\text{FES}$ , эстроген-положительные опухоли груди), структуры которых показаны на схеме 1, и многих других РФЛП на основе простых молекул [2]. Для использования в реакциях нуклеофильного фторирования  $[^{18}\text{F}]\text{фторид}$  сорбируют на одноразовом анионообменном картридже и элюируют растворами различного состава, содержащими межфазный катализатор (МФК), обеспечивающий перевод фтора из сильно сольватированной формы в форму активированного комплекса. В качестве МФК используют краун-эфиры или криптанды в комбинации с различными основаниями, а также соли тетрабутил- или тетраэтил-аммония; чаще всего аминополиэфир криптофикс (4,7,13,16,20,24-гексокса-1,10-диазабисцикло[8.8.8]гексакозан, или  $\text{K}_{222}$ ) и карбонат калия ( $\text{K}_{222}/\text{K}_2\text{CO}_3$ ). При этом именно выбор МФК играет определяющую роль в достижении высокой эффективности радиофторирования [47, 48].

В отличие от большинства простых молекул жесткие щелочные условия непригодны для введения метки фтор-18 в сложные биологически активные молекулы (пептиды, протеины); для этой цели используют процессы конъюгации радиоактивных синтонов (получение которых является первым эта-

пом радиохимического синтеза) с целевой молекулой, протекающие в более мягких условиях [4]. Эти «непрямые» методы синтеза требуют длительного времени и плохо поддаются автоматизации, что являлось основным препятствием к внедрению меченых фтором-18 пептидов и других сложных молекул в клинические ПЭТ исследования. Огромный успех в ПЭТ диагностике опухолей с мечеными галлием-68 производными октреотида и другими пептидами дал мощный толчок разработке принципиально новых и простых для применения методов получения меченых фторированных аналогов, которые будут рассмотрены далее в применении к конкретным классам РФЛП.

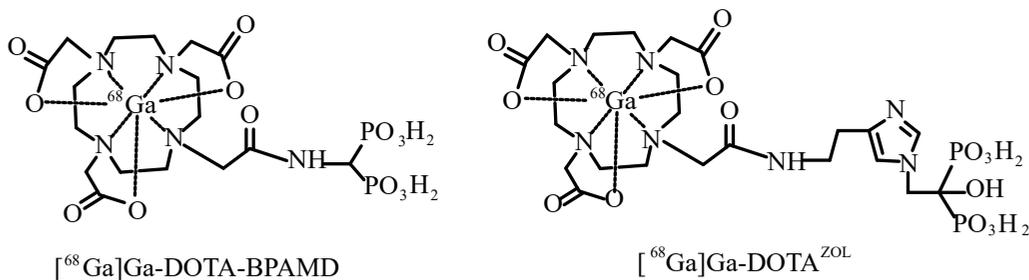
#### *Радиотрейсеры метаболизма*

**Фтор-18.** Важнейшим преимуществом метода ПЭТ является возможность оценки нарушения процессов метаболизма при различных патологиях, прежде всего при опухолевом процессе. В настоящее время разработан целый арсенал радиотрейсеров на основе углеводов (сахаров), аминокислот, нуклеотидов, производных холина, по накоплению которых в неоплазме можно проследить различные метаболические процессы [49]. Более половины этих агентов содержат фтор-18, который, в отличие от  $^{15}\text{O}$ ,  $^{13}\text{N}$  и  $^{11}\text{C}$ , не входит в число элементов-органогенов. Введение  $^{18}\text{F}$  в структуру молекул осуществляется путем замещения атома водорода или гидроксильной группы с близкими ван-дер-ваальсовыми радиусами, что приводит к минимальным структурным изменениям, но существенно влияет на метаболизм. Так, фторированный аналог глюкозы –  $^{18}\text{F}$ FDG – подобно глюкозе фосфорилируется гексокиназой, однако на этом процесс метаболизма обрывается из-за наличия фтора в молекуле, и  $^{18}\text{F}$ FDG удерживается в клетке (концепция «блокированного метаболизма»). Злокачественные клетки характеризуются более активными процессами гликолиза, что обусловлено повышенным уровнем белков, транспортирующих глюкозу (Глут1 и Глут2), и, в большей степени, увеличением активности гексокиназы в неоплазме. На этом основано ПЭТ исследование с  $^{18}\text{F}$ FDG в онкодиагностике (выявление первичных опухолей и метастазов, определение стадии опухоли, оценка эффективности терапии и др.), информативность и значимость которого для

онкологии трудно переоценить. Кроме того, ПЭТ исследования с  $^{18}\text{F}$ FDG проводят для оценки жизнеспособности миокарда, нарушений метаболизма глюкозы при болезнях Паркинсона и Альцгеймера и др. Разработка простого и эффективного метода синтеза  $^{18}\text{F}$ FDG реакцией прямого алифатического нуклеофильного замещения трифлатной группы в молекуле трифлата маннозы с последующим гидролизом [1] и его автоматизация в современных кассетных модулях обеспечили широкую доступность радиотрейсера, применяемого в более 80% всех ПЭТ исследований [50].

Важнейшую группу радиотрейсеров метаболизма составляют меченные фтором-18 аналоги аминокислот [51, 52], которые отличаются высокой специфичностью в отношении злокачественных новообразований мозга, где использование  $^{18}\text{F}$ ФДГ ограничено ввиду высокого накопления глюкозы в сером веществе. Наибольшее применение получил фторэтилированный аналог тирозина – O-(2'- $^{18}\text{F}$  фторэтил)-L-тирозин ( $^{18}\text{F}$ FET), который по туморотропным характеристикам проявляет огромное сходство с L- $^{11}\text{C}$ -метил]метионином ( $^{11}\text{C}$ МЕТ) – «золотым стандартом» диагностики церебральных опухолей, но отличается более простым транспортным механизмом в опухолевые клетки [53, 54]. Благодаря разработкам эффективного автоматизированного синтеза  $^{18}\text{F}$ FET производится в мультидозовых количествах, что в сочетании с большим периодом полураспада  $^{18}\text{F}$  (109 мин против 20.4 мин для  $^{11}\text{C}$ ) дает возможность поставки в центры, не имеющие циклотрона.

**Галлий-68.** Немногочисленные попытки получения метаболических радиотрейсеров, содержащих галлий-68, за счет введения изотопа через различные хелаторы не привели к желаемым результатам. Так, в 2012 г. в качестве альтернативы  $^{18}\text{F}$ FDG был синтезирован  $^{68}\text{Ga}$ DOTA-Ga – производное 1,4,7,10-тетраазациклододекан-1,4,7,10-тетрауксусной кислоты-глюкозамина, где введение метки осуществлялось через наиболее распространенный в химии галлия-68 хелатор DOTA [55]. Однако авторы ограничились исследованием нового радиотрейсера на модели эпителиальной карциномы мышей, и работы не нашли продолжения. В синтезе галлийсодержащего конъюгата с L-тирозином в качестве хелатирующего агента впервые была применена 1,4,7,10-тетраазациклододекан-1,7-диуксусная



**Схема 2.** Структурные формулы меченых галлием-68 радиотрейсеров для диагностики метастазов скелета.

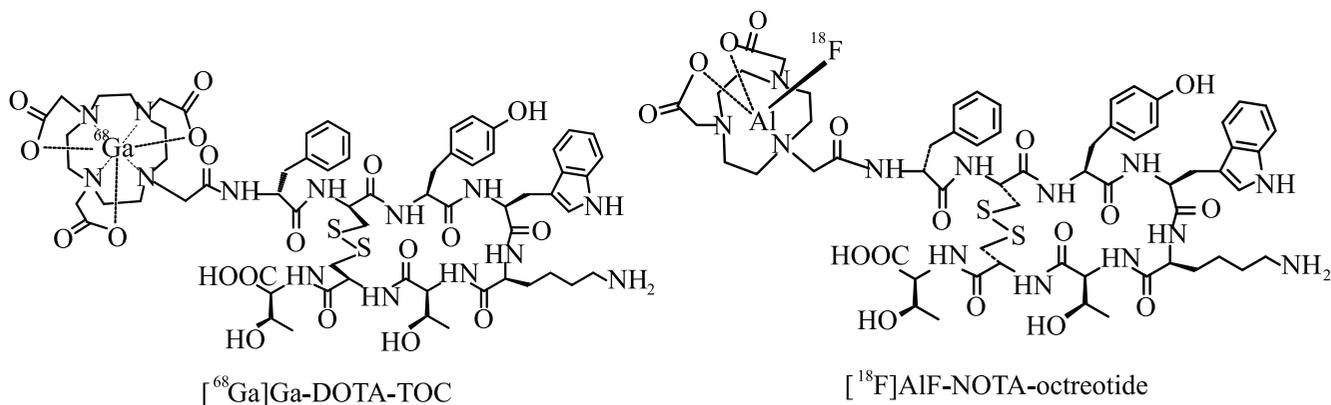
кислота ( $\text{DO}_2\text{A}$ ) [56]. Несмотря на высокий радиохимический выход и высокое накопление полученного  $[^{68}\text{Ga}]\text{Ga-DO}_2\text{A-(OBu-L-tyr)}_2$  в клетках глиобластомы, дальнейшие исследования нового агента не проводились. Этот же хелатор использован и в синтезе конъюгатов галлия-68 с аланином [57]. Хотя ПЭТ исследования на сканере для малых животных на модели мышей с привитым раком прямой кишки указывали на накопление нового радиотрейсера в опухоли, подтвердить механизм его переноса в опухоль белками-транспортёрами аланина не удалось, и работы не были продолжены. Очевидно, что использование хелатора для введения  $^{68}\text{Ga}$  кардинально меняет биохимическое поведение аминокислоты.

#### *Радиотрейсеры для визуализации метастазов скелета*

**Фтор-18.** Важнейшей задачей радионуклидной диагностики является визуализация метастазов скелета, образующихся на поздних стадиях большинства онкологических заболеваний и являющихся основной причиной ухудшения качества жизни пациентов. Базовым диагностическим методом является планарная остеосцинтиграфия (или реже ОФЭКТ) с РФЛП на основе фосфонатов (метилендифосфоната и гидроксиметилендифосфоната), меченных технецием-99m [58, 59]. Преимуществом метода является доступность радионуклида из недорогого генератора  $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$  и простой способ получения РФЛП из наборов реагентов. Тем не менее, «золотым стандартом» для диагностики костных метастазов по праву считается  $[^{18}\text{F}]\text{NaF}$  [60], предложенный еще в 1960-е годы [61]. Синтез  $[^{18}\text{F}]\text{NaF}$  требует минимальных затрат времени и оборудования, поскольку радионуклид, генерируемый в результате облучения

воды- $^{18}\text{O}$  в мишени циклотрона, уже получается в форме  $[^{18}\text{F}]\text{фторида}$ . Показано, что  $[^{18}\text{F}]\text{NaF}$  связывается с гидроксиапатитом (HAp) – основным компонентом неорганического матрикса кости – путем замены гидроксила в решетке HAp, и его накопление отражает изменение метаболической активности костной ткани в результате опухолевой инвазии. Для этой цели также используется и  $[^{18}\text{F}]\text{ФДГ}$ , однако чувствительность ПЭТ исследования сильно зависит от типа опухоли, служащей источником метастазов [62]. Сравнительное исследование трех РФЛП –  $[^{18}\text{F}]\text{NaF}$ ,  $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$  и  $[^{99m}\text{Tc}]\text{Tc-MDP}$  – подтвердило преимущества  $[^{18}\text{F}]\text{NaF}$ , такие как более высокая чувствительность и специфичность в выявлении очагов поражения костной ткани [62, 63].

**Галлий-68.** В качестве альтернативы циклотронному фтору-18 разработан ряд РФЛП, главным образом бисфосфонатов, меченных галлием-68 [64, 65], подробно рассмотренных в обзоре [66]. В отличие от  $^{99m}\text{Tc}$ , для введения  $^{68}\text{Ga}$  в молекулы бисфосфонатов используют макроциклические хелаторы, такие как DOTA (1,4,7,10-тетраазациклододекан-N,N',N'',N'''-тетрауксусная кислота), NOTA (1,4,7-триазациклононан-1,4,7-триуксусная кислота) и другие. Из серии полученных на основе DOTA радиотрейсеров на основе  $\alpha$ -Н-бисфосфонатов наиболее перспективным является  $^{68}\text{Ga-DOTA-BPAMD}$  (4-{{бис(фосфонометил)карбамоил} метил}-7,10-бис(карбокси-метил)-1,4,7,10-тетраазациклододец-1-ил)-ацетат) (схема 2). По специфичности  $^{68}\text{Ga-DOTA-BPAMD}$  не уступает  $[^{18}\text{F}]\text{NaF}$  [67], а предложенный недавно метод синтеза из лиофилизированных наборов реагентов [68] открывает возможности широкого применения радиотрейсера в клинике. Получение  $^{177}\text{Lu-BPAMD}$  [69] открывает возможности радиотерапии костных метастазов в рамках концепции тераностики. Пер-



**Схема 3.** Структурные формулы производных октреотида, меченных галлием-68 и фтором-18, для ПЭТ диагностики НЭО.

спективным РФЛП на основе бисфосфонатов является  $^{68}\text{Ga-NO}_2\text{AP}^{\text{BP}}$  [70], где в качестве хелатора выступает NOTA – девятичленный хелатор, образующий более стабильные комплексы с  $^{68}\text{Ga}$ , чем DOTA, а реакция комплексообразования протекает при комнатной температуре. ПЭТ-КТ исследование пациентов продемонстрировало сходную эффективность  $^{68}\text{Ga-NO}_2\text{AP}^{\text{BP}}$  и  $[^{18}\text{F}]\text{NaF}$  [65] в выявлении очагов метастазирования, тогда как не все из них четко визуализировались при стандартном ОФЭКТ исследовании с  $[^{99\text{m}}\text{Tc}]\text{MDP}$ .

Другую группу РФЛП на основе  $\alpha$ -ОН-бисфосфонатов представляют меченые  $^{68}\text{Ga}$  азотсодержащие фосфовые кислоты памидроната ( $^{68}\text{Ga-DOTA}^{\text{PAM}}$ ) и золедроната ( $^{68}\text{Ga-DOTA}^{\text{ZOL}}$ ) (схема 2, справа) [64]. Благодаря дополнительной –ОН группе они отличаются более высоким накоплением в костной ткани по сравнению с «классическими»  $\alpha$ -Н-бисфосфонатами, такими как  $^{68}\text{Ga-DOTA-VRAMD}$  [64]. Однако сложный синтез  $^{68}\text{Ga-DOTA}^{\text{ZOL}}$ , включающий стадию очистки методом полупрепаративной ВЭЖХ и последующей очистки на картриджах [71], тормозит внедрение радиотрейсера в клиническую практику. В целом число клинических ПЭТ исследований с остеотропными РФЛП на основе  $^{68}\text{Ga}$  пока невелико в сравнении с  $[^{18}\text{F}]\text{NaF}$  и  $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$ . В России также ведутся работы по созданию новых меченых галлием-68 остеотропных препаратов на основе аминокислот [72], а также предложен новый РФЛП на основе оксабифора (оксабис(этиленнитрило)тетраметилфосфоновой кислоты) («Оксабигал,  $^{68}\text{Ga}$ ») [59], продемонстрировавший высокую специ-

фичность на экспериментальной модели костной патологии [73].

#### *Радиотрейсеры для диагностики нейроэндокринных опухолей (НЭО)*

**Галлий-68.** Быстрое развитие ПЭТ/КТ диагностики с  $^{68}\text{Ga}$  связано прежде всего с разработками DOTA-конъюгированных пептидов – синтетических аналогов соматостатина (октретиода – ОС), предложенных более 20 лет назад для диагностики нейроэндокринных опухолей (НЭО) [74, 75]. Отличительной особенностью НЭО, чаще всего обнаруживаемых в желудочно-кишечном или респираторном тракте, является гиперэкспрессия рецепторов соматостатина (sst) различных типов (sst1, sst2A, sst2B, sst3, sst4, sst5). Рецепторы соматостатина являются идеальной мишенью как для радиодиагностических, так и для радиотерапевтических РФЛП ( $[^{90}\text{Y}]\text{Y-DOTATOC}$  и  $[^{177}\text{Lu}]\text{Lu-DOTATATE}$ ), что обеспечивает персонализированный подход к лечению НЭО в рамках концепции радиотерапии. В настоящее время наибольшее применение получили три радиотрейсера этой группы –  $[^{68}\text{Ga}]\text{Ga-DOTA-D-Phe1-Tyr3-octreotide}$  ( $[^{68}\text{Ga}]\text{Ga-DOTATOC}$ ) (схема 3),  $[^{68}\text{Ga}]\text{Ga-DOTA-D-Phe1-Tyr3-octreotate}$  ( $[^{68}\text{Ga}]\text{Ga-DOTATATE}$ ) и  $[^{68}\text{Ga}]\text{Ga-DOTA-D-Phe1-Nal3-octreotide}$  ( $[^{68}\text{Ga}]\text{Ga-DOTANOC}$ ). В структуре этих меченых пептидов можно выделить активную часть (вектор), которая связывается с sst рецептором (ТОС, ТАТЕ, НОС), хелатор (DOTA) и сам радионуклид  $^{68}\text{Ga}$  (схема 3, слева).

Данные РФЛП – агонисты соматостатиновых рецепторов (ssrt 2, 3 и 5) – рекомендованы в качестве «золотого стандарта» для диагностики НЭО: характеристики первичной опухоли, оценки степени ее распространенности и других критериев отбора пациентов для пептид-рецепторной радиотерапии (ПРРТ) [76, 77]. Несмотря на различия в аффинности к различным подтипам соматостатиновых рецепторов, высокая чувствительность ПЭТ (>95%) в выявлении нейроэндокринных неоплазий различных локализаций отмечается для любого из DOTA-конъюгированных пептидов, а качество диагностики существенно выше по сравнению с традиционным ОФЭКТ радиотрейсером –  $^{111}\text{In}$ In-DTPA-октреотидом (Октреосканом) [78]. Благодаря разработке лицензированных наборов реагентов (reagents kits) для  $^{68}\text{Ga}$ Ga-DOTATOC (SomakitTOC) и  $^{68}\text{Ga}$ Ga-DOTATATE (NETSpot) синтез этих РФЛП является простым и удобным и протекает практически с количественным радиохимическим выходом. При использовании генераторов галлия-68 «фармацевтического качества» (Eckert & Ziegler GalliaPharm, IRE ELiT Galli Eo), не требующих дополнительной очистки элюата, и набора реагентов производство РФЛП не требует квалифицированных радиохимиков. За последние годы в этой области отмечен огромный прогресс: созданы наборы реагентов для синтеза различных классов радиотрейсеров, меченных галлием-68, обзор которых можно найти в недавних работах [36–38].

В дополнение к агонистам соматостатиновых рецепторов было предложено использовать ssrt2 антагонисты, такие, как  $^{68}\text{Ga}$ Ga-DOTA-JR11 [79], с более высокой чувствительностью при выявлении НЭО и высоким отношением опухоль–ткань, однако работ по их клиническому применению пока немного. Следует отметить, что DOTA-конъюгированные аналоги соматостатина, в частности,  $^{68}\text{Ga}$ Ga-DOTATATE, с высокой аффинностью к ssrt2 применяют в диагностике церебральных менингиом [80], в кардиодиагностике для визуализации нестабильных атеросклеротических бляшек [81] и других видах диагностики.

Наряду с DOTA в синтезе различных пептидных и других РФЛП используются и другие хелаторы [82], в числе наиболее известных циклические БХА – NOTA (1,4,7-триазаацетонан-1,4,7-триуксусная кислота) и NODAGA

(1,4,7-триазаацетонан-N-глутаминовая кислота-N',N''-диуксусная кислота), а также гибридные (ациклические и циклические) – DATA<sup>5m</sup> (6-пентановая кислота-6-(амино)метил-1,4-дiazепинтриацетат) [83]. Существенно, что выбор хелатора не только позволяет изменять условия синтеза (хелатирование с DATA протекает в отличие от DOTA быстро и при комнатной температуре), но влияет и на аффинность радиотрейсера к определенному подтипу рецептора. Обзоры DOTA-конъюгированных и других пептидов, меченных  $^{68}\text{Ga}$  и содержащих различные БХА, можно найти в работах [22, 82].

**Фтор-18.** Что касается меченных фтором-18 агентов для визуализации НЭО, традиционно для этой цели используются «малые молекулы» –  $^{18}\text{F}$ FDG и 6-L- $^{18}\text{F}$ FDOPA, и с недавнего времени меченый фтором-18 аналог *мета*-иодбензилгуанидина –  $^{18}\text{F}$ F-MFBG. Несмотря на то, что высокодифференцированные НЭО характеризуются низкой скоростью метаболизма глюкозы, было показано, что накопление  $^{18}\text{F}$ FDG в опухоли хорошо коррелирует с Ki-67 (индексом пролиферации) и указывает на плохой прогноз лечения [84]. Однако наиболее эффективно использование  $^{18}\text{F}$ FDG для визуализации недифференцированных форм НЭО высокой степени злокачественности [85] с высокой скоростью гликолиза. Для редко встречающихся НЭО, таких, как медуллярная карцинома щитовидной железы, нейроblastома, феохромоцитомы (группа хромофинных опухолей надпочечников), в качестве приоритетного РФЛП в Европейских рекомендациях [77] предлагается использование 6-L- $^{18}\text{F}$ FDOPA – меченного фтором-18 аналога аминокислоты L-2,4-дигидроксифенилаланина (DOPA), широко известного радиотрейсера для оценки плотности дофаминергических терминалов при болезни Паркинсона [19, 86]. Хромофинные опухоли характеризуются повышенной выработкой катехоламинов, в частности, дофамина, и в малой степени экспрессией рецепторов соматостатина. 6-L- $^{18}\text{F}$ FDOPA попадает в нейроэндокринные клетки с помощью аминокислотного транспортера (LAT1/CD98), где метаболизируется декарбоксилазой ароматических аминокислот в меченый фтордофамин (6-L- $^{18}\text{F}$ FDA), накапливающийся в неоплазме. В целом ПЭТ с 6-L- $^{18}\text{F}$ FDOPA обеспечивает более контрастные изображения по

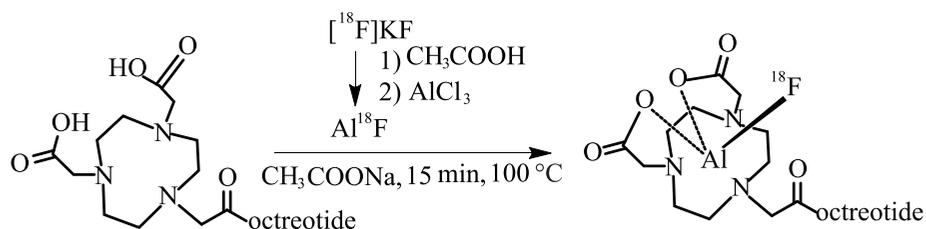


Схема 4. Радиохимический синтез  $[^{18}\text{F}]\text{AlF-NOTA-OC}$  [99].

сравнению с  $[^{68}\text{Ga}]\text{Ga-DOTATATE}$  [87], однако вопрос о возможности использования полученных данных для отбора пациентов на радиотерапию или при оценке ее эффективности остается дискуссионным [88]. Кроме того, в отличие от  $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$  и других РФЛП (схема 1), синтез 6-L- $[^{18}\text{F}]\text{FDOPA}$  нуклеофильным методом до сих пор остается достаточно сложным для применения в рутинном производстве.

Поскольку лидирующую роль в диагностике большинства НЭО сохраняют пептид рецепторные РФЛП, прежде всего DOTA-конъюгаты октреотида [89], в течение ряда лет ведется поиск подходов к синтезу соответствующих радиотрейсеров на основе фтора-18, подробно рассмотренных в обзоре [90]. Первые производные октреотида, меченные фтором-18, Gluc-Lys( $[^{18}\text{F}]\text{FP}$ )-ТОСА ( $\text{N}_\alpha$ -(1-деокси-D-фруктозил)- $\text{N}_\epsilon$ -(2- $[^{18}\text{F}]\text{фторпропионил}$ )-Lys(0)-Tyr(3)-октреотат) с высокой аффинностью к *ssr2*, были получены уже в 2003 г [91]. Авторы использовали классический радиохимический подход для введения фтора-18 через простетическую группу 4-нитрофенил-2- $[^{18}\text{F}]\text{фторпропионата}$  – реакционноспособного агента для N-ацилирования производного октреотида. Однако ввиду сложного радиохимического синтеза и необходимости очистки методом полупрепаративной ВЭЖХ радиотрейсер не был внедрен в клиническую практику.

В 2006 г. был предложен принципиально новый подход к введению фтора-18 в сложные молекулы через использование кремний-фторидного акцептора (silicon fluoride acceptor (SiFA)), получаемого прямым нуклеофильным методом (изотопным обменом) в присутствии криптофикса при комнатной температуре и не требующим удаления следов воды перед радиофторированием [92, 93]. Связь Si-F в  $[^{18}\text{F}]\text{SiFA}$  отличается исключительно высокой

*in-vivo* стабильностью, и метод был быстро применен к синтезу различных классов РФЛП (см. обзор [94]), включая производное октреотида  $[^{18}\text{F}]\text{SiTATE}$  [95]. Автоматизированный синтез на кассетной платформе Scintomics GRP<sup>TM</sup> обеспечивает получение  $[^{18}\text{F}]\text{SiTATE}$  с более чем 50%-ным радиохимическим выходом (без поправки на радиоактивный распад), что более чем достаточно для рутинного применения [96]. Несмотря на то, что по диагностическим качествам  $[^{18}\text{F}]\text{SiTATE}$  сравним или даже превосходит  $[^{68}\text{Ga}]\text{Ga-DOTATATE}$ , радиотрейсер не получил широкого применения в ПЭТ исследованиях. Это обусловлено созданием в 2010 г. [97] альтернативного метода введения фтора-18 в молекулы путем хелатирования катиона монофторида алюминия – ( $[^{18}\text{F}]\text{AlF}^{2+}$ ) – в 1,4,7-триазациклолонан-1,4,7-триуксусную кислоту (NOTA)-октреотид с образованием  $[^{18}\text{F}]\text{AlF-NOTA-октреотида}$  ( $[^{18}\text{F}]\text{AlF-NOTA-OC}$ ) (схема 3, справа). Метод отличается исключительной простотой (схема 4): сорбированный на анионообменном картридже  $[^{18}\text{F}]\text{фторид}$  элюируют водным раствором NaCl непосредственно в реакционный сосуд, содержащий  $\text{AlCl}_3$ , NOTA-прекурсор и ацетатный буфер. Смесь нагревают в течение 10–15 мин при 100°C, после чего радиотрейсер выделяют очисткой на одноразовом обращенно-фазовом картридже. Такой подход легко поддается автоматизации, в том числе и на кассетном модуле синтеза Trasis AllInOne с радиохимическим выходом около 26% (с поправкой на радиоактивный распад) [98]. В синтезе используют очень малые количества  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , что является критичным; после оптимизации (27 мкл раствора 4 мМ хлорида алюминия) радиохимический выход  $[^{18}\text{F}]\text{AlF-NOTA-OC}$  был увеличен до 58% [99] с использованием того же самого кассетного модуля синтеза.

Сравнительные ПЭТ исследования пациентов с  $[^{18}\text{F}]\text{AlF-NOTA-OC}$  и  $[^{68}\text{Ga}]\text{Ga-DOTATATE}$  под-

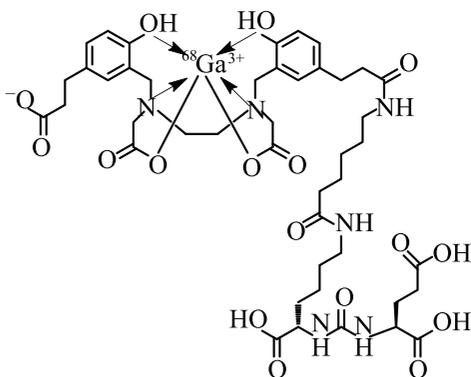


Схема 5. Структурная формула  $[^{68}\text{Ga}]\text{Ga-PSMA-HBED-CC}$  ( $[^{68}\text{Ga}]\text{Ga-PSMA-11}$ ).

твердили сходство в накоплении двух РФЛП в высоко дифференцированных НЭО, экспрессирующих *ssrt2*, но более высоким отношением опухоль/окружающая ткань для  $[^{18}\text{F}]\text{AlF-NOTA-OC}$  [100–102]. Следует принимать во внимание то, что протокол ПЭТ исследования с  $[^{18}\text{F}]\text{AlF-NOTA-OC}$  предусматривает начало сканирования через 120 мин после инъекции, тогда как для  $[^{68}\text{Ga}]\text{Ga-DOTATATE}$  это время составляет 45–60 мин. Поскольку катион  $[^{18}\text{F}]\text{AlF}^{2+}$  может рассматриваться как «псевдометалл», замещающий галлий-68 и другие радиометаллы в структуре БХА, этот подход к радиофторированию был быстро применен не только к  $[^{18}\text{F}]\text{AlF-NOTA-OC}$ , но и синтезу многих важнейших РФЛП на основе  $^{68}\text{Ga}$  (см. обзоры [10, 103]).

*Радиотрейсеры для диагностики рака предстательной железы (РПЖ)*

**Галлий-68.** Революционным этапом радиофармацевтики галлия-68 было создание радиотрейсеров, специфичных к простат-специфическому мембранному антигену (ПСМА) (prostate specific membrane antigen, PSMA). Молекула ПСМА, экспрессируемая в эпителии выводных канальцев ткани предстательной железы (а также в проксимальных канальцах почек, в слюнных, слезных железах, печени, селезенке, тонкой кишке и симпатических ганглиях), оказалась удобной мишенью для визуализации РПЖ. Она представляет собой интегрированный мембранный протеин, состоящий из 750 аминокислот (100–120 кДа) с интрацеллюлярным, интрамембранным и экстрацеллюлярным

доменами. В 2012 г. группой ученых из Гейдельберга (Германия) [104] был разработан радиотрейсер  $[^{68}\text{Ga}]\text{Ga-Glu-urea-Lys(Ahx)-HBED-CC}$  ( $[^{68}\text{Ga}]\text{Ga-DKFZ-11}$ ) или ( $[^{68}\text{Ga}]\text{Ga-PSMA-11}$ ) (схема 5), являющийся ингибитором ПСМА, связывающимся с экстрацеллюлярным доменом. В рекордные сроки  $[^{68}\text{Ga}]\text{Ga-PSMA-11}$  прошел путь от разработки и первых исследований на пациентах [105] до клинического применения. Реакция хелатирования радионуклида с предшественником HBED-CC-PSMA-11 (5 мкг) протекает при комнатной температуре в течение 15 мин, для синтеза радиотрейсера имеются и наборы реагентов [38, 106]. Мультицентровое исследование подтвердило исключительные диагностические свойства  $[^{68}\text{Ga}]\text{Ga-PSMA-11}$  для выявления как первичных опухолевых очагов, так и единичных, находящихся в лимфоузлах, и множественных метастазов скелета, а также рецидива РПЖ при очень низких (0.2 нг/мл) уровнях ПСА, что невозможно с классическим РФЛП для ПЭТ –  $[^{18}\text{F}]\text{фторметилхолином}$ . По данным ПЭТ-КТ исследования 1007 пациентов, частота обнаружения биохимического рецидива достигала 79.5% [107]. В рамках концепции тераностики получен и радиотерапевтический агент  $[^{177}\text{Lu}]\text{-PSMA-17}$ , содержащий DOTA для хелатирования радиометалла, успешно применяемый для радиотерапии пациентов с кастрационно-резистентным неоперабельным раком предстательной железы (КРПЖ) с метастазом в кости, резистентным к гормональной и химиотерапии. Кроме того, для целей диагностики и терапии был разработан DOTAGA-конъюгированный радиотрейсер DOTAGA-(D-I-Tyr)FK(Sub-Lys-Urea-Glu) (PSMA I&T, от «Imaging and therapy»), где DOTAGA – 1,4,7,10-тетраазациклододекан-1-(глутаминовая кислота)-4,7,10-триуксусная кислота) [108]. Подробное обсуждение этапов разработки и клинического применения меченных галлием-68 PSMA агентов можно найти в обзорах [109, 110].

**Фтор-18.** Традиционно для ПЭТ диагностики РПЖ используются меченые фтором-18 производные холина, главным образом  $[^{18}\text{F}]\text{фторметилхолин}$  [111], а также синтетическая аминокислота фторциклобутан-1-карбоновая кислота) [112]. Однако с появлением меченых галлием-68 ингибиторов PSMA,  $[^{68}\text{Ga}]\text{Ga-PSMA-11}$  – золотого стандарта для ПЭТ диагностики и мониторинга радиотерапии РПЖ –

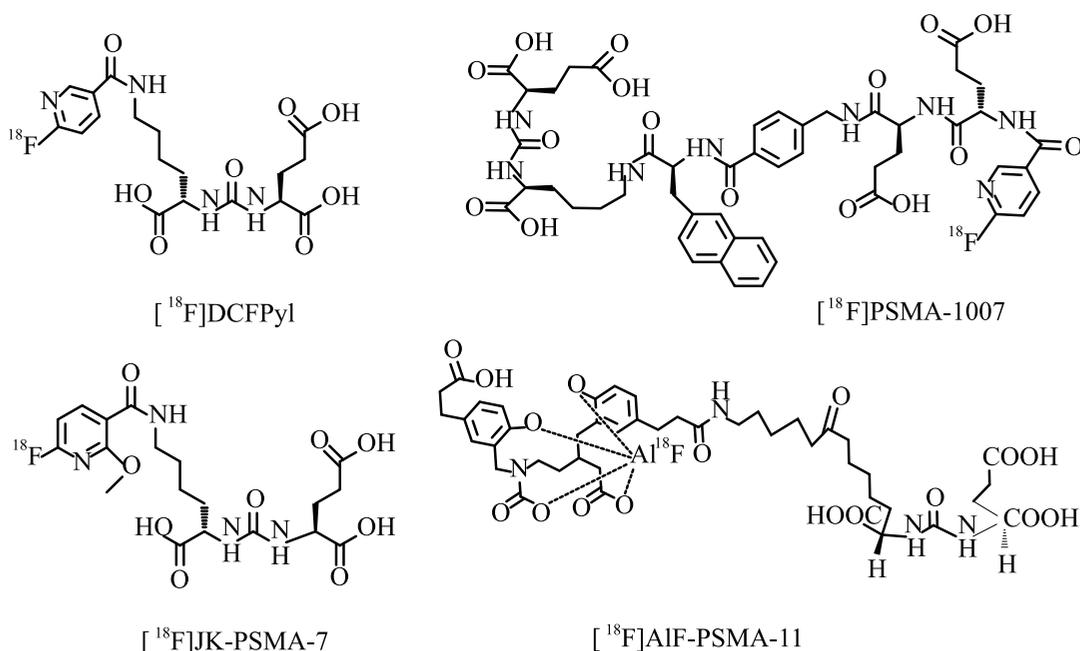


Схема 6. Структурные формулы меченных фтором-18 PSMA-агентов для диагностики РПЖ.

за достаточно короткий период были разработаны и PSMA агенты на основе фтора-18 [113, 114]. Так, в последних европейских рекомендациях по PSMA диагностике РПЖ [115] кроме двух вышеупомянутых РФЛП на основе галлия-68 представлены и три меченных фтором-18 агента [ $^{18}\text{F}$ ]DCFPyL, [ $^{18}\text{F}$ ]PSMA-1007 и [ $^{18}\text{F}$ ]-rhPSMA-7 (схема 6), которые будут рассмотрены ниже.

Разработки первых PSMA радиотрейсеров, меченных фтором-18, были начаты уже в 2008 г. в университете Джона Хопкинса, Балтимор, США. Наиболее перспективным оказался [ $^{18}\text{F}$ ]DCFPyL с высокой аффинностью к PSMA ( $K_i$  1.1 нМ) [116], но достаточно сложным радиохимическим синтезом. Было показано, что ПЭТ с [ $^{18}\text{F}$ ]DCFPyL позволяет эффективно выявлять метастазы РПЖ в лимфатические узлы, и, благодаря быстрому выведению из кровяного русла, даже те, которые находятся в непосредственной близости от кровеносных сосудов в области малого таза [117]. Широкое признание радиотрейсера началось лишь после разработки синтеза [ $^{18}\text{F}$ ]DCFPyL методом прямого нуклеофильного радиофторирования (схема 7) и его автоматизации [118], обеспечившим приемлемый РХВ 23% (против 2.3% в работе [116]).

Сравнительное исследование пациентов с биохимическим рецидивом РПЖ показало, что [ $^{18}\text{F}$ ]DCFPyL выявляет больше метастаз (lesions), чем [ $^{68}\text{Ga}$ ]Ga-PSMA-11 [119]. Клинические испытания группы 135 пациентов с рецидивом, но очень низким уровнем ПСА (0.5–1 нг) показали 78%-ную выявляемость [120], что существенно выше по сравнению с [ $^{68}\text{Ga}$ ]Ga-PSMA-11 (57%) [120]. Это указывает на высокую чувствительность и перспективность применения [ $^{18}\text{F}$ ]DCFPyL. Добавлением одной метокси группы в положение 2 пиридинового кольца получен [ $^{18}\text{F}$ ]JK-PSMA-7 (схема 6) [121], преимуществом которого является высокое накопление в неоплазме, что дает возможность детектирования малых очагов метастазов при биохимическом рецидиве КРПЖ с низким уровнем ПСА [122]. Однако сложный двухстадийный синтез с очисткой полупрепаративной ВЭЖХ снижает интерес к его клиническому использованию.

Радиотрейсером, занявшим прочное место в клинической практике, является [ $^{18}\text{F}$ ]PSMA-1007 [123], близкий по структуре тераностическому агенту PSMA-617 (схема 6). Синтез [ $^{18}\text{F}$ ]PSMA-1007 включает всего одну стадию (прямое ароматическое нуклеофильное радиофторирование коммерчески доступного предшественника) с очисткой радиотрейсера методом твердофазной экстракции; он

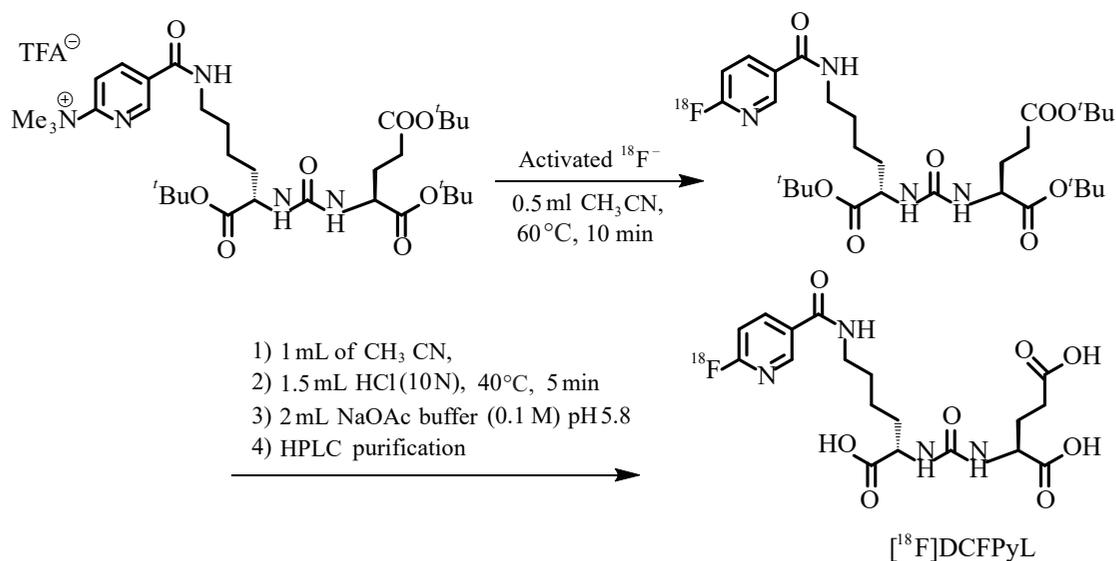


Схема 7. Синтез [<sup>18</sup>F]DCFPyL методом прямого нуклеофильного радиофторирования [118].

автоматизирован на практически всех известных модулях синтеза РФЛП для ПЭТ, включая кассетные [124]. Радиохимический выход варьирует в зависимости от типа модуля и в среднем составляет 50–55% при времени синтеза 35 мин. Получение [<sup>18</sup>F]F-PSMA-1007 в отсутствие циклотрона (с использованием поставляемого [<sup>18</sup>F]фторида) описано в работе [125]. Радиохимический выход составил  $47.8 \pm 8.9\%$  ( $n = 30$ , без поправки на распад) на модуле кассетного типа AllInOne, TRASISSA, Бельгия, что позволило получить 18 ГБк [<sup>18</sup>F]F-PSMA-1007. ПЭТ исследованиям с [<sup>18</sup>F]PSMA-1007 посвящено огромное множество работ, в том числе и сравнению как с [<sup>18</sup>F]DCFPyL, так и [<sup>68</sup>Ga]Ga-PSMA-11, результаты которых подробно обсуждаются в обзоре [113]. В целом все три радиотрейсера обеспечивают высокое качество диагностики РПЖ; основные различия заключаются в накоплении в «нетаргетных» органах и тканях и в выводящих путях. Так, преимуществом [<sup>18</sup>F]PSMA-1007 является низкое удерживание в мочевыводящей системе, что важно для визуализации метастазов в близлежащих областях [126]. Ввиду медленной кинетики накопления [<sup>18</sup>F]DCFPyL и [<sup>18</sup>F]PSMA-1007 сканирование необходимо начинать на 120 мин после инъекции РФЛП, что неудобно для пациентов.

Последний из РФЛП, перечисленный в Европейских рекомендациях [115], представляет собой недавно разработанный немецкими учеными гибри-

дный PSMA ингибитор, [<sup>18</sup>F]rhPSMA-7, состоящий из хелатора DOTAGA и включающий сайт распознавания PSMA на основе EuE с дополнительным свободным карбоксилатом лизина (схема 8) [127]. В качестве радиоактивной метки может быть независимо выбран либо фтор-18, либо галлий-68, что позволяет гибко управлять потоком пациентов. Молекула [<sup>18</sup>F]rhPSMA-7 содержит SiFA-акцептор для введения фтора-18 реакцией изотопного обмена, протекающего в присутствии криптофикса в качестве МФК и щавелевой кислоты в качестве основания; радиохимический выход в автоматизированном синтезе превышает 50% [128]. Радиотрейсер демонстрирует отличные диагностические характеристики, но немногочисленные результаты ПЭТ исследований пациентов получены пока только его разработчиками [129].

Среди меченых фтором-18 PSMA-агентов, находящихся в стадии доклинических испытаний (см. обзоры [113, 114]), следует отметить [<sup>18</sup>F]AlF-PSMA-11 [130], который получают простым и удобным путем хелатирования катиона монофторида алюминия [<sup>18</sup>F]AlF<sup>2+</sup> хелатором HBED-CC [131].

В целом выбор PSMA агента для клинических ПЭТ исследований РПЖ зависит не только от его туморотропных характеристик, но и от сложности производства, стоимости клинической дозы и логистики, особенно при большом потоке пациентов. Стоимость производства РФЛП зависит от многих

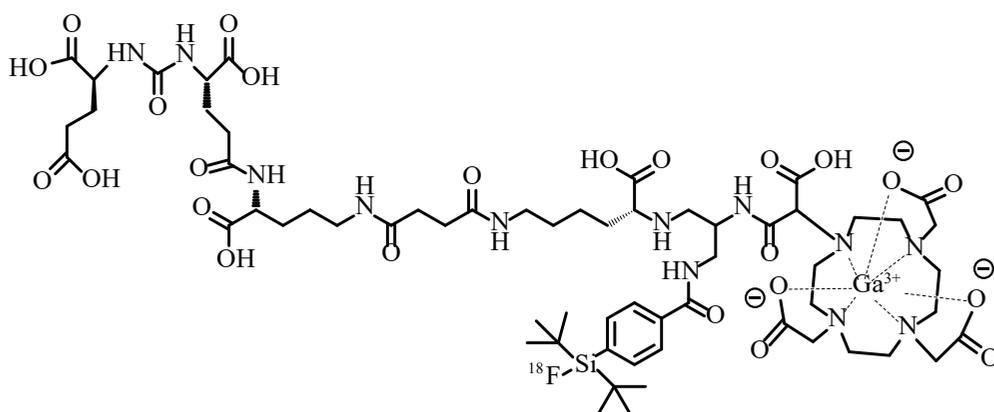


Схема 8. Структурная формула  $[^{18}\text{F}]\text{rhPSMA-7}$ .

факторов и сильно отличается у различных производителей. В качестве примера можно привести данные работы [132], где рассчитана стоимость единичного ПЭТ/КТ исследования с  $[^{18}\text{F}]\text{PSMA-1007}$ : 30 евро (вводимая активность 259 МБк) и ПЭТ/КТ исследования с  $[^{68}\text{Ga}]\text{Ga-PSMA-11}$ : 275 Евро в первые 7 недель работы генератора или 583 Евро в последние 7 недель работы генератора (вводимая доза 154 МБк). Столь высокая стоимость  $[^{68}\text{Ga}]\text{Ga-PSMA-11}$  обусловлена огромной ценой генераторов «фармацевтического качества» на Западе; в России цена «обнинского» генератора существенно ниже. Кроме того, при расчете стоимости циклотронных РФЛП должны учитываться и капитальные вложения в циклотрон и инфраструктуру.

*Туморотропные РФЛП на основе  
FAP – ингибитора белка активации  
фибробластов (FAP)*

В 2019 г. группой ученых из Гейдельберга (Германия) предложен принципиально новый класс РФЛП для ПЭТ-КТ диагностики опухолей на основе ингибитора белка активации фибропластов FAP (fibroblast activation protein)  $[^{68}\text{Ga}]\text{Ga-FAP}$  [133]. FAP экспрессируется в фибробластах, которые сами по себе не являются злокачественными, но составляют микроокружение любой опухоли и участвуют в процессах, способствующих развитию рака: ремоделировании экстрацеллюлярного матрикса, ангиогенезе, иммуносупрессии, резистентности к химиотерапии [134]. Поскольку FAP практически отсутствует в большинстве органов в норме, он

представляет собой универсальную мишень для визуализации микроокружения практически любой опухоли. Это было подтверждено уже в первых ПЭТ исследованиях пациентов с  $[^{68}\text{Ga}]\text{Ga-FAP}$ -02 и 04 (радионуклид конъюгирован в DOTA), где высокое накопление радиотрейсера детектировано в 28 типах опухолей [135, 136]. На основании этих и последующих работ многими авторами высказывалась идея о том, что  $[^{68}\text{Ga}]\text{Ga-FAP}$  может заменить  $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$  как универсального ПЭТ радиотрейсера для онкодиагностики, в особенности для опухолей с низкой скоростью гликолиза [137]. На основе  $[^{68}\text{Ga}]\text{Ga-FAP}$  той же группой были получены и другие агенты,  $[^{68}\text{Ga}]\text{Ga-FAP}$ -46 (схема 9, вверху) и  $[^{68}\text{Ga}]\text{Ga-FAP}$ -74. Для целей радиотерапии используется тераностическая пара  $[^{90}\text{Y}/^{68}\text{Ga}]\text{Y/Ga-FAP}$ , где радионуклид хелатирован с DOTA [138]. В то же время в  $[^{68}\text{Ga}]\text{Ga-FAP}$ -74 радионуклид конъюгирован с NOTA – БХА, способным хелатировать и фтор-18 в виде катиона  $[^{18}\text{F}]\text{AlF}_2^+$  [10]. Хелатирование галлия-68 с NOTA протекает в течение 15 мин при комнатной температуре, после чего  $[^{68}\text{Ga}]\text{Ga-FAP}$ -74 выделяют очисткой на картриджах [139]. Синтез  $[^{18}\text{F}]\text{AlF-FAP}$ -74 проводят по стандартной технологии через образование  $[^{18}\text{F}]\text{AlF}_2^+$  в присутствии хлорида алюминия (схема 9, внизу); радиохимический выход составляет 38% [140]. Оба радиотрейсера обеспечивают высококонтрастные ПЭТ изображения опухолей легких, а возможность получения одного и того же РФЛП с двумя радионуклидами позволяет гибко планировать график ПЭТ исследований при большом потоке пациентов [139].

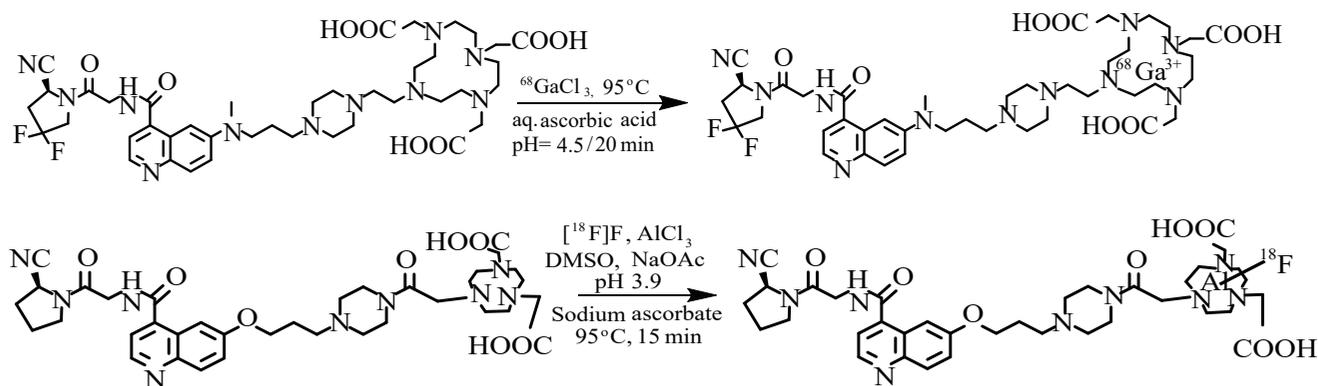


Схема 9. Радиохимический синтез  $[^{68}\text{Ga}]\text{Ga-FAPI-46}$  (вверху) и  $[^{18}\text{F}]\text{AlF-FAPI-74}$  (внизу).

Перспективы применения и разработки новых меченых фтором-18 FAPI-агентов подробно обсуждаются в обзоре [141].

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, использование двух конкурирующих радионуклидов – фтора-18 и галлия-68 – предоставляет огромные возможности для ПЭТ диагностики различных заболеваний, прежде всего онкологических, с использованием широкого спектра РФЛП. Тенденциями последних лет является более широкое использование циклотронных методов производства  $^{68}\text{Ga}$ , традиционно получаемого из изотопного генератора, а также синтез ключевых РФЛП с применением наборов реагентов. Благодаря разработке новых подходов к радиофторированию для большинства радиотрейсеров на основе галлия-68 получены альтернативные РФЛП, меченные фтором-18, производимые в мультидозовых количествах. Гибкое использование генератора галлия и циклотрона для производства идентичных туморотропных РФЛП на основе  $^{68}\text{Ga}$  и  $^{18}\text{F}$  в рамках одного ПЭТ центра или клиники является наиболее эффективным как с точки зрения стоимости клинической дозы, так и доступа большего количества пациентов к современным ПЭТ технологиям.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки РФ для ИМЧ РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hamacher K., Coenen H.H., Stöcklin G. // J. Nucl. Med. 1986. Vol. 27, N 2. P. 235–238.
2. Coenen H.H., Ermert J. // Clin. Transl. Imaging. 2018. Vol. 6. P. 169–193.
3. Coenen H.H., Elsinga P.H., Iwata R., Kilbourn M.R., Pillai M.R., Rajan M.G., Wagner H.N. Jr, Zaknun J.J. // Nucl. Med. Biol. 2010. Vol. 37. P. 727–740.
4. Van der Born D., Pees A., Poot A.J., Orru R.V.A., Windhorst A.D., Vugts D.J. // Chem. Soc. Rev. 2017. Vol. 46, N 15. P. 4709–4773.
5. Sahnoun S., Conen P., Mottaghy F.M. // Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging. 2020. Vol. 47. P. 2944–2946.
6. Sanchez-Crespo A. // Appl. Radiat. Isot. 2013. Vol. 76. P. 55–62.
7. Tan T.H., Boey C.Y., Lee B.N. // Nucl. Med. Mol. Imaging. 2018. Vol. 52, N 2. P. 119–124.
8. Afshar-Oromieh A., Avtzi E., Giesel F.L., Holland-Letz T., Linhart H.G., Eder M., Eisenhut M., Boxler S., Hadaschik B.A., Kratochwil C., Weichert W., Kopka K., Debus J., Haberkorn U. // Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging. 2015. Vol. 42. P. 197–209.
9. Zhao L., Chen J., Pang Y., Fu K., Shang Q., Wu H., Sun L., Lin Q., Chen H. // Theranostics. 2022. Vol. 12, N 4. P. 1557–1569.
10. Archibald S.J., Allott L. // EJNMMI Radiopharm. Chem. 2021. Vol. 6, N 1. P. 30.

11. Turner J.H. // Br. J. Radiol. 2018. Vol. 91, N 1091. Article 20170893.
12. Красикова Р.Н. // Радиохимия. 2019. Т. 61, N 6. С. 453–463.
13. Krasikova R.N., Aliev R.A., Kalmykov S.N. // Mendeleev Comm. 2016. Vol. 26. P. 85–94.
14. Eberl S., Eriksson T., Svedberg O., Norling J., Henderson D., Lam P., Fulham M. // Appl. Radiat. Isot. 2012. Vol. 70, N 6. P. 922–930.
15. Krasikova R. // Curr. Org. Chem. 2013. Vol. 17. P. 2097–2107.
16. Barnes C., Nair M., Aboagye E.O., Archibald S.J., Allott L. // React. Chem. Eng. 2022. Vol. 7. P. 2265–2279.
17. Hess E., Blessing G., Coenen H.H., Qaim S.M. // Appl. Radiat. Isot. 2000. Vol. 52, N 6. P. 1431–1440.
18. Krasikova R.N. // Molecules. 2020. Vol. 25, N 19. P. 4365.
19. Taïeb D., Imperiale A., Pacak K. // Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging. 2016. Vol. 43. P. 1187–1189.
20. Greene M.W., Tucker W.D. // Int. J. Appl. Radiat. Isot. 1961. Vol. 12. P. 62–63.
21. Ларенков А.А., Кодина Г.Е., Брускин А.Б. // Мед. радиология и радиац. безопасн. 2011. Т. 560, № 5. С. 56–73.
22. Velikyuan I. // Molecules. 2015. Vol. 20. P. 12913–12943.
23. Rösch F. // Appl. Radiat. Isot. 2013. Vol. 76. P. 24–30.
24. Кодина Г.Е., Красикова Р.Н. Методы получения радиофармацевтических препаратов и радионуклидных генераторов для ядерной медицины. М.: МЭИ, 2014.
25. Nelson B.J.B., Andersson J.D., Wuest F., Spreckelmeyer S. // EJNMMI Radiopharm. Chem. 2022. Vol. 7, N 1. P. 27.
26. Кодина Г.Е., Козлова М.Д., Краснов Н.Н., Малинин А.Б., Севастьянов Ю.Г., Севастьянова А.С., Разбаш А.А., Шарыгин Л.М. Патент РФ № 2126271. Приоритет от 14.05.1998; per. 20.02.1999 // Б.И. 1999. № 5.
27. Razbash A.A., Sevastianov Yu.G., Krasnov N.N., Leonov A.I., Pavlekhin V.E. Proc. 5th Int. Conf. on Isotopes 5ICI, Brussels, Belgium. Bologna: Medimond, 2005. P. 147–151.
28. Razbash A., Sevastianov Yu., Larenkov A., Bruskin A., Kodina G. // World J. Nucl. Med. 2013. Vol. 12, N 1. P. 87–94.
29. Zhernosekov K.P., Filosofov D.V., Baum R.P., Aschoff P., Bihl H., Razbash A.A., Jahn M., Jennewein M., Rösch F. // J. Nucl. Med. 2007. Vol. 48, N 10. P. 1741–1748.
30. Amor-Coarasa A., Schoendorf M., Meckel M., Vallabhajosula S., Babich J.W. // J. Nucl. Med. 2016. Vol. 57, N 9. P. 1402–1405.
31. Waterhouse N.N., Amor-Coarasa A., Nikolopoulou A., Babich J.W. // EJNMMI Radiopharm. Chem. 2020. Vol. 5, N 1. P. 5.
32. Larenkov A.A., Bruskin A.B., Kodina G.E. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. Vol. 305, N 1. P. 147.
33. Boschi S., Lodi F., Malizia C., Cicoria G., Marengo M. // Appl. Radiat. Isot. 2013. Vol. 76. P. 38–45.
34. Yüksel D., Uğur A. // J. Label. Compds. Radiopharm. 2022. Vol. 65. N 10–11. P. 272–279.
35. <https://gerat13.com/modul-sinteza-68ga.html>
36. Chastel A., Vimont D., Claverol S., Zerna M., Bodin S., Berndt M., Chaignepain S., Hindié E., Morgat C. // Pharmaceutics. 2021. Vol. 13, N 8. P. 1160.
37. Satpati D. // Bioconjugate Chem. 2021. Vol. 32. P. 430–447.
38. Lepareur N. // Front. Med. (Lausanne). 2022. Vol. 9. Article 12050. doi: 10.3389/fmed.2022.812050.
39. Rodnick M.E., Sollert C., Stark D., Clark M., Katsifis A., Hockley B.G., Parr D.C., Frigell J., Henderson B.D., Abghari-Gerst M., Piert M.R., Fulham M.J., Eberl S., Gagnon K., Scott P.J.H. // EJNMMI Radiopharm. Chem. 2020. Vol. 5, N 1. P. 25.
40. Nelson B.J.B., Wilson J., Richter S., Duke M.J.M., Wuest M., Wuest F. // Nucl. Med. Biol. 2020. Vol. 80–81. P. 24–31.
41. Thisgaard H., Kumlin J., Langkjær N., Chua J., Hook B., Jensen M., Kassaian A., Zeisler S., Borjjan S., Cross M., Schaffer P., Dam J.H. // EJNMMI Radiopharm. Chem. 2021. Vol. 6, N 1. P. 1.
42. Svedjehed J., Pärnaste M., Gagnon K. // Nucl. Med. Biol. 2022. Vol. 104–105. P. 1–10.
43. Riga S., Cicoria G., Pancaldi D., Zagni F., Vichi S., Dassenno M., Mora L., Lodi F., Morigi M.P., Marengo M. // Phys. Med. 2018. Vol. 55. P. 116–126.
44. Pandey M.K., DeGrado T.R. // Curr. Radiopharm. 2021. Vol. 14. P. 325–339.
45. Zhuravlev F., Gulzar A., Falborg L. // Molecules. 2022. Vol. 27, N 23. P. 8377.
46. Becker K.V., Chernysheva M., Barnhart T.E., Gagnon K., Engle J.W. // Curr. Radiopharm. 2021. Vol. 14, N 4. P. 315–324.
47. Bratteby K., Shalgunov V., Herth M. // ChemMedChem. 2021. Vol. 16. P. 2612–2622.
48. Krasikova R.N., Orlovskaya V.V. // Appl. Sci. 2022. Vol. 12, N 1. P. 321.

49. Lewis D.Y., Soloviev D., Brindle K.M. // *Cancer J.* 2015. Vol. 21. P. 129–136.
50. Peterson T.E., Manning H.C. // *J. Nucl. Med. Technol.* 2009. Vol. 37. P. 151–161.
51. Орловская В.В., Федорова О.С., Красикова Р.Н. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2015. № 7. С. 1519–1535.
52. Werner J.M., Lohmann P., Fink G.R., Langen K.J., Galldiks N. // *Molecules.* 2020. Vol. 25, N 6. P. 1471.
53. Langen K.J., Stoffels G., Filss K., Heinzl A., Stegmayr K., Lohmann P., Willuweit A., Neumaier B., Mottaghy F.M., Galldiks M. // *Methods.* 2017. Vol. 130. P. 124–134.
54. Скворцова Т.Ю., Савинцева Ж.И., Захс Д.В., Тюрин Р.В., Гурчин А.Ф., Холявин А.И., Трофимова Т.Н. // *Лучевая диагностика и терапия.* 2021. Т. 12. С. 49–58.
55. Yang Z., Xiong C., Zhang R., Zhu H., Li C. // *Am. J. Nucl. Med. Mol. Imaging.* 2012. Vol. 2, N 4. P. 499–507.
56. Burchardt C., Riss P.J., Zoller F., Maschauer S., Prante O., Kuwert T., Roesch F. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2009. Vol. 19, N 13. P. 3498–3501.
57. Shetty D., Jeong J.M., Ju C.H., Lee Y.S., Jeong S.Y., Choi J.Y., Yang B.Y., Lee D.S., Chung J.K., Lee M.C. // *Nucl. Med. Biol.* 2010. Vol. 37, N 8. P. 893–902.
58. Ogawa K., Saji H. // *Int. J. Mol. Imaging.* 2011. Vol. 2011. Article 537687.
59. Кодина Г.Е., Мальшиева А.О., Клементьева О.Е. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2016. Т. 65, N 2. С. 350–362.
60. Araz M., Aras G., Küçük Ö.N. // *J. Bone Oncol.* 2015. Vol. 4, N 3. P. 92–97.
61. Blau M., Nagler W., Bender M.A. // *J. Nucl. Med.* 1962. Vol. 3. P. 332–334.
62. Dadgar H., Norouzbeigi N., Jokar N., Zareizadeh J., Gholamrezanezhad A., Ahmadzadehfar H., Abbaszadeh M., Assadi M. // *World J. Nucl. Med.* 2022. Vol. 21, N 1. P. 1–8.
63. Ota N., Kato K., Iwano S., Ito S., Abe S., Fujita N. // *Br. J. Radiol.* 2014. Vol. 87. Article 20130444.
64. Meckel M., Bergmann R., Miederer M., Roesch F. // *EJNMMI Radiopharm. Chem.* 2017. Vol. 1, N 1. P. 14.
65. Passah A., Tripathi M., Ballal S., Yadav M.P., Kumar R., Roesch F., Meckel M., Sarathi Chakraborty P., Bal C. // *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging.* 2017. Vol. 44. P. 41–49.
66. Тищенко В.К., Петриев В.М., Завестовская И.Н., Иванов С.А., Каприн А.Д. // *Радиация и риск.* 2020. Т. 29, N 1. С. 102–119.
67. Fellner M., Baum R.P., Kubicek V., Hermann P., Lukes I., Prasad V., Rosch F. // *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging.* 2010. Vol. 37, N 4. P. 834.
68. Guleria M., Das T., Amirdhanayagam J., Shinto A.S., Kamaleshwaran K.Km., Pandian A., Sarma H.D., Dash A. // *Cancer Biother. Radiopharm.* 2019. Vol. 34, N 2. P. 67–75.
69. Meckel M., Nauth A., Timpe J., Zhernosekov K., Puranik A.D., Baum R.P., Rösch F. // *Cancer Biother. Radiopharm.* 2015. Vol. 30. P. 94–99.
70. Holub J., Meckel M., Kubíček V., Rösch F., Hermann P. // *Contrast Media Mol. Imaging.* 2015. Vol. 10. P. 122–134.
71. Meisenheimer M., Kürpig S., Essler M., Eppard E. // *Molecules.* 2020. Vol. 25, N 13. P. 2988.
72. Митрофанов Ю.А., Марук А.А., Ларенков А.А., Коди́на Г.Е., Лунёв А.С., Лунёва К.А., Клементьева О.Е., Цебрикова Г.С., Баулин В.Е., Рагулин В.В., Цивадзе А.Ю. // *ЖОХ.* 2020. Т. 90, N 3. С. 409–417.
73. Лунёв А.С., Клементьева О.Е., Лунёва К.А., Жукова М.В., Мальшиева А.О. // *Саратов. научно-мед. журн.* 2017. Т. 13, N 4. С. 886–891.
74. Breeman W.A., de Blois E., Sze Chan H., Konijnenberg M., Kwekkeboom D.J., Krenning E.P. // *Semin. Nucl. Med.* 2011. Vol. 41, N 4. P. 314–321.
75. Gabriel M., Decristoforo C., Kandler D., Dobrozemsky G., Heute D., Uprimny C., Kovacs P., Von Guggenberg E., Bale R., Virgolini I.J. // *J. Nucl. Med.* 2007. Vol. 48, N 4. P. 508–518.
76. Hennrich U., Benešová M. // *Pharmaceuticals.* 2000. Vol. 13, N 3. P. 38.
77. Bozkurt M.F., Virgolini I., Balogova S., Beheshti M., Rubello D., Decristoforo C., Ambrosini V., Kjaer A., Delgado-Bolton R., Kunikowska J., Oyen W.J.G., Chiti A., Giammarile F., Sundin A., Fanti S. // *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging.* 2017. Vol. 44, N 9. P. 1588–1601.
78. Buchmann I., Henze M., Engelbrecht S., Eisenhut M., Runz A., Schäfer M. // *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging.* 2007. Vol. 34, N 10. P. 1617–1626.
79. Krebs S., Pandit-Taskar N., Reidy D., Beattie B.J., Lyashchenko S.K., Lewis J.S., Bodei L., Weber W.A., O'Donoghue J.A. // *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging.* 2019. Vol. 46, N 3. P. 677–685.
80. Ivanidze J., Roytman M., Lin E., Magge R.S., Pisapia D.J., Liechty B., Karakatsanis N., Ramakrishna R., Knisely J., Schwartz T.H., Osborne J.R., Pannullo S.C. // *J. Neuroimaging.* 2019. Vol. 29, N 5. P. 650–656.
81. Wan M.Y.S., Endozo R., Michopoulou S., Shortman R., Rodriguez-Juśto M., Menezes L., Yusuf S., Richards T.,

- Wild D., Waser B., Reubi J.C., Groves A. // *J. Nucl. Med.* 2017. Vol. 58, N 5. P. 774–780.
82. Spang P., Herrmann C., Roesch F. // *Sem. Nucl. Med.* 2016. Vol. 46, N 5. P. 373–394.
83. Seemann J., Waldron B., Parker D., Roesch F. // *EJNMMI Radiopharm. Chem.* 2017. Vol. 1, N 1. P. 4.
84. Bucau M., Laurent-Bellue A., Poté N., Hentic O., Cros J., Mikail N., Rebours V., Ruszniewski P., Lebtahi R., Couvelard A. // *Neuroendocrinology.* 2018. Vol. 106, N 3. P. 274–282.
85. Panagiotidis E., Alshammari A., Michopoulou S., Skoura E., Naik K., Maragkoudakis E., Mohmaduvesh M., Al-Harbi M., Belda M., Caplin M.E., Toumpanakis C., Bomanji J. // *J. Nucl. Med.* 2017. Vol. 58, N 1. P. 91–96.
86. Garnett E.S., Firnau G., Nahmias C. // *Nature.* 1983. Vol. 305. P. 137–138.
87. Putzer D., Gabriel M., Kendler D., Henninger B., Knoflach M., Kroiss A., Vonguggenberg E., Warwitz B., Virgolini I.J. // *Q. J. Nucl. Med. Mol. Imaging.* 2010. Vol. 54, N 1. P. 68–75.
88. Veenstra E.B., Brouwers A.H., de Groot D.J.A., Hofland J., Walenkamp A.M.E., Brabander T., Zandee W.T., Noordzij W. // *Eur. J. Hybrid Imaging.* 2022. Vol. 6, N 1. P. 12.
89. Patel M., Tena I., Jha A., Taieb D., Pacak K. // *Front. Endocrinol.* 2021. Vol. 29, N 12. Article 625312.
90. Waldmann C.M., Stuparu A.D., van Dam R.M., Slavik R. // *Theranostics.* 2019. Vol. 9, N 5. P. 1336–1347.
91. Wester H.J., Schottelius M., Scheidhauer K., Meisetschläger G., Herz M., Rau F.C., Reubi J.C., Schwaiger M. // *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging.* 2003. Vol. 30. P. 117–122.
92. Schirmacher R., Bradtmöller G., Schirmacher E., Thews O., Tillmanns J., Siessmeier T., Buchholz H.G., Bartenstein P., Wängler B., Niemeyer C.M., Jurkschat K. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2006. Vol. 45, N 36. P. 6047–6050.
93. Mu L., Höhne A., Schubiger P.A., Ametamey S.M., Graham K., Cyr J.E., Dinkelborg L., Stellfeld T., Srinivasan A., Voigtmann U., Klar U. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2008. Vol. 47, N 26. P.4922–4925.
94. Gower-Fry L., Kronemann T., Dorian A., Pu Y., Jaworski C., Wängler C., Bartenstein P., Beyer L., Lindner S., Jurkschat K., Wängler B., Bailey J.J., Schirmacher R. // *Pharmaceuticals (Basel).* 2021. Vol. 20, N 14. P. 701.
95. Lindner S., Simmet M., Gildehaus F.J., Jurkschat K., Wängler C., Wängler B., Bartenstein P., Schirmacher R., Ilhan H. // *Nucl. Med. Biol.* 2020. Vol. 88–89. P. 86–95.
96. Wängler C., Beyer L., Bartenstein P., Wängler B., Schirmacher R., Lindner S. // *EJNMMI Radiopharm. Chem.* 2022. Vol. 7. N 1. P. 22.
97. Laverman P., McBride W.J., Sharkey R.M., Eek A., Joosten L., Oyen W.J., Goldenberg D.M., Boerman O.C. // *J. Nucl. Med.* 2010. Vol. 51. P. 454–461.
98. Tshibangu T., Cawthorne C., Serdons K., Pauwels E., Gsell W., Bormans G., Deroose C.M., Cleeren F. // *EJNMMI Radiopharm. Chem.* 2020. Vol. 5. P. 4.
99. Yu Q., Tan X., Li D., Shi B., Wu F., Xu D., Xue W., Wan Z. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2021. Vol. 328. P. 825–833.
100. Pauwels E., Cleeren F., Tshibangu T., Koole M., Serdons K., Dekervel J., Van Cutsem E., Verslype C., Van Laere K., Bormans G. // *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging.* 2019. Vol. 46. P. 2398–2399.
101. Pauwels E., Cleeren F., Tshibangu T., Koole M., Serdons K., Dekervel J., Van Cutsem E., Verslype C., Van Laere K., Bormans G. // *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging.* 2020. Vol. 47. P. 3033–3046.
102. Hou J., Long T., He Z., Zhou M., Yang N., Chen D., Zeng S., Hu S. // *EJNMMI Res.* 2021. Vol. 11. P. 55.
103. Fersing C., Bouhleb A., Cantelli C., Garrigue P., Lisowski V., Guillet B. // *Molecules.* 2019. Vol. 24, N 16. P. 2866.
104. Eder M., Schäfer M., Bauder-Wüst U., Hull W.E., Wängler C., Mier W., Haberkorn U., Eisenhut M. // *Bioconjugate Chem.* 2012. Vol. 23, N 4. P. 688–697.
105. Afshar-Oromieh A., Malcher M., Eder M., Eisenhut M., Linhart B., Hadaschik T., Holland-Letz F., Giesel C., Kratochwil S., Haufe U., Haberkorn C., Zechmann C. // *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging.* 2013. Vol. 40. P. 486–495.
106. Kurash M.M., Gill R., Khairulin M., Harbosh H., Keidar Z. // *Sci. Rep.* 2020. Vol. 10, N 1. Article 3109.
107. Afshar-Oromieh A., Holland-Letz T., Giesel F.L., Kratochwil C., Mier W., Haufe S., Debus N., Eder M., Eisenhut M., Schäfer M., Neels O., Hohenfellner M., Kopka K., Kauczor H.U., Debus J., Haberkorn U. // *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging.* 2017. Vol. 44, N 8. P. 1258–1268.
108. Weineisen M., Schottelius M., Simecek J., Baum R.P., Yildiz A., Beykan S., Kulkarni H.R., Lassmann M., Klette I., Eiber M., Schwaiger M., Wester H.J. // *J. Nucl. Med.* 2015. Vol. 56, N 8. P. 1169–1176.
109. Ларенков А.А., Кодина Г.Е. // *Мед. радиология и радиац. безопасн.* 2017. Т. 62, № 6. С. 58–73.

110. Rowe S.P., Gorin M.A., Allaf M.E., Pienta K.J., Tran P.T., Pomper M., Ross A.E., Cho S.Y. // *Prostate Cancer Prostatic Dis.* 2016. Vol. 19. P. 223–230.
111. Urso L., Rocca G.C., Borgia F., Lancia F., Malorgio A., Gagliano M., Zanetto M., Uccelli L., Cittanti C., Ippolito C., Evangelista L., Bartolomei M. // *Bio-medicines.* 2022. Vol. 10, N 10. P. 2463.
112. Bach-Gansmo T., Nanni C., Nieh P.T., Zanoni L., Bogsrud T.V., Sletten H., Korsan K.A., Kieboom J., Tade F.I., Odewole O., Chau A., Ward P., Goodman M.M., Fanti S., Schuster D.M., Willoch F. // *J. Urol.* 2017. Vol. 197, N 3. Pt 1. P. 676–683.
113. Werner R.A., Derlin T., Lapa C., Sheikbahaei S., Higuchi T., Giesel F.L., Behr S., Drzezga A., Kimura H., Buck A.K., Bengel F.M., Pomper M.G., Gorin M.A., Rowe S.P. // *Theranostics.* 2020. Vol. 10, N 1. P. 1–16.
114. Piron S., Verhoeven J., Vanhove C., De Vos F. // *Nucl. Med. Biol.* 2022. Vol. 106–107. P. 29–51.
115. Fendler W.P., Eiber M., Beheshti M., Bomanji J., Calais J., Ceci F., Cho S.Y., Fanti S., Giesel F.L., Goffin K., Haberkorn U., Jacene H., Koo P.J., Kopka K., Krause B.J., Lindenberg L., Marcus C., Mottaghy F.M., Oprea-Lager D.E., Osborne J.R., Pierr M., Rowe S.P., Schöder H., Wan S., Wester H.J., Hope T.A., Herrmann K. // *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging.* 2023. Vol. 50, N 5. P. 1466–1486.  
<https://doi.org/10.1007/s00259-022-06089-w>
116. Chen Y., Pullambhatla M., Foss C.A., Byun Y., Nimmagadda S., Senthamizhchelvan S., Sgouros G., Mease R.C., Pomper M.G. // *Clin. Cancer. Res.* 2011. Vol. 17, N 24. P. 7645–7653.
117. Szabo Z., Mena E., Rowe S.P. // *Mol. Imaging Biol.* 2015. Vol. 17. P. 565–574.
118. Bouvet V., Wuest M., Jans H-S., Janzen N., Genady A.R., Valliant J.F., Francois Benard F., Wuest F. // *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging Res.* 2016. Vol. 6. P. 40.
119. Dietlein M., Kobe C., Kuhnert G., Stockter S., Fischer T., Schomäcker K., Schmidt M., Dietlein F., Zlatopolskiy B.D., Krapf P., Richarz R., Stephan Neubauer S., Drzezga A., Neumaier B. // *Mol. Imaging Biol.* 2015. Vol. 17. P. 575–584.
120. Rousseau E., Wilson D., Lacroix-Poisson F., Krauze A., Chi K., Gleave M., McKenzie M., Tyldesley S., Goldenberg S.L., Bénard F. // *J. Nucl. Med.* 2019. Vol. 60, N 11. P. 1587–1593.
121. Zlatopolskiy B.D., Endepols H., Krapf P., Guliyev M., Urusova E.A., Richarz R., Hohberg M., Dietlein M., Drzezga A., Neumaier B. // *J. Nucl. Med.* 2019. Vol. 60, N 6. P. 817–823.
122. Dietlein F., Hohberg M., Kobe C., Zlatopolskiy B.D., Krapf P., Endepols H., Täger P., Hammes J., Heidenreich A., Neumaier B., Drzezga A., Dietlein M. // *J. Nucl. Med.* 2020. Vol. 61, N 2. P. 202–209.
123. Giesel F.L., Cardinale J., Schäfer M., Neels O., Benešová M., Mier W., Haberkorn U., Kopka K., Kratochwil C. // *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging.* 2016. Vol. 43, N 10. P. 1929–1930.
124. Cardinale J., Martin R., Remde Y., Schäfer M., Hienzsch A., Hübner S., Zerges A.M., Marx H., Hesse R., Weber K., Smits R., Hoepfing A., Müller M., Neels O.C., Kopka K. // *Pharmaceuticals (Basel).* 2017. Vol. 10, N 4. P. 77.
125. Di Iorio V., Boschi S., Sarnelli A., Cuni C., Bianchini D., Monti M., Gorgoni G., Paganelli G., Matteucci F., Masini C. // *Pharmaceuticals (Basel).* 2021. Vol. 14, N 7. P. 599.
126. Giesel F.L., Knorr K., Spohn F., Will L., Maurer T., Flechsig P., Neels O., Schiller K., Amaral H., Weber W.A., Haberkorn U., Schwaiger M., Kratochwil C., Choyke P., Kramer V., Kopka K., Eiber M. // *J. Nucl. Med.* 2019. Vol. 60, N 3. P. 362–368.
127. Wurzer A., Di Carlo D., Schmidt A., Beck R., Eiber M., Schwaiger M., Wester H.-J. // *J. Nucl. Med.* 2020. Vol. 61. P. 735–742.
128. Wurzer A., Di Carlo D., Herz M., Richter A., Robu S., Schirrmacher R., Mascarini A., Weber W., Eiber M., Schwaiger M., Wester H.J. // *EJNMMI Radiopharm. Chem.* 2021. Vol. 6, N 1. P. 4.
129. Oh S.W., Wurzer A., Teoh E.J., Oh S., Langbein T., Krönke M., Herz M., Kropf S., Wester H.J., Weber W.A., Eiber M. // *J. Nucl. Med.* 2020. Vol. 61, N 5. P. 702–709.
130. Malik N., Baur B., Winter G., Reske S.N., Beer A.J., Solbach C. // *Mol Imaging Biol.* 2015. Vol. 17, N 6. P. 777–785.
131. Antuganov D.O., Nadporojskii M.A., Kondratenko Yu.A. // *Mendeleev Commun.* 2022. Vol. 32. P. 408–415.
132. Maisto C., Aurilio M., Morisco A., de Marino R., Buonanno Recchimuzzo M.J., Carideo L., D'Ambrosio L., Di Gennaro F., Esposito A., Gaballo P. et al. // *Molecules.* 2022. Vol. 27, N 12. P. 3862.
133. Loktev A., Lindner T., Mier W., Debus J., Altmann A., Jäger D., Giesel F., Kratochwil C., Barthe P., Roumestand C., Haberkorn U. // *J. Nucl. Med.* 2018. Vol. 59. P. 1423–1429.
134. Zhao L., Chen J., Pang Y., Fu K., Shang Q., Wu H., Sun L., Lin Q., Chen H. // *Theranostics.* 2022. Vol. 12, N 4. P. 1557–1569.

135. *Giesel F.L., Kratochwil C., Lindner T., Marschalek M.M., Loktev A., Lehnert W., Debus J., Jäger D., Flechsig P., Altmann A., Mier W., Haberkorn U.* // *J. Nucl. Med.* 2019. Vol. 60, N 3. P. 386–392.
136. *Kratochwil C., Flechsig P., Lindner T., Abderrahim L., Altmann A., Mier W., Adeberg S., Rathke H., Röhrich M., Winter H., Plinkert P.K., Marme F., Lang M., Kauczor H.U., Jäger D., Debus J., Haberkorn U., Giesel F.L.* // *J. Nucl. Med.* 2019. Vol. 60, N 6. P. 801–805.
137. *Hicks R.J., Roselt P.J., Kallur K.G., Tothill R.W., Mileskin L.* // *J. Nucl. Med.* 2021. Vol. 62, N 3. P. 296–302.
138. *Nader M., Valla D.F., Vriamont C., Masset J., Pacelli A., Herrmann K., Zarrad F.* // *Nucl. Med. Biol.* 2022. Vol. 110–111. P. 37–44.
139. *Giesel F.L., Adeberg S., Syed M., Lindner T., Jiménez-Franco L.D., Mavriopoulou E., Staudinger F., Tonndorf-Martini E., Regnery S., Rieken S. et al.* // *J. Nucl. Med.* 2021. Vol. 62, N 2. P. 201–207.
140. *Naka S., Watabe T., Lindner T., Cardinale J., Kurimoto K., Moore M., Tatsumi M., Mori Y., Shimosegawa E., Valla F. Jr., Kato H., Giesel F.L.* // *EJNMMI Radiopharm. Chem.* 2021. Vol. 6, N 1. P. 28.
141. *Lindner T., Altmann A., Giesel F., Kratochwil C., Kleist C., Krämer S., Mier W., Cardinale J., Kauczor H.U., Jäger D., Debus J., Haberkorn U.* // *EJNMMI Radiopharm. Chem.* 2021. Vol. 6, N 1. P. 26.

# ВОЛОКСИДАЦИЯ СМЕШАННОГО НИТРИДНОГО УРАН-ПЛУТОНИЕВОВОГО ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

© 2023 г. В. Н. Момотов<sup>а, \*</sup>, А. О. Макаров<sup>а</sup>, А. Ю. Волков<sup>а</sup>,  
П. В. Лакеев<sup>а</sup>, Д. Е. Тихонова<sup>а</sup>, К. Н. Двоеглазов<sup>б, \*\*</sup>

<sup>а</sup> Научно-исследовательский институт атомных реакторов,  
433510, Димитровград Ульяновской обл., Западное шоссе, д. 9

<sup>б</sup>АО «Прорыв», 107140, Москва, ул. Малая Красносельская, д. 2/8

e-mail: \* momotov@niiar.ru, \*\* dkn@proryv2020.ru

Поступила в редакцию 26.12.2022, после доработки 26.01.2023, принята к публикации 27.01.2023

Проведена оценка эффективности волоксации смешанного нитридного уран-плутониевого отработавшего ядерного топлива (СНУП ОЯТ) для отделения топливной композиции от оболочек твэлов и удаления <sup>3</sup>H и <sup>14</sup>C. Показано, что полнота отделения ОЯТ от оболочек твэлов в оптимальных условиях находится на уровне 98–99%. Остаточное содержание трития в волоксированном топливе не превышает 0.2% от его содержания в исходном образце ОЯТ, радиоуглерод удаляется на 98%.

**Ключевые слова:** волоксация ОЯТ, смешанное нитридное уран-плутониевое топливо, продукты деления, радиохимический анализ, тритий, радиоуглерод.

**DOI:** 10.31857/S0033831123020041, **EDN:** XDJFOW

## ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных вариантов переработки СНУП ОЯТ реактора БРЕСТ-ОД-300 на модуле переработки опытно-демонстрационного энергетического комплекса (МП ОДЭК) является комбинированная технологическая схема, включающая на первой стадии пирохимическую переработку для удаления основных продуктов деления и снижения удельной активности ОЯТ, на второй стадии предусмотрена гидрометаллургическая переработка ОЯТ [1–4].

В качестве одной из головных операций переработки СНУП ОЯТ на МП ОДЭК рассматривается объемное окисление (волоксация) отработавшего ядерного топлива [5, 6]. Операция предназначена для отделения топливной композиции от оболочек твэлов и удаления из топлива части летучих продуктов деления.

В результате окисления нитридов урана и плутония происходит перестройка кристаллической решетки основных компонентов ОЯТ, что приводит

к рассыпанию топливных таблеток и отделению топливной композиции от оболочек твэлов. Дополнительно волоксация позволит отделить от топливной композиции тритий и радиоуглерод для их локализации на начальной стадии переработки ОЯТ [7–9].

Процесс отделения топлива от оболочки в результате окисления топливной композиции известен и апробирован на модельных системах и на реальных образцах оксидного ОЯТ [7, 10–18]. Получены данные по закономерностям окисления и растворения волоксированного модельного СНУП топлива [9, 19].

Целью данной работы является оценка эффективности волоксации СНУП ОЯТ для отделения топливной композиции от оболочек и удаления летучих продуктов деления.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили со СНУП топливом, отработавшим в реакторе БН-600 в составе комби-

**Таблица 1.** Характеристики сформированных партий фрагментов твэлов

№ эксперимента	Образец СНУП ОЯТ	Величина выгорания, % т.а.	Наружный диаметр и толщина стенки оболочки, мм	Длина фрагментов твэлов, мм	Масса, фрагментов твэлов, г
1	КЭТВС-1	5.45 [20]	6.9×0.4 [21]	15–38	66.2
2					27.0
3					45.1
4				5–20	59.0
5					55.7
6					57.6
7	КЭТВС-7	6.84 [20]	6.9×0.4 [22]	10–20	180.3
8	ЭТВС-10	6.0 [23]	9.3×0.5 [22]		135.9

нированных экспериментальных ТВС (КЭТВС-1, 7) и экспериментальной тепловыделяющей сборки ЭТВС-10.

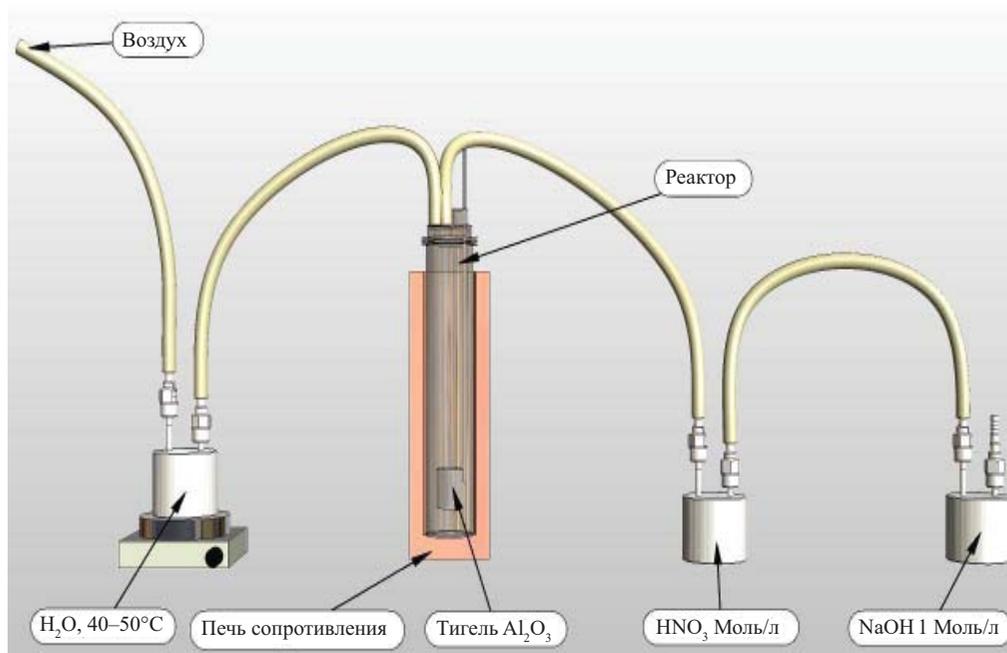
Для проведения экспериментальных исследований твэлы фрагментировали механическим способом, из полученных фрагментов сформированы 8 партий, каждую из которых взвешивали. При резке фрагментов твэлов локального возгорания СНУП ОЯТ или искрообразования не зафиксировано.

Основные характеристики отработавшего топлива и сформированных партий фрагментов твэлов представлены в табл. 1.

Волокxidацию подготовленных партий ОЯТ проводили с применением экспериментального аппарата, схема которого представлена на рис. 1.

В основе аппарата печь сопротивления с диапазоном рабочих температур до 900°C. В печи размещен реактор из жаропрочной нержавеющей стали, снабженный входным и выходным патрубками для подачи газов и отвода летучих продуктов деления (ЛПД). Для обеспечения окисления ОЯТ в токе влажного воздуха входной патрубков реактора соединен с емкостью из нержавеющей стали, заполненной дистиллированной водой, нагретой до температуры 40–50°C. Подаваемый в зону окисления ОЯТ воздух вначале проходит через слой подогретой воды, затем поступает в зону окисления ОЯТ.

Для контроля температуры процесса в корпусе реактора размещена термопара хромель–алюмель. Внутри корпуса реактора на подвесе находится ке-

**Рис. 1.** Экспериментальный аппарат волокxidации СНУП ОЯТ

**Таблица 2.** Экспериментальные условия проведения волоксации

№ эксперимента (см. табл. 1)	$T$ , °С	Расход воздуха, мл/мин	Время выдержки в изотермическом режиме, ч
1	350	150	4
2	350	150	8
3	350	300	8
4	450	300	8
5	450	150	8
6	550	150	8
7	450	150	8
8	450	150	8

рамический тигель из оксида алюминия для размещения фрагментов твэлов. В нижней трети керамического тигля расположена сетка из жаропрочной нержавеющей стали с размером ячейки 1 мм, предназначенная для отделения волокцированного ОЯТ от оболочек твэла.

В корпусе реактора расположена газоотводящая трубка, соединенная с входным патрубком аппарата волоксации. Нижний конец газоподводящей трубки расположен ниже уровня тигля. Подаваемый в реактор воздух вначале поступает в нижнюю часть реактора, а затем поднимается вверх. Такое решение позволяет избежать застойных зон в области протекания реакции и повысить эффективность окисления ОЯТ.

Сверху реактор герметично закрыт крышкой из нержавеющей жаропрочной стали. Выходной патрубком аппарата волоксации соединен с барботерами для улавливания ЛПД.

Волоксацию СНУП ОЯТ проводили в соответствии со следующим алгоритмом. Предварительно взвешенную партию фрагментов твэлов со СНУП ОЯТ в керамическом тигле помещали в реакционную камеру аппарата волоксации. Герметично соединяли все детали экспериментальной установки. Нагрев аппарата волоксации осуществляли со скоростью 10°С/мин при непрерывной подаче аргона со скоростью 150 мл/мин. После выхода на заданный температурный режим отключали подачу инертного газа и с заданной скоростью подавали воздух. Выдерживали изотермический режим в течение заданного промежутка времени, после чего отключали нагрев, прекращали подачу воздуха и подавали во внутренний объем аппарата волоксации

аргон со скоростью 150 мл/мин в течение 1 ч. После этого отсоединяли барботеры с растворами азотной кислоты и гидроксида натрия, выключали продувку аргоном и охлаждали аппарат волоксации при температуре окружающей среды. Основные экспериментальные условия проведения волоксации представлены в табл. 2.

После завершения процесса проводили взвешивание порошка волокцированного ОЯТ и фрагментов твэлов. Порошки окисленного топлива, отработавшего в составе КЭТВС-1, фракционировали при встряхивании на контрольных лабораторных ситах из нержавеющей стали с плетеной проволоочной сеткой с размером ячеек 400, 200, 100 и 50 мкм. Массу фракции определяли по разнице масс лабораторных сит до и после фракционирования. Взвешивание проводили на лабораторных весах с точностью  $\pm 0.1$  г.

Навеску усредненного порошка волокцированного ОЯТ передавали для проведения радиохимического анализа. Полученные данные сравнивали с содержанием ЛПД в образце СНУП ОЯТ до волоксации. Исходное содержание ЛПД в СНУП ОЯТ определяли по результатам разрушающего радиохимического анализа топлива, отработавшего в составе КЭТВС-1 и КЭТВС-7. Процедура проведения и результаты разрушающего радиохимического анализа подробно описаны в работах [20, 24–26].

Полноту отделения ОЯТ от оболочек определяли расчетным и экспериментальными методами. Если после завершения волоксации во фрагментах твэлов наблюдали остатки ОЯТ по отсутствию просвета в твэльных трубках, степень отделения то-

**Таблица 3.** Полнота отделения СНУП топлива, отработавшего в составе КЭТВС-1, от оболочек твэла в зависимости от экспериментальных условий

№ эксперимента (см. табл. 1, 2)	Остаточная масса ОЯТ на оболочках ( $m_4$ ), г	Масса отделенного порошка ОЯТ ( $m_3$ ), г	Полнота отделения ОЯТ, %
1	34.4	22.8	39.9
2	9.7	13.6	58.4
3	9.1	30.1	76.8
4	0.7	50.2	98.6
5	0.5	47.8	99.0
6	0.5	49.3	99.0

плива от оболочки оценивали расчетным методом, определяя следующие величины:

– массу фрагментов твэлов с остатками ОЯТ после завершения волоксидации, г ( $m_1$ );

– линейную массу необлученной твэльной трубки, изготовленной из сплава ЧС 68-ИД, того же, что и в твэлах со СНУП топливом, отработавших в составе КЭТВС-1 и КЭТВС-7, г/мм ( $m_2$ );

– длину фрагментов твэлов, взятых для проведения исследований, мм ( $L$ );

– массу отделенного порошка ОЯТ, г ( $m_3$ ).

Массу ОЯТ, оставшуюся на оболочках фрагментов твэлов ( $m_4$ ), рассчитывали в соответствии с выражением (1):

$$m_4 = m_1 - m_2 L. \quad (1)$$

Полноту отделения ОЯТ от оболочки рассчитывали как массовую долю отделенного порошка ОЯТ в соответствии с выражением (2):

$$\omega = \frac{m_3}{m_3 + m_4} \times 100. \quad (2)$$

Применение расчетного метода связано с рядом допущений по изменению линейной массы твэльной трубки в процессе облучения и окисления СНУП ОЯТ. Полученные расчетным методом значения следует рассматривать как оценку.

В том случае, когда фрагменты твэлов визуально не содержали остатков ОЯТ, определение ядерных материалов проводили экспериментальным методом. Фрагменты твэлов подвергали двухстадийной отмывке: на первой стадии в азотной кислоте с концентрацией 10 моль·л<sup>-1</sup>, на второй – в растворе 10 моль·л<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>, содержащем 0.02 моль·л<sup>-1</sup> NaF.

Температура растворителя составляла 95 ± 5°C, время растворения – 6 ч на каждой стадии процесса.

Для подтверждения полноты перевода в раствор волоксидационного топлива после завершения двухстадийного растворения проводили контрольную отмывку оболочек в растворе азотной кислоты с концентрацией 10 моль·л<sup>-1</sup>, содержащем 0.1 моль·л<sup>-1</sup> HF, при температуре 95 ± 5°C в течение 6 ч.

Растворы, полученные на каждой стадии растворения, анализировали на содержание ядерных материалов и продуктов деления. Количество ОЯТ, обнаруженное в растворах после завершения растворения, приравнивали к количеству топлива, не отделенного в результате волоксидации.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследований проведена серия из шести экспериментов для установления оптимальных условий проведения волоксидации СНУП ОЯТ. Данные по эффективности отделения топливной композиции от оболочек твэлов в зависимости от экспериментальных условий представлены в табл. 3.

Масса ОЯТ на оболочках твэлов в экспериментах 1–3 оценена расчетным методом, в экспериментах 4–6 – определена экспериментальным методом.

Видно, что полнота отделения топливной композиции от оболочек твэла увеличивается с ростом температуры процесса до 450°C. При дальнейшем увеличении температуры доля отделенного порошка ОЯТ остается практически неизменной. В экспериментах 3 и 4 при увеличении температуры с 350 до 450°C полнота отделения ОЯТ от оболочек

**Таблица 4.** Фракционный состав окисленного СНУП ОЯТ

№ эксперимента (см. табл. 1, 2)	Фракционный состав, мас%				
	<50 мкм	+50 мкм	+100 мкм	+200 мкм	+400 мкм
1	18.6	30.0	34.0	13.9	3.5
2	24.6	30.7	27.5	7.7	9.5
3	13.1	28.7	29.3	20.7	8.2
4	21.4	55.2	7.6	6.8	9.0
6	18.5	23.3	40.1	15.6	2.5

**Таблица 5.** Содержание  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{106}\text{Ru}$  в образцах волоксидированного СНУП ОЯТ

Нуклид	Входной анализ, Бк/г	№ эксперимента (см. табл. 1, 2)					
		1	2	3	4	5	6
		Доля от найденного при входном анализе, %					
$^3\text{H}$	$(2.6 \pm 0.4) \times 10^6$	0.9	0.5	<0.2	<0.2	<0.20	<0.20
$^{14}\text{C}$	$(1.2 \pm 0.3) \times 10^7$	5.7	4.0	2.4	2.0	2.0	2.0
$^{106}\text{Ru}$	$(4.0 \pm 0.4) \times 10^9$	95.2	95.3	94.7	84.2	85.9	76.3

возросла с 76.8 до 98.6%. В экспериментах 5 и 6 с повышением температуры с 450 до 550°C эффективность отделения ОЯТ от оболочки остается неизменной.

Низкая полнота отделения при температуре 350°C подтверждает наблюдения, сделанные в работе [9], где было обнаружено, что нитрид урана начинает интенсивно окисляться при температуре выше 300°C.

Повышение скорости продувки воздуха через объем аппарата также приводит к росту доли отделенного от оболочек ОЯТ только в определенном диапазоне температур. В экспериментах 2 и 3, проведенных при температуре 350°C, с увеличением скорости подачи воздуха в реакционное пространство полнота отделения ОЯТ от оболочек увеличилась с 58.4 до 76.8%. В экспериментах 4 и 5, проведенных при температуре 450°C, двукратное изменение скорости подачи воздуха в объем аппарата волоксидации практически не сказывается на доле отделенного порошка ОЯТ. Наблюдаемые закономерности процесса окисления СНУП ОЯТ, вероятно, обусловлены изменением лимитирующей стадии гетерогенной реакции из кинетической области в интервале температур 350–450°C к диффузионной при температурах 450–550°C. Отсутствие значимого влияния скорости подачи воздуха в зону окисления СНУП ОЯТ свидетельствует о внутридиффузионном лимитировании процесса. Вместе с тем, полученные в работе экспериментальные ре-

зультаты недостаточны для однозначного формулирования кинетических закономерностей волоксидации СНУП ОЯТ.

Установленные экспериментальные факты согласуются с данными работы [27], авторами которой показано, что скорость окисления брикетов моноксидного уран-плутониевого топлива возрастает с ростом температуры и достигает максимального значения, равного 160 мг/мин, при температуре 400°C.

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что оптимальными для отделения СНУП ОЯТ от оболочек твэла являются условия экспериментов 4–6, в которых полнота отделения топлива находится на уровне 99%.

Результаты определения фракционного состава волоксидированного СНУП ОЯТ представлены в табл. 4.

Во всех исследованных режимах окисления более 40% частиц имеют размер, не превышающий 100 мкм, а доля частиц с размером более 400 мкм не превышает 10%. Установлено, что в изученном диапазоне экспериментальных условий фракционный состав окисленного ОЯТ не зависит от температуры и скорости подачи воздуха в зону окисления.

Представленные результаты являются косвенным доказательством отсутствия значимого спекания топлива в процессе волоксидации. Возможность локального спекания топливной композиции

**Таблица 6.** Полнота отделения СНУП ОЯТ от оболочек твэла

№ эксперимента (см. табл. 1, 2)	Масса ОЯТ на оболочках ( $m_4$ ), г	Масса отделенного порошка ОЯТ ( $m_3$ ), г	Полнота отделения ОЯТ, %
7	3.2	141.4	97.8
8	1.1	112.5	99.0

в процессе волоксации установлена авторами работы [14] при изучении закономерностей окисления уранового оксидного топлива. В частности, показано, что с понижением температуры волоксации ниже 480°C степень измельчения топливной композиции возрастает. В изученном нами диапазоне температур волоксации СНУП ОЯТ указанной закономерности не выявлено.

Данные по остаточному содержанию некоторых летучих компонентов ОЯТ в образцах волоксидированного топлива представлены в табл. 5.

Данные, представленные в табл. 5, свидетельствуют о том, что во всем исследованном диапазоне экспериментальных условий наблюдается высокая эффективность удаления из топливной композиции  $^3\text{H}$ . В экспериментах 3–6 содержание трития в волоксидированном образце ОЯТ ниже пределов обнаружения применяемой методики анализа и составляет менее 0.2% от его содержания в образце ОЯТ до волоксации. Аналогичный показатель для  $^{14}\text{C}$  при проведении волоксации в диапазоне температур 450–550°C составляет 2%. Количество рутения в образцах волоксидированного ОЯТ уменьшается с ростом температуры процесса волоксации. Данный экспериментальный факт, вероятно, обусловлен летучестью оксида рутения(VIII). Подчеркнем, что в экспериментах 1–3 после завершения волоксации удельную активность  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$  и  $^{106}\text{Ru}$  определяли только в отделенном порошке СНУП ОЯТ. Содержание  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$  и  $^{106}\text{Ru}$  в топливе, оставшемся после волоксации на оболочках твэла, не оценивали. Поэтому удельная активность перечисленных радионуклидов в неотделенной части топливной композиции может превышать полученные значения.

Представленные данные по полноте удаления трития согласуются с результатами, полученными при волоксации уранового и уран-плутониевого оксидного топлива, опубликованными в работах [28–31]. Авторы отмечают, что при проведении волоксации в диапазоне температур 420–500°C

в течение 6–8 ч степень извлечения трития из топливной композиции составляет от 99.4 до 99.9%. Большинство авторов отмечают, что при температуре процесса, превышающей 650–700°C, выход газообразных продуктов деления снижается из-за спекания топливной композиции.

На основании данных по отделению топливной композиции от оболочек и удаления летучих продуктов оптимальными для проведения волоксации СНУП ОЯТ являются условия эксперимента 5, обеспечивающие эффективность процесса при минимально необходимых температуре и скорости подачи воздуха.

На втором этапе исследований проведены эксперименты с укрупненными партиями СНУП ОЯТ, отработавшего в составе КЭТВС-7 и ЭТВС-10, для проверки эффективности волоксации в выбранных оптимальных условиях. Волоксацию проводили в условиях эксперимента 5. Результаты полноты отделения топливной композиции от оболочек твэла представлены в табл. 6. Данные по эффективности удаления из ОЯТ  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{106}\text{Ru}$  приведены в табл. 7.

Представленные результаты в целом согласуются с данными, полученными в серии экспериментов по установлению оптимальных условий волоксации СНУП ОЯТ.

Меньшая доля отделенного ОЯТ в эксперименте 7, вероятно, обусловлена меньшим диаметром твэлов КЭТВС-7 в сравнении с твэлами ЭТВС-10 и большей величиной выгорания ОЯТ, облученного в **Таблица 7.** Содержание  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{106}\text{Ru}$  в образцах волоксидированного ОЯТ, отработавшего в составе КЭТВС-7, эксперимент 7

Нуклид	Входной анализ, Бк/г ОЯТ	Содержание в ОЯТ после волоксации, % от найденного при входном анализе
$^3\text{H}$	$(1.8 \pm 0.3) \times 10^6$	<0.20
$^{14}\text{C}$	$(1.5 \pm 0.3) \times 10^7$	1.8
$^{106}\text{Ru}$	$(6.1 \pm 0.6) \times 10^9$	80.4

составе КЭТВС-7. Полученные в рамках настоящей работы данные по полноте отделения топливной композиции от оболочек твэлов расходятся с результатами экспериментов, полученными ранее при волоксации СНУП ОЯТ, в которых установлено, что остаточное содержания ядерных материалов на оболочке твэла после завершения волоксации не превышает 0.1% [32]. Данное расхождение, вероятно, обусловлено снижением эффективности гетерогенной реакции окисления за счет увеличения массы окисляемого ОЯТ, что приводит к увеличению толщины слоя фрагментов твэлов в тигле аппарата волоксации и ухудшению подвода воздуха к ОЯТ. Для устранения влияния данного фактора в аппаратах волоксации необходимо предусмотреть возможность перемешивания подготовленных фрагментов твэлов в процессе их окисления.

Остаточное содержание трития в волоксанном СНУП ОЯТ составляет менее 0.2% от его исходного содержания в топливной композиции. Доля удаленного в результате волоксации  $^{14}\text{C}$  превышает 98%, а остаточное содержание  $^{106}\text{Ru}$  в ОЯТ составляет 80.4%.

Таким образом, эксперименты с укрупненными партиями СНУП ОЯТ подтвердили эффективность волоксации в выбранных оптимальных условиях для отделения ОЯТ от оболочек твэла и удаления трития и радиоуглерода.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оптимальными условиями проведения волоксации СНУП ОЯТ являются температура 450°C и скорость подачи воздуха, равная 150 мл/мин. Полнота отделения топливной композиции от оболочек твэла при проведении волоксации СНУП ОЯТ в оптимальных условиях составляет 98–99%. Оставшиеся после волоксации оболочки твэлов содержат на своей поверхности значимое количество ОЯТ. Для уменьшения потери ядерных материалов и вовлечения их в топливный цикл требуется включение в технологическую цепочку переработки СНУП ОЯТ процедуры отмычки оболочек.

Волоксация СНУП ОЯТ позволяет более чем на 99.8% удалить из топливной композиции тритий, снизить остаточное содержание  $^{14}\text{C}$  в ОЯТ до 2% от его исходного количества и предотвратить

распространение данных радионуклидов по всему водно-экстракционному каскаду при переработке ОЯТ.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шадрин А.Ю., Кащеев В.А., Двоеглазов К.Н., Масленников А.Г., Мочалов Ю.С., Жеребцов А.А., Жданова О.В., Волк В.И., Устинов О.А., Дмитриев С.А. // *Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы*. 2016. № 4. С. 48–60.
2. Шадрин А.Ю., Двоеглазов К.Н., Масленников А.Г., Кащеев В.А., Третьякова С.Г., Шмидт О.В., Виданов В.Л., Устинов О.А., Волк В.И., Веселов С.Н., Ишунин В.С. // *Радиохимия*. 2016. Т. 58. № 3. С. 234–241.
3. Волк В.И., Шадрин А.Ю., Веселов С.Н., Двоеглазов К.Н., Жеребцов А.А., Шмидт О.В., Кузнецов А.Ю., Полуэктов П.П. // *Вестн. Рос. акад. естеств. наук*. 2012. Т. 12, № 4. С. 60–67.
4. Мясоедов Б.Ф., Калмыков С.Н., Шадрин А.Ю. // *Вестн. РАН*. 2021. Т. 9, № 5. С. 459–469.
5. Двоеглазов К.Н., Мочалов Ю.С., Суханов Л.П., Шадрин А.Ю., Герасименко М.Н., Зенченко Е.В., Маковский К.В., Селявский В.Ю., Смолкин П.А., Терентьев Н.Г., Терентьев С.Г., Ушаков О.С., Шляжско Д.С., Кащеев В.А., Зайков Ю.П. // *Сб. докл. отраслевой научно-технической конф. «Замыкание топливного цикла ядерной энергетики на базе реакторов на быстрых нейтронах»*. Сочи, 28–29 декабря 2021 г. С. 254–259.
6. Жеребцов А.А., Мочалов Ю.С., Шадрин А.Ю. // *Сб. докл. отраслевой научно-технической конф. «Замыкание топливного цикла ядерной энергетики на базе реакторов на быстрых нейтронах»*. Сочи, 28–29 декабря 2021 г. С. 274–277.
7. Меркулов И.А., Тихомиров Д.В., Жабин А.Ю., Апальков Г.А., Смирнов С.И., Аксютин П.В., Дьяченко А.С., Мальшева В.А. Патент RU 2619583. Заявл. 01.09.2016. Оpubл. 17.05.2017.
8. Кудрявцев Е.Г., Гаврилов П.М., Ревенко Ю.А., Меркулов И.А., Бондин В.В., Волк В.И., Бычков С.И., Алексеев В.Н. Патент RU 2459299. Заявл. 20.04.2011. Оpubл. 20.08.2012.

9. Двоеглазов К.Н., Шадрин А.Ю., Шудегова О.В., Павлюкевич Е.Ю., Богданов А.И., Зверев Д.В. // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. 2016. № 4. С. 81–90.
10. Волк В.И., Двоеглазов К.Н., Бычков С.И., Алексеенко С.Н., Панов О.Ю., Лобачев Е.А. // Седьмая Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2012»: Тез. докл. Дмитровград, 15–19 октября 2012 г. С. 116.
11. Сеелев И.Н., Мацеля В.И., Васильев А.В., Курский И.А. // IX Рос. конф. с междунар. участием «Радиохимия-2018». СПб., 2018. С. 328.
12. Westphal V.R., Bateman K.J., Morgan C.D., Berg J.F., Crane P.J., Cummings D.G., Giglio J.J., Huntley M.W., Lind R.P., Sell D.A. // Nucl. Technol. 2008. Vol. 162, N 2. P. 153–157.
13. Breet N.H., Fox A.C. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. Vol. 28. P. 1191–1203.
14. Безносюк В.И., Галкин Б.Я., Колядин А.Б. Криницын А.П., Любцер Р.И., Федоров Ю.С. // Радиохимия. 2007. Т. 49, №4. С. 334–338.
15. Поляков А.С., Захаркин Б.С., Смелов В.С., Волк В.И., Мухин И.В., Сафутин В.Д. Завадский М.И., Серов А.В., Бычков А.В., Зильберман Б.Я. // Атом. энергия. 2000. Т. 89. Вып. 4. С. 284–293.
16. Агеенков А.Т., Валув Е.М. // Атом. энергия. 1976. Т. 41, Вып. 2. С. 140–142.
17. Агеенков А.Т., Бибиков С.Е., Валув Е.М., Новоселов Г.П., Савельев В.Ф. // Атом. энергия. 1973. Т. 35, Вып. 5. С. 323–325.
18. Thomas L.E., Einziger R.E., Buchanan H.C. // J. Nucl. Mater. 1993. Vol. 201. P. 310–319.
19. Двоеглазов К.Н., Филимонова Е.Д., Медведев М.Н. // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. 2021. № 1. С. 58–67.
20. Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю., Курприянов В.Н., Хамдеев М.И., Тихонова Д.Е., Шадрин А.Ю., Хомяков Ю.С. // Радиохимия. 2022. Т. 64, № 1. С. 53–59.
21. Звир Е.А., Крюков Ф.Н., Никитин О.Н., Кузьмин С.В., Мальцева Е.Б., Гильмутдинов И.Ф., Беляева А.В. // Научный годовой отчет АО «ГНЦ НИИАР». Дмитровград, 2019. С. 110–112.
22. Звир Е.А., Крюков Ф.Н., Гринь П.И., Никитин О.Н., Кузьмин С.В., Мальцева Е.Б., Гильмутдинов И.Ф., Федосеева А.Е., Бутылин А.С. // Научный годовой отчет АО «ГНЦ НИИАР». Дмитровград, 2018. С. 91–93.
23. Гринь П.И., Никитин О.Н., Беляева А.В. // Научный годовой отчет АО «ГНЦ НИИАР». Дмитровград, 2016. С. 102–105.
24. Ерин Е.А., Момотов В.Н., Волков А.Ю., Хамдеев М.И., Курприянов В.Н., Шадрин А.Ю., Двоеглазов К.Н. // Радиохимия. 2017. Т. 59. № 4. С. 325–330.
25. Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю., Тихонова Д.Е., Курприянов А.С., Шадрин А.Ю. // Радиохимия. 2021. Т. 63, № 3. С. 276–280.
26. Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю., Тихонова Д.Е., Курприянов А.С. // Радиохимия. 2021. Т. 63, № 1. С. 69–74.
27. Новоселов Г.П., Кучников В.В., Баронов В.А., Серебряков В.П., Степеннова Н.М. // Атом. энергия. 1982. Т. 53, Вып. 2. С. 77–80.
28. Землянухин В.И., Ильенок Е.И., Кондратьев А.Н. Радиохимическая переработка ядерного топлива АЭС. М.: Энергоатомиздат, 1989. 280 с.
29. Goode J.H., Stacy R.G. Head-end reprocessing studies with HB Robinson-2 fuel: ORNL/TM-6037. 1978. 89 p.
30. Goode J.H., Stacy R.G., Vaughen V.C.A. Head-end reprocessing studies of HB Robinson 2 fuel: II. Parametric voloxidation studies: ORNL/TM-6888. 1980. 63 p.
31. Cadieux J.R., Stone J.A. Voloxidation and dissolution of irradiated plutonium recycle fuels: DP-MS-80-10. CONF - 800943-12. 1980. 15 p.
32. Двоеглазов К.Н., Шадрин А.Ю., Медведев М.Н., Лакеев П.В., Зверев Д.В., Макаров А.О., Шудегова О.В., Павлюкевич Е.Ю., Дмитриева О.С. // IX Рос. конф. с междунар. участием «Радиохимия-2018»: Тез. докл. СПб., 17–21 сентября 2018 г. С. 274.

# МЕТОД ТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ТРИТИЯ. ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ, СОВРЕМЕННЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ И ДАЛЬНЕЙШИЕ ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

© 2023 г. Г. А. Бадун\*, М. Г. Чернышева

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

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

Поступила в редакцию 09.01.2023, после доработки 29.01.2023, принята к публикации 30.01.2023

В статье рассматривается метод термической активации трития, в котором атомарную форму трития получают диссоциацией молекул на нагретой электрическим током вольфрамовой проволоке. Проведен анализ развития представлений о процессах, происходящих в системе, и способов оптимизации условий получения меченых соединений с требуемыми величинами удельной радиоактивности, внутримолекулярного распределения и минимизацией побочных продуктов. Такой подход позволяет вводить тритий не только в индивидуальные соединения, но и в сложные смеси молекул с равномерным распределением метки по компонентам. С другой стороны, проведение реакции с супрамолекулярными комплексами в условиях избирательного введения трития в стерически доступные фрагменты позволяет получить информацию о структурной организации объектов. Рассматривается концепция тритиевого зонда как системного подхода, который включает получение меченных тритием соединений, исследование с их помощью условий образования межмолекулярных комплексов и определение их состава, а также определение их структурных параметров с помощью обработки атомами трития и анализа распределения трития по компонентам. Применение метода термической активации трития совместно с компьютерным моделированием и современными инструментальными методами исследования позволяет получать уникальную информацию о составе и строении сложных многокомпонентных систем.

**Ключевые слова:** тритий, меченые соединения, метод термической активации трития, тритиевый зонд.

**DOI:** 10.31857/S0033831123020053, **EDN:** XFPZEA

В основе метода термической активации трития лежит явление, открытое И. Ленгмюром, – атомизация водорода на вольфрамовой проволоке, выполняющей роль катализатора [1]. При температурах вольфрамовой проволоки 1500–2500 К происходит диссоциация молекул водорода на атомы. И. Ленгмюр рассмотрел как процессы атомизации водорода на вольфраме, так и адсорбцию атомов водорода на стекле, что явилось толчком к исследованию поверхностных явлений. Это было отмечено в его Нобелевской лекции [2].

Атомизация водорода на вольфраме имеет много применений, том числе в синтезе алмазов методом CVD [3, 4], для выращивания кремниевых и гер-

маниевых пленок и удалении с их поверхности примесей (in situ etching by atomic hydrogen) [5, 6]. Для описания взаимодействия атомарного водорода с поверхностью используется так называемый, механизм «горячего предшественника» (hot-precursor mechanism of adsorption): атом водорода при первом столкновении переводит водород, изначально связанный с поверхностью, в возбужденное колебательное состояние выше потенциального барьера диффузии связанного водорода [7, 8]. Рассматривается применение in situ атомарного водорода для очистки многослойных материалов Mo/Si от углеродных загрязнений в линиях пучка синхротронного излучения и машинах для лито-

графии в экстремальном ультрафиолетовом диапазоне [9, 10].

Использование вместо водорода (протия) его изотопов – дейтерия и трития – позволяет применить это явление для получения меченых веществ. В 1976 г. была опубликована первая работа по введению трития в пептидный антибиотик А-128 и гуанозинмонофосфат с помощью метода термической активации [11]. Была достигнута удельная радиоактивность 10–20 Ки/ммоль при температуре нити 2000 К и времени экспозиции 2–5 мин. Предполагалось, что увеличение удельной радиоактивности возможно при больших временах облучения [11]. Для многих веществ такой подход был оправдан, и были получены удовлетворительные результаты по величине общей и удельной радиоактивности меченых соединений [12, 13].

При анализе возможностей метода термической активации трития необходимо учитывать, что система является неравновесной («горячие» атомы бомбардируют холодную мишень) и гетерогенной (атомы поступают в твердую мишень из газовой фазы). Уникальность такого подхода заключается в том, что генерация активной формы трития происходит на некотором расстоянии от мишени, в которой протекают реакции, что позволяет достаточно просто регулировать скорость протекающих реакций. Скорость диссоциации молекулярного трития и первичная энергетическая характеристика атомов определяется температурой вольфрамовой проволоки и давлением газа. Скорость образования меченого соединения в мишени зависит от интенсивности потока атомов на мишень и их энергии. А эти параметры можно регулировать, изменяя расстояние от атомизатора до мишени (форму реакционного сосуда), давление трития и способ подготовки вещества (на результат влияет плотность упаковки и ориентация молекул в поверхностном слое мишени, а в случае тонких мишеней – химическая природа подложки).

Используя различные условия проведения эксперимента, можно преследовать разные цели и получать меченые вещества:

с максимальной удельной активностью;

с минимальным количеством радиоактивных примесей;

с фиксированным положением трития в молекуле (селективно-меченные соединения);

с неопределенным положением трития в молекул (неселективно-меченные соединения), вплоть до равномерно меченных соединений.

Кроме того, для макромолекул и супрамолекулярных комплексов из распределения трития по компонентам можно сделать предположения о структурной организации объекта. Рассмотрим влияние различных факторов проведения эксперимента на достигаемый результат.

Энергия диссоциации молекулы водорода достаточно велика, зависит от изотопного состава и меняется в пределах от 432 ( $^1\text{H}_2$ ) до 443 кДж/моль ( $^3\text{H}_2$ ). Степень диссоциации водорода становится существенной при температуре выше 3000 К, однако вольфрам выполняет роль катализатора, поэтому скорость диссоциации водорода на нагретой вольфрамовой проволоке становится значимой при температуре выше 1400 К. При нагревании электрическим током вольфрамовой проволоки на поверхности возможно образование нестойкого гидрида вольфрама, который разлагается, и атомы водорода покидают поверхность, так как растворимость водорода в вольфраме очень низкая [14]. Скорость образования атомов водорода на нагретой вольфрамовой проволоке сильно зависит от химической активности вольфрама, которая, в свою очередь, определяется подготовкой поверхности металла к эксперименту, включая удаление загрязнений, способных играть роль каталитических ядов. Этим объясняется большой разброс экспериментальных значений энергии диссоциации водорода на вольфраме – от 181 до 238 кДж [15–18].

Изменение температуры атомизатора очень сильно влияет на интенсивность потока атомов трития. Если энергию активации образования атомарного трития на вольфрамовой проволоке принять равной 220 кДж/моль, то снижение температуры с 2000 до 1600 К снизит интенсивность потока атомов в 27 раз с существенным уменьшением доли атомов с энергией, необходимой для протекания реакции отрыва атома водорода. Поэтому одним из главных регулирующих факторов в получении меченых соединений является температура атомизатора.

Если диссоциация водорода происходит при низком давлении газа, покидающие вольфрам ато-

мы могут распространяться на большие расстояния без столкновений с молекулами в газовой фазе. Для реакционного сосуда диаметром 7 см, в котором вольфрамовая проволока располагается вдоль центральной оси, условие свободного пробега атомов до стенок выполняется при давлении  $\leq 0.4$  Па, если реакционный сосуд охлажден до 77 К. В этом случае создается ситуация, когда поток «горячих атомов», энергия которых будет определяться температурой атомизатора, бомбардирует «холодную мишень». Расчеты энергетике потока атомов, бомбардирующих мишень при различных давлениях газа, приведены в работе [19].

Интегральный поток атомов на мишень можно определить экспериментально, используя в качестве вещества-мишени акцептор атомов водорода. Например, при обработке атомами трития замороженных водных растворов начальная радиоактивность мишени будет пропорциональна потоку атомов, но она не учитывает тритий, который возвращается в газовую фазу за счет реакции изотопного обмена. В качестве более точного индикатора потока атомов на мишень было предложено использовать коричневую кислоту, которая легко гидрируется, и по скорости уменьшения давления можно следить за кинетикой процесса, а по радиоактивности меченого продукта – определять количество трития, вступившего в реакцию. Если полностью связать газ с мишенью, то из ее радиоактивности можно определить изотопное содержание трития в исходном газе в случае использования в работе смесей водорода и трития. С помощью коричневой кислоты было показано, что при температуре атомизатора 2000 К и давлении газа 0.5 Па для реакционного сосуда объемом 400 см<sup>3</sup>, охлажденного жидким азотом, происходит полное связывание трития с мишенью за время нагревания атомизатора 10 с. При использовании в эксперименте трития без добавки против радиоактивность мишени достигает 24 мКи, что соответствует количеству водорода в газовой фазе с учетом 500 см<sup>3</sup> коммуникаций, остающихся при комнатной температуре. Столь высокая скорость процессов в системе будет использована в дальнейшем для интерпретации результатов реакции атомарного трития с другими веществами.

Для характеристики пространственного распределения потока атомов, способных вступать в реакцию изотопного обмена с углеводородными фраг-

ментами молекул, предложено использовать пленки полиэтилена низкого давления, содержащего минимальное число разветвлений цепи и кратных связей [20]. Было показано, что скорость увеличения радиоактивности полиэтилена при малых временах воздействия (10 с) связана с расстоянием до атомизатора и давлением трития, причем максимальная скорость образования меченого соединения достигалась при условии, когда произведение давления трития в системе (Па) и расстояния от источника атомов до мишени (см) было равно 2.

При взаимодействии атомов трития, поступающих из газовой фазы, с органическими молекулами мишени может протекать большое число реакций. Соотношение их скоростей зависит как от химического состава мишени, так и от энергетических характеристик потока атомов [21, 22]. Введение трития в алифатические фрагменты молекул происходит за счет двух последовательных реакций:

- 1) образование промежуточного радикала в результате отрыва атома водорода атомом трития,
- 2) рекомбинация промежуточного радикала с другим атомом трития с получением меченого соединения.

Известно, что при проведении реакции в газовой фазе активационный барьер первой реакции составляет от 20 до 50 кДж/моль и зависит от того, какая связь разрывается (первичный, вторичный или третичный углерод) [23]. С помощью пленок полиэтилена было экспериментально подтверждено, что доля «горячих атомов» с энергией, превышающей энергию активации реакции отрыва атома водорода от группы  $-\text{CH}_2-$ , соответствует распределению Максвелла–Больцмана с температурой, близкой к температуре вольфрамовой проволоки [24]. Было найдено, что в условиях свободного пробега атомов до мишени вероятность реакции при первом соударении с углеводородной матрицей, охлажденной до 77 К, составляла 18% при температуре вольфрамовой проволоки 2000 К и уменьшалась до 2.5% при снижении температуры атомизатора до 1660 К. Вместе с тем было показано, что атомы трития способны вступать в реакцию и при существенной потере энергии. При полной термализации атомов в газовой фазе до 77 К вероятность реакции при первом соударении оказалась настолько мала, что ее не удалось определить, однако и в этом случае проис-

ходило образование меченого полиэтилена, вероятно, по безактивационному туннельному механизму.

Для ароматических фрагментов молекул возможно образование меченого материнского соединения путем присоединения атома трития по бензольному кольцу с последующей реакцией диспропорционирования с другим атомом трития. Однако из-за конкуренции с реакцией гидрирования бензольного кольца введение трития в ароматические фрагменты молекулы по радикальному механизму менее предпочтительно.

Если стенки реакционного сосуда покрыты «толстым» слоем молекул вещества-мишени, то взаимодействие атомов трития будет происходить преимущественно без участия материала подложки. Хотя глубина проникновения атомов в глубь мишени зависит от плотности упаковки молекул и их пространственной ориентации [25, 26], при обработке замороженных водных растворов или нанесении безводных пленок вещества на стенки реакционного сосуда с удельным покрытием более 5 мг/м<sup>2</sup> участие подложки практически исключено. Однако предварительное нанесение вещества на материалы с развитой поверхностью способствует получению тонких покрытий, и подложка может влиять на результат взаимодействия атомов трития с веществом. Впервые этот эффект был продемонстрирован в работе [27], когда проводили реакцию изотопного обмена с шестичленным пептидом даларгин, который наносили на различные подложки (стекло, активированный уголь, малослойный графит (МСГ)). При обработке атомами трития пленки даларгина толщиной около 10 мг/м<sup>2</sup>, нанесенной на стенки реакционного сосуда, тритий включался преимущественно в алифатические остатки пептида. Однако при нанесении пептида на активированный уголь с получением практически монослойного покрытия при тех же условиях обработки существенно возрастало содержание трития в тирозине и фенилаланине. Аналогичные результаты были получены в экспериментах, когда для активации реакции нагревали систему до 335 К в присутствии катализаторов 5% Pd/C, 10% Pd/C, 5% Pt/МСГ. Действительно, при двух способах активации трития перед реакцией с даларгином атомам приходилось перемещаться по подложке, что придавало им катионные свойства, и изотопный обмен протекал преимущественно путем электрофильного замещения.

Проведение реакций с даларгином, нанесенным на оксид графена, восстановленный оксид графена и одностенные углеродные нанотрубки, также показало существенное влияние подложки на внутримолекулярное распределение трития [28]. Для объяснения результатов эксперимента провели моделирование расположения даларгина на поверхности углеродных материалов методом молекулярной механики в силовом поле AMBER. Расчет показал, что при адсорбции даларгина на поверхности оксида графена остаток фенилаланина достаточно сильно взаимодействует с атомами подложки, что способствует изменению механизма реакции на электрофильный. Кроме того, возможно некоторое экранирование лейцина из-за уменьшения угла между ароматическим кольцом фенилаланина и алкильным радикалом лейцина, тогда как аминокислотный остаток глицина становятся более доступен для взаимодействия с атомами трития, как поступающим из газовой фазы, так и диффундирующим по поверхности оксида графена. Вместе с тем, достаточно равномерное распределение трития по аминокислотным остаткам пептида, нанесенного на углеродные нанотрубки, объяснили тем, что молекула даларгина «обворачивается» вокруг трубки с образованием внутримолекулярных водородных связей. В результате все аминокислотные остатки не испытывают затруднений для реакции с тритием.

В работе [29] на примере даларгина, нанесенного на лист графена, рассматриваются дальнейшие перспективы использования различных методов моделирования с использованием полуэмпирической оптимизации геометрии молекул для интерпретации результатов взаимодействия атомов трития с органическими соединениями.

Под действием атомов трития помимо реакции изотопного замещения водорода возможны и другие реакции, включающие декарбоксилирование, дегалоидирование, замещение на тритий гидроксильной и аминогруппы с образованием меченых побочных продуктов. Замещение водорода при других атомах кроме углерода приводит к образованию так называемой лабильной метки, которая легко замещается на водород при растворении вещества в воде или любом другом протонном растворителе. Тритий из лабильных положений удаляют, растворив меченое вещество с последующим испарением растворителя или с помощью диализа. Вероятность

протекания основной и побочных процессов зависит от условий проведения реакции.

На первом этапе применения метода термической активации [11] на основании работ И. Ленгмюра для получения меченых соединений было принято обрабатывать атомами трития мишени различных веществ несколько минут. Такой подход может быть оправдан только при использовании низких потоков атомов трития, например, когда реакцию проводили в длинных трубчатых реакционных сосудах в условиях термализации атомов [30]. Схемы расположения атомизатора и мишени в различных реакционных сосудах приведены в работах [21, 31, 32]. Оптимальные условия потока атомов трития на мишень создаются в цилиндрическом реакционном сосуде диаметром 6–7 см, вдоль центральной оси которого расположена вольфрамовая проволока. Как указано выше, в таком реакторе удобно создавать интенсивные потоки атомов трития без потери их энергии, и для вещества, активно связывающего тритий, характерное время полной атомизации газа составляет 10 с. Несомненно для реакции изотопного замещения водорода на тритий, особенно если вероятность реакции невысока, время обработки может быть больше. Но для веществ, которые способны легко модифицироваться под действием атомарного трития, увеличение времени реакции будет увеличивать количество побочных продуктов.

Негативное влияние больших потоков атомов на образование меченого материнского соединения было показано при получении меченого тритием пантетина [33]. Молекула пантетина содержит дисульфидный мостик, который легко восстанавливается под действием атомарного трития с разрывом как S–S-, так и C–S-связей. Для получения [<sup>3</sup>H]пантетина пришлось снизить интенсивность потока атомов трития на мишень уменьшением температуры вольфрамовой проволоки и продолжительности реакции. Оказалось, что при температуре вольфрамовой проволоки 1360 К максимальный выход [<sup>3</sup>H]пантетина достигался при времени реакции 30 с, а при 2000 К – менее 10 с. Повышение давления молекулярного трития увеличивало общую радиоактивность всех продуктов реакции, но уменьшало выход [<sup>3</sup>H]пантетина. Максимальная радиоактивность [<sup>3</sup>H]пантетина достигалась при следующих условиях: давление трития 0.5 Па, температура вольфрамовой проволоки 1700 К, время

реакции 10 с. Снижение температуры вольфрамовой проволоки и уменьшение времени реакции оказалось эффективным приемом для получения других меченых соединений.

Чем больше в молекуле функциональных групп, тем больше вариантов модификации молекулы возможно под действием атомарного трития. Регулировать их скорость можно, меняя интенсивность потока атомов и их энергетику. На примере реакций атомов трития с аминокислотами лизином и аспарагиновой кислотой было показано, что с увеличением температуры вольфрамовой проволоки скорости реакций декарбоксилирования и дезаминирования росли быстрее, чем реакция изотопного замещения водорода на тритий [26]. Из изменения отношения скорости образования продуктов модификации (норвалин, α-аланин, β-аланин) к скорости образования меченых материнских соединений с изменением температуры атомизатора (при времени реакции 10 с) было найдено, что энергия активации реакций декарбоксилирования и дезаминирования выше на 93 и 59 кДж/моль, чем энергия активации реакции изотопного замещения водорода на тритий по связи C–H. Поэтому зависимость выхода меченого материнского соединения имела экстремальный характер с максимумом при температуре атомизатора 1800–1900 К. Для других соединений условия оптимального выхода будут зависеть от их химической структуры. Исследование влияния условий обработки атомами трития мишеней различных соединений позволило выработать общее правило: чем деликатнее соединение, тем мягче должны быть условия введения метки [34].

Сопоставление результатов реакции атомов трития с безводными мишенями гомологических рядов аминокислот от глицина до норлейцина и бромидов алкилтриметиламмония (алкил = –C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, –C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, –C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>, –C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>) показало, что выход меченого материнского соединения возрастает с увеличением количества звеньев в углеводородном фрагменте молекул вплоть до –C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (норлейцин), а далее мало меняется [26]. Для высших бромидов алкилтриметиламмония доля радиоактивности меченого материнского соединения от всей радиоактивности мишени достигала 80–90% и практически не зависела от температуры атомизатора. Полученные результаты можно объяснить, используя экспоненциальную модель уменьшения потока реакционных

атомов трития при их проникновении в глубь мишени с коэффициентом  $1.8 \text{ нм}^{-1}$ . То есть снижение потока атомов трития в 10 раз происходит на глубине 1.15 нм. Так как геометрическая площадь внутренних стенок типичного сосуда, на которые наносится вещество, составляет около  $200 \text{ см}^2$ , то в реакцию будет вступать только 20–30 мкг вещества, и для более толстых мишеней избыточное количество вещества будет выполнять функцию «носителя».

Безусловно, способность атомов трития проникать в мишень зависит от плотности упаковки молекул на поверхности и их пространственной организации. Было найдено, что в области углеводородных цепей насыщенных адсорбционных слоев поверхностно-активных веществ [25] и бислойных липидных мембран [35] коэффициент ослабления снижается до  $0.4 \text{ нм}^{-1}$ , однако это особый случай, который редко реализуется при получении меченых соединений. При обработке атомами трития белков проникновение атомов трития внутрь глобулы практически невозможно в участках  $\alpha$ -спиралей и  $\beta$ -складок [36], что ограничивает возможности введения трития в такие молекулы. Частичным решением проблемы является использование реакционных сосудов с шероховатыми стенками при их обработке абразивами или плавиковой кислотой. Гораздо более эффективным способом увеличения удельной радиоактивности белков оказалось их предварительная адсорбция на углеродных наноматериалах (наноалмаз, углеродные нанотрубки, оксид графена) с образованием монослойного покрытия. Полученные адсорбционные комплексы размещались на стенках реакционного сосуда и подвергались действию атомарного трития. Оказалось, что в этом случае удельная радиоактивность бычьего сывороточного альбумина может быть увеличена до 8700 Ки/ммоль. То есть в составе молекулы белка замещается на тритий 300 атомов водорода (8.2% от всех неабильных атомов водорода в альбумине) [37].

Для увеличения радиоактивности меченого соединения можно использовать повышение температуры мишени, если промежуточные радикалы устойчивы при температуре выше 77 К [22]. Однако такой прием не является универсальным, например, для блок-сополимеров этиленгликоля и пропиленгликоля увеличение температуры мишени приводило к полному подавлению реакции получения мече-

ного материнского соединения из-за неустойчивости промежуточных радикалов.

Для мишеней, представляющих собой смесь молекул, изменение условий введения трития может приводить к изменению распределения трития по компонентам мишени, что необходимо учитывать при введении трития в сложные смеси и при исследовании структуры надмолекулярных комплексов. На примере обработки атомами трития смеси аминокислот и глюкозамина в виде замороженных водных растворов или лиофилизированных мишеней было показано, что радиоактивность меченых соединений при времени воздействия 15 с зависела, прежде всего, от их концентрации в поверхностном слое [38, 39]. При времени реакции 45 с радиоактивность поверхностно-активных аминокислот (пролина и валина) достигала предельной величины, а при больших временах не менялась или даже снижалась, тогда как радиоактивность серина и глицина продолжала расти. В лиофилизованной мишени при малых временах реакции скорость образования [ $^3\text{H}$ ]глюкозамина была в 6 раз выше, чем [ $^3\text{H}$ ]глицина, однако при времени реакции более 45 с также наблюдалось снижение выхода [ $^3\text{H}$ ]глюкозамина. Было также экспериментально подтверждено, что увеличение давления трития в системе с 0.5 до 2 Па хотя и увеличивало исходную радиоактивность мишени, но мало сказывалось на эффективности введения трития в исследуемые вещества.

Обнаруженные закономерности изменения радиоактивности компонентов мишени объясняются совокупностью протекающих в мишени процессов: быстрое достижение предельной величины радиоактивности на поверхности мишени и существенно более медленное увеличение степени обмена водорода на тритий в объеме мишени; снижение радиоактивности меченого материнского соединения на поверхности мишени при больших временах реакции за счет побочных реакций с функциональными группами, которое не компенсируется реакцией в объеме мишени; определяющая роль в скорости образования меченого материнского соединения «горячих» атомов трития, не потерявших свою энергию за счет столкновений в газовой фазе и при проникновении в глубь мишени.

Изменение реакционной способности атомарного трития по мере проникновения в глубь мишени было продемонстрировано в эксперименте с амино-

кислотами, покрытыми слоями цетиламина разной толщины [40]. Оказалось, что даже монослой цетиламина сильно уменьшал скорость образования меченых аминокислот, а соотношение выходов меченого материнского соединения и побочных продуктов изменялось в сторону последних. Работа [40] отражает сложность процессов, происходящих в объеме мишени, и является важным аргументом в пользу минимальной обработки атомами трития препаратов в случае, если целью эксперимента является минимизация количества побочных продуктов.

Учет указанных факторов позволил применить метод термической активации для введения трития в природные смеси органических молекул – гуминовые и фульвокислоты. Важно было при введении трития и при дальнейших процедурах очистки сохранить набор молекул, входящих в состав этих препаратов, а распределение трития по компонентам сделать максимально равномерным. Оказалось, что такой результат достигается при обработке атомами трития лиофилизированных мишеней в течение 10 с в условиях свободного пробега атомов и температуре мишени 77 К, температура атомизатора выбирается в зависимости от химического состава гуминовых веществ и лежит в диапазоне 1800–1950 К. Идентичность свойств исходных и меченых препаратов подтверждалась с помощью эксклюзионной хроматографии [41]. Меченные тритием гуминовые вещества широко используются для исследования их поведения в различных системах, в том числе в живых организмах [42–46].

Аналогичный подход был применен для введения трития в другие препараты с неопределенным химическим составом или полимеры с различным молекулярно-массовым распределением: хитозан, кагоцел, карбоксиметилцеллюлозу, гиалурионовую кислоту, которые также использовались как радиоактивные индикаторы в биохимических и медицинских исследованиях [47–55].

Так как метод термической активации позволяет ввести тритий в любой объект, содержащий нелабильный водород (С–Н), то логичным было использовать его для радиоактивной метки материалов, в которых водород не является основным элементом. Например, углеродные наноматериалы (наноалмазы, углеродные нанотрубки, графен и оксид графена) содержат водород в индикаторных

количествах, и с помощью метода термической активации удалось успешно ввести в них тритий [56, 57]. При малой степени обработки физико-химические свойства углеродных наноматериалов будут сохраняться, и такие меченные тритием материалы можно использовать как радиоактивные индикаторы. Такой подход был успешно реализован для выявления закономерностей поступления наноалмазов в растения через корневую систему [58, 59], а также при разработке прочных ксеногенных протезов клапанов сердца, содержащих наноалмазные покрытия, в том числе позволил проследить за сохранностью покрытий в экспериментах как *in vitro*, так и *in vivo* [60, 61].

Вместе с тем при длительной обработке атомарным тритием углеродных наноматериалов можно заместить практически весь водород на тритий и получить материал с предельно высокой удельной радиоактивностью. Для получения наноалмазов с предельно высокой радиоактивностью 9 ТБк/г, которая соответствует полному замещению «нелабильного водорода» на тритий, был использован специальный прием диспергирования водной суспензии агрегатов наноалмазов ультразвуком высокой интенсивности перед лиофилизацией, что повысило доступность атомам трития поверхности наночастиц [62].

Было показано, что длительная обработка атомарным тритием наноалмазов может приводить к химической модификации поверхности. При этом можно регулировать изменение свойств наноматериалов, причем процессы модификации существенно отличаются от термического отжига в атмосфере водорода [63]. Длительная обработка атомами трития оксида графена позволила также получить материал с высоким содержанием трития. В оксиде графена помимо замещения водорода на тритий происходит его восстановление, и если создать условия сохранения образующейся тритиевой воды в составе меченого материала, то он может иметь применение в виде источника мягкого бета-излучения большой интенсивности, например, в бета-вольтаических батареях [64].

Важным направлением использования реакций атомарного трития является «тритиевая планиграфия» – определение структуры белков из данных по распределению трития по аминокислотным остаткам [36]. Для успешной реализации метода необхо-

дима хорошая аналитическая база, включающая методы выделения и очистки белков, ферментативного гидролиза, разделения и идентификации пептидов. На последней стадии проводится аминокислотный анализ с измерением радиоактивности, желательное в on-line режиме. Из радиоактивности аминокислотных остатков можно прежде всего определить «доступную поверхность» белков [65]. Безусловно, для воссоздания структуры белка или белковых комплексов этой информации недостаточно, но с использованием информации, полученной другими методами, и компьютерного моделирования можно сделать правильный выбор в пользу наиболее реалистичной модели. В последние годы достигнут существенный прогресс в предсказании структуры белков по их первичной последовательности [66], а также продолжают развиваться экспериментальные методы определения структуры белков [67]. Тем не менее, использование реакций атомарного трития занимает свою нишу в исследовании структуры крупных биологических супрамолекулярных комплексов. Основные успехи метода тритиевой планиграфии были достигнуты в исследовании рибосомы [68], белковых оболочек растительных вирусов [69–75], белков в составе мембран вируса гриппа [76–79], адсорбционных слоев белков [80, 81].

Метод тритиевой планиграфии основан на том, что атомарный тритий не может проникать в плотно упакованные участки белковых глобул – элементы вторичной структуры. Фактически атомарный тритий замещает водород в тех участках белка, которые ему доступны. Используя калибровочные коэффициенты, учитывающие различия в реакционной способности компонентов белка, можно из удельной радиоактивности аминокислотных остатков определить площадь доступной поверхности и использовать эти данные в построении трехмерной структуры белка [82–85]. Для исследования белковых оболочек растительных вирусов и адсорбционных слоев белков наиболее подходящими оказались корреляционные коэффициенты, полученные в модельных экспериментах с короткими пептидами [86].

При интерпретации результатов авторы метода тритиевой планиграфии используют положение, что только первое столкновение атома трития с мишенью может быть реакционным, что удобно для

создания простой и понятной концепции метода. Такой подход удовлетворительно объясняет результаты взаимодействия атомов трития с компактными глобулярными белками, однако не может объяснить способность атомов трития проникать через бислойные липидные мембраны и внутрь белковой оболочки некоторых растительных вирусов. При рассмотрении взаимодействия с такими объектами необходимо учитывать, что глубина проникновения реакционных атомов трития в вещество (мишень) определяется процессами замедления атомов и скоростью химических реакций при изменении энергии атомов. В среде с высокой электронной плотностью, например, в структурированные участки белковых глобул, атомы трития не могут проникнуть, так как в случае нерекционного столкновения атом с большой вероятностью изменит траекторию своего движения и покинет эту среду. Если нерекционное столкновение произошло на поверхности мишени, то атом трития покинет мишень. Модель такого поведения атомов трития наглядно была показана в экспериментах с пленками полиэтилена, помещенными в алюминиевый футляр [24], и при автордиографии пористых материалов. При наличии в структуре мишени полостей с достаточно гладкими стенками после первого столкновения атом будет испытывать дальнейшие столкновения с углом отражения меньше  $\pi/2$ , то есть проникновение в такие полости будет происходить с минимальной потерей энергии атома (эффект «соскальзывания» атомов в полость) [87]. Такое поведение атомов трития необходимо учитывать для объектов с параллельной ориентацией молекул, между которыми имеются области с пониженной электронной плотностью, например, бислойные липидные мембраны, адсорбционные слои поверхностно-активных веществ (ПАВ).

С помощью реакций атомарного трития подробно исследовано образование адсорбционных слоев лизоцима и смесей лизоцима с ПАВ. Толщина адсорбционного слоя лизоцима, образующегося на границе раздела водный раствор–воздух, при различных концентрациях белка в растворе, а также влияние на адсорбцию белка pH и ионной силы раствора были определены с помощью метода нейтронного рассеяния, что позволило обнаружить условия образования разреженных и насыщенных слоев белка

с расположением молекул параллельно и перпендикулярно границе раздела [88, 89].

Однако полученные данные не позволяли определить ориентацию молекул лизоцима в адсорбционном слое. Эта задача была успешно решена с использованием атомарного трития [81]. Для этого водный раствор белка выдерживали на стенках реакционного сосуда для образования адсорбционного слоя, затем быстро замораживали. Реакционный сосуд с полученной мишенью подсоединяли к вакуумной установке для работы с газообразным тритием, обработку атомами трития замороженного раствора проводили импульсами по 10 с, дважды обновляя состав газовой фазы. Как было показано в работе [38], эти условия являются оптимальными с точки зрения достижения приемлемой величины радиоактивности белка без существенного вклада побочных реакций. Далее меченый тритием препарат по классической схеме, используемой в тритиевой планиграфии, подвергали очистке, ферментативному гидролизу, хроматографическому разделению пептидов, их кислотному гидролизу и аминокислотному анализу с определением удельной радиоактивности аминокислот. В результате определили профиль радиоактивности аминокислотных остатков лизоцима и экспериментальные данные сопоставили с компьютерным моделированием процесса бомбардировки лизоцима горячими атомами трития. Оказалось, что при концентрации раствора 2 г/л образуется насыщенный адсорбционный слой, в котором молекулы лизоцима расположены перпендикулярно границе раздела фаз с равной вероятной ориентацией молекул относительно границы раздела. Это означает, что при этой концентрации на границе раздела лизоцим адсорбируется в виде димеров с противоположной ориентацией молекул в составе димера. Про образование димеров лизоцима в объеме раствора при высокой концентрации известно [90]. Однако равновероятную ориентацию молекул в адсорбционном слое удалось определить только с помощью реакций атомарного трития.

При реакции атомов трития с лизоцимом в составе смешанных адсорбционных слоев общая радиоактивность лизоцима и распределение трития по аминокислотным остаткам будут зависеть как от ориентации молекул лизоцима в слое, так и от экранирующего действия ПАВ. Для упрощения анализа использовали более простой подход: после обра-

ботки атомами трития проводили тотальный гидролиз белка и определяли распределение трития по типам аминокислотных остатков. Так как в составе лизоцима присутствуют только 3 остатка фенилаланина (F) и 2 остатка пролина (P), которые расположены по разные стороны белковой глобулы, то эти аминокислоты были выбраны в качестве реперных, и отношение удельных радиоактивностей  $A(F)/A(P)$  позволяло сделать вывод об ориентации лизоцима в адсорбционном слое [91]. При адсорбции димеров с равновероятной ориентацией лизоцима относительно границы раздела  $A(F)/A(P)$  было близко к единице [81].

Для анализа результатов экспериментов со смесями лизоцима с ПАВ также привлеклась информация об изменении поверхностного натяжения для границ раздела с воздухом и п-ксилолом, а также определяли состав смешанных адсорбционных слоев, образующихся на межфазной границе водный раствор/п-ксилол с помощью меченных тритием соединений и метода сцинтиллирующей фазы [92]. Важно отметить, что эксперимент с использованием реакций атомарного трития проводили при концентрации ПАВ, при которой структура белка сохранялась.

В результате был определен состав смешанных адсорбционных слоев, а также выявлена преимущественная ориентация лизоцима для его смесей с различными ПАВ. Оказалось, что ориентация белка в составе смешанного адсорбционного слоя зависит от типа ПАВ. В присутствии бромидо-додецилтриметиламмония (ДТАБ) отношение удельных радиоактивностей  $A(F)/A(P)$  увеличивалось до 1.5, и наоборот, в присутствии неионогенных ПАВ (Бридж-35, триблоксополимеров этиленгликоля и пропиленгликоля или плуроников P123, F127, L121) отношение  $A(F)/A(P)$  становилось меньше 1 (от 0.1 до 0.5).

В смешанных адсорбционных слоях лизоцима с ионогенными ПАВ наблюдалось сильное уменьшение радиоактивности лизоцима: уже при эквимолярном отношении веществ в растворе в присутствии ДТАБ радиоактивность лизоцима снижалась в 4 раза. Такое изменение объясняется как частичным вытеснением белка из адсорбционного слоя, так и образованием комплексов ПАВ–белок, что приводило к экранировке аминокислотных остатков белка в реакции с атомами трития.

Для неионогенных ПАВ уменьшение радиоактивности лизоцима в составе смешанного адсорбционного слоя наблюдалось только для плуроника F127, который в отличие от плуроников L121 и P123 не образует пластиноподобных ламеллярных структур [93]. Для плуроника L121 общая радиоактивность лизоцима изменилась мало, а для плуроника P123 и Бридж-35 радиоактивность выросла, хотя по данным метода сцинтиллирующей фазы эти вещества частично вытесняют лизоцим с границы раздела [94]. Наблюдаемый эффект увеличения радиоактивности белка объясняется проницаемостью адсорбционных слоев неионогенных ПАВ для атомарного трития, а также более слабым их взаимодействием с белковой глобулой. В адсорбционном слое молекулы лизоцима располагаются между молекулами неионогенных ПАВ, которые в меньшей степени экранируют белок от атомов трития по сравнению с молекулами воды.

Молекула Бридж-35 имеет такой же гидрофобный фрагмент, как ДТАБ, но гидрофильный фрагмент образован этиленоксидными звеньями, аналогично плуроникам. Сходство в результатах для Бридж-35 и плуроников определяется именно объемным гидрофильным фрагментом, который обеспечивает слабое взаимодействие с молекулой лизоцима и высокой проницаемостью адсорбционного слоя для трития.

Для определения мест взаимодействия при образовании комплекса с лизоцимом был проведен анализ с помощью молекулярного докинга. Использовали два типа программного обеспечения: (1) HEX 8 – программный пакет, который позволяет определить центр связывания при минимальной полной энергии системы, и для исследования межмолекулярного взаимодействия полимерных молекул эта программа была единственным инструментом; (2) Autodock 4 – программный пакет, который позволяет определить энергию связывания белок–лиганд в заданных координатах. При построении модели комплекса использовали структуру лизоцима 6lyz из Protein Data Bank.

Для комплексов лизоцима с катионными ПАВ с помощью программного пакета HEX 8 выявили два выгодных положения лиганда: в области активного центра фермента и в области  $\alpha$ -спирали от Val109 до Arg114. Поэтому при расчете в программе Autodock 4 использовали оба возможных

положения ПАВ. Было установлено, что значения свободной энергии для комплексов, в котором лиганд находится в области активного центра, близки к экспериментально определенным из результатов флуоресцентного анализа [95]. В смешанном адсорбционном слое можно предположить возможность обоих положений лиганда в комплексе с лизоцимом: на его поверхности и включенного в активный центр фермента. Такое взаимодействие приводит к ориентации лизоцима в адсорбционном слое таким образом, что аминокислотные остатки фенилаланина направлены в сторону границы раздела фаз, а расположение ПАВ в комплексе приводит к существенной экранировке лизоцима для атомарного трития, что снижает его радиоактивность.

Для плуроников моделирование с помощью программного пакета HEX 8 показало, что взаимодействие этиленоксидных цепей происходит с помощью водородных связей с остатками аминокислот на поверхности белковой глобулы вблизи остатков фенилаланина (Phe3, Phe34 и Phe38), тогда как остатки пролина (Pro70 и Pro79) остаются в гидрофобной среде. В результате молекуле лизоцима становится выгодно повернуться так, чтобы участок с фенилаланинами оказался в растворе, а участок с пролинами – на поверхности раздела. В адсорбционном слое, образованном лизоцимом и плурониками, молекулы лизоцима отделены друг от друга и, как следствие, более доступны взаимодействию с атомарным тритием по сравнению с адсорбционным слоем, образованным индивидуальным лизоцимом. Таким образом, результаты докинга подтвердили полученные нами экспериментальные данные.

Для определения состава и строения смешанных адсорбционных слоев лизоцима использовали большой набор методов, но важнейшим связующим звеном в этом цикле работ является использование метода термической активации трития как способа получения меченых соединений и как инструмента исследования адсорбционных слоев с помощью реакций атомарного трития. Аналогично исследуются и другие объекты, например, условия образования и состав адсорбционных слоев лизоцима и альбумина на поверхности различных типов углеродных наноматериалов (детонационные наноалмазы, одностенные углеродные нанотрубки, оксид графена) [96–98].

Такой комплексный подход получил название «тритиевый зонд» и включает следующие этапы работы:

получение меченного тритием вещества и использование его в качестве радиоактивного индикатора для определения условий образования и состава молекулярных комплексов (чаще всего биополимер–лиганд), а также смешанных адсорбционных слоев;

обработку атомарным тритием исследуемого объекта;

анализ распределения трития по компонентам;

определение структуры исследуемого объекта исходя из распределения трития по компонентам с привлечением данных других методов (оптическая спектроскопия, тензиометрия и др.) и компьютерного моделирования.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 22-23-00019).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Langmuir I.* // J. Am. Chem. Soc. 1912. Vol. 34, N 7. P. 860.
2. *Langmuir I. Nobel Lecture: Surface Chemistry* // Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014. 1932. P. 38.
3. *Yang N.* Novel Aspects of Diamond: from Growth to Applications. Topics in Applied Physics. Switzerland: Springer, 2015. 296 p.
4. *Ребров А.К.* // УФН. 2017. Т. 187, N 2. С. 193.
5. *Tok E.S.* // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 115. P. 6550.
6. *Li Q., Tok E.S., Chuan K.H.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2008. Vol. 77, N 20. P. 205306.
7. *Widdra W., Yi S.I., Maboudian R., Briggs G.A.D., Weinberg W.H.* // Phys. Rev. Lett. 1995. Vol. 74, N 11. P. 2074.
8. *Tok E.S., Engstrom J.R., Kang H.C.* // J. Chem. Phys. 2003. Vol. 118, N 7. P. 3294.
9. *Chen J., Louis E., Harmsen R., Tsarfati T., Wormeester H., Van Kampen M., Schaik W., van de Kruijs R., Bijkerk F.* // Appl. Surf. Sci. 2011 Vol. 258, N 1. P. 7.
10. *Song Y., Lu Q., Gong X., Wang D., Zhang Z., Yu B., Yao S., Mao Q., Ma T., Bai Y.* // Vacuum. 2022. Vol. 196. 110738.
11. *Шишков А.В., Филатов Э.С., Симонов Е.Ф., Унукович М.С., Гольданский В.И., Несмеянов А.Н.* // ДАН СССР. 1976. Т. 228, № 5. С. 1237.
12. *Шишков А.В., Нейман Л.А., Смоляков В.С.* // Успехи химии. 1984. Т. 53, № 7. С. 1125.
13. *Нейман Л.А. Смоляков В.С., Шишков А.В.* Радиоизотопные методы в физико-химической биологии. Использование реакций атомарного трития. Итоги науки и техники. Сер.: Общие проблемы физико-химической биологии М.: ВИНТИ, 1985. Т. 2. 208 с.
14. *Fukai Y.* The Metal–Hydrogen System. Basic Bulk Properties. Springer, 2005. 2nd Ed. 499 p.
15. *Umamoto H., Ohara K., Morita D., Nozaki Y., Masuda A., Matsumura H.* // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 91, N 3. P. 1650.
16. *Zheng W., Gallagher A.* // Surf. Sci. 2006. Vol. 600, N 10. P. 2207.
17. *Langmuir I.* // J. Am. Chem. Soc. 1912. Vol. 34, N 10. P. 1310.
18. *Otsuka T., Ihara M., Komiyama H.* // J. Appl. Phys. 1995. Vol. 77, N 2. P. 893.
19. *Бадун Г.А., Филатов Э.С.* // Атом. энергия. 1987. Т. 63, № 2. С. 123.
20. *Бадун Г.А., Волкова С.В., Кузьмичева О.Н., Михалина Е.В., Тясто З.А.* // Радиохимия. 2005. Т. 47, № 2. С. 178.
21. *Филатов Э.С., Симонов Е.Ф.* Физико-химические и ядерно-химические способы получения меченых соединений и их идентификация. М.: Энергоатомиздат, 1987. 348 с.
22. *Badun G.A., Chernysheva M.G., Ksenofontov A.L.* // Radiochim. Acta. 2012. Vol. 100, N 6. P. 401.
23. *Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е.* Химические процессы в газах. М.: Наука, 1981. 262 с.
24. *Бадун Г.А., Михалина Е.В., Тясто З.А.* // Радиохимия. 2006. Т. 48, № 5. С. 468.
25. *Тясто З.А., Михалина Е.В., Чернышева М.Г., Бадун Г.А.* // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 2. С. 163.
26. *Чернышева М.Г., Бадун Г.А., Тясто З.А., Позднякова В.Ю., Федосеев В.М., Ксенофонтов А.Л.* // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 2. С. 166.

27. Разживина И.А., Бадун Г.А., Артемкина С.Б., Чернышева М.Г., Ксенофонтов А.Л., Грайфер Е.Д., Гаршев А.В. // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 1. С. 56.
28. Чернышева М.Г., Буняев В.А., Бадун Г.А. // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 2. С. 169.
29. Денисик М.Г., Бадун Г.А., Чернышева М.Г., Митрофанов А.А. // X Рос. конф. с междунар. участием «Радиохимия-2022»: Тез. докл. СПб., 26–30.09.2022. С. 22.
30. Бадун Г.А., Филатов Э.С., Костин А.И. // Радиохимия. 1985. Т. 27, № 2. С. 222.
31. Гедрович А.В., Бадун Г.А. // Коллоид. журн. 1992. Т. 54, № 3. С. 24.
32. Шевченко В.П., Разживина И.А., Чернышева М.Г., Бадун Г.А., Нагаев И.Ю., Шевченко К.В., Мясоедов Н.Ф. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 3. С. 264.
33. Бадун Г.А., Филатов Э.С. // Радиохимия. 1991. Т. 33, № 1. С. 75.
34. Бадун Г.А. // Биохимия, фармакология и клиническое применение пантотеновой кислоты: Сб. науч. статей / Под ред. А.Г. Мойсеенка). Гродно, 2003. С. 9.
35. Kordyukova L.V., Ksenofontov A.L., Vadun G.A., Varatova L.A. // Biosci. Rep. 2001. Vol. 21, N 6. P. 711.
36. Баратова Л.А., Богачева Е.Н., Гольданский В.И., Колб В.А., Спирин А.С., Шишков А.В. Тритиевая планиграфия биологических макромолекул. М.: Наука, 1999. 175 с.
37. Бадун Г.А., Чернышева М.Г. Патент на изобретение № RU 2671411 С1. Заявка № 2017133991. Приоритет изобретения 29.09.2017. Опубликовано: 31.10.2018. Бюл. № 31.
38. Бадун Г.А., Лукашина, Е.В. Ксенофонтов, А.Л. Федосеев В.М. // Радиохимия. 2001. Т. 43, № 3. С. 272.
39. Бадун Г.А., Ксенофонтов А.Л., Лукашина Е.В., Позднякова В.Ю., Федосеев В.М. // Радиохимия. 2005. Т. 47, № 3. С. 28140.
40. Чернышева М.Г., Тясто З.А., Бадун Г.А. // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 3. С. 270.
41. Vadun G.A., Chernysheva M.G., Tyasto Z.A., Kulikova N.A., Kudryavtsev A.V., Perminova I.V. // Radiochim. Acta. 2010. Vol. 98. N 3. P. 161.
42. Klein O.I., Isakova E.P., Deryabina Yu.I., Kulikova N.A., Vadun G.A., Chernysheva M.G., Stepanova E.V., Koroleva O.V. // J. Chem. Ecol. 2014. Vol. 40. N 6. P. 643.
43. Kulikova N.A., Abroskin D.P., Badun G.A., Chernysheva M.G., Korobkov V.I., Beer A.S., Tsvetkova E.A., Senik S.V., Klein O.I., Perminova I.V. // Sci. Rep. 2016. Vol. 6. 28869.
44. Chernysheva M.G., Badun G.A., Kulikova N.A., Perminova I.V. // Chemosphere. 2020. Vol. 238. 124646.
45. Badun G.A., Chernysheva M.G., Zhernov Yu.V., Poroshina A.S., Smirnov V.V., Pigarev S.E., Mikhnevich T.A., Volkov D.S., Perminova I.V., Fedoros E.A. // Biomedicines. 2021. Vol. 9, N 12. 1787.
46. Zhao Y.-T., Wu C., Yan S., Wang C., Huang Z., Tan Q.-G., Ji R., Yang L., Sun C., Badun G.A., Chernysheva M.G., Wang P., Miao A.-J. // Anal. Chem. 2023. Vol. 95, N 2. P. 1219–1227.  
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.2c03981>
47. Gallyamov M.O., Chaschin I.S., Khokhlova M.A., Grigorev T.E., Bakuleva N.P., Lyutova I.G., Kondratenko J.E., Badun G.A., Chernysheva M.G., Khokhlov A.R. // Mater. Sci. Eng. C. 2014. Vol. 37. P. 127.
48. Gallyamov M., Chaschin I., Bulat M., Bakuleva N., Badun G., Chernysheva M., Kiselyova O., Khokhlov A. // J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater. 2018. Vol. 106, N 1. P. 270.
49. Бадун Г.А., Чернышева М.Г., Казаишвили Ю.Г., Рудоу Б.А. // Фармация. 2018. Т. 67, № 7. С. 14.
50. Chaschin I.S., Khugaev G.A., Krashennnikov S.V., Petlenko A.A., Badun G.A., Chernysheva M.G., Dzhidzhikhiya K.M., Bakuleva N.P. // J. Supercrit. Fluids. 2020. Vol. 164. 104893.
51. Orlova M.A., Spiridonov V.V., Badun G.A., Trofimova T.P., Orlov A.P., Zolotova A.S., Priselkov A.B., Aleshin G.Yu., Chernysheva M.G., Yaroslavov A.A., Kalmykov S.N. // Mendeleev Commun. 2022. Vol. 32, N 5. P. 658.
52. Синолиц А.В., Чернышева М.Г., Бадун Г.А. // Радиохимия. 2021. Т. 63, № 4. С. 507.
53. Fedoros E.I., Baldueva I.A., Perminova I.V., Badun G.A., Chernysheva M.G., Grozdova I.D., Melik-Nubarov N.S., Danilova A.B., Nekhaeva T.L., Kuznetsova A.I., Emelyanova N.V., Ryakhovskiy A.A., Pigarev S.E., Semenov A.L., Tyndyk M.L., Gubareva E.A., Panchenko A.V., Bykov V.N., Anisimov V.N. // Environ. Res. 2020. Vol. 191. 110049.
54. Novikov I.V., Pigaleva M.A., Naumkin A.V., Badun G.A., Levin E.E., Kharitonova E.P., Gromovych T.I., Gallyamov M.O. // Carbohydr. Polym. 2021. Vol. 258. 117614.
55. Chaschin I.S., Sinolits M.A., Badun G.A., Chernysheva M.G., Anuchina N.M., Krashennnikov S.V., Khugaev G.A., Petlenko A.A., Britikov D.V., Zubko A.V., Kurilov A.D., Dreger E.I., Bakuleva N.P. // Int. J. Biol. Macromol. 2022. Vol. 222. Part B. P. 2761.

56. *Badun G.A., Chernysheva M.G., Yakovlev R.Yu., Leonidov N.B., Semenenko M.N., Lisichkin G.V.* // *Radiochim. Acta.* 2014. Vol. 102, N 10. P. 941.
57. *Badun G.A., Chernysheva M.G., Grigorieva A.V., Eremina E.A., Egorov A.V.* // *Radiochim. Acta.* 2016. Vol. 104, N 8. P. 593.
58. *Abmetko I.V., Chernysheva M.G., Kulikova N.A., Konstantinov A.I., Popov A.G., Badun G.A., Perminova I.V.* // *Environ. Res.* 2021. Vol. 193. 110396.
59. *Chernysheva M.G., Myasnikov I.Yu., Badun G.A., Matorin D.N., Gabbasova D.T., Konstantinov A.I., Korobkov V.I., Kulikova N.A.* // *J. Soils Sedim.* 2018. Vol. 18, N 4. P. 1335.
60. *Chernysheva M.G., Chaschin I.S., Badun G.A., Vasil'ev V.G., Mikheev I.V., Shen T., Sinolits M.A., Bakuleva N.P.* // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2022. Vol. 656. 130373.
61. *Чернышева М.Г., Шень Т., Чащин И.С., Бадун Г.А.* // X Рос. конф. с междунар. участием «Радиохимия-2022»: Тез. докл. СПб., 26–30.09.2022. С. 63.
62. *Myasnikov I.Yu., Gopin A.V., Mikheev I.V., Chernysheva M.G., Badun G.A.* // *Mendeleev Commun.* 2018. Vol. 28. P. 495.
63. *Чернышева М.Г., Денисик М.Г., Попов А.Г., Бадун Г.А.* // X Рос. конф. с междунар. участием «Радиохимия-2022»: Тез. докл. СПб., 26–30.09.2022. С. 62.
64. *Бадун Г.А., Чернышева М.Г., Буняев В.А.* Заявка на патент RU 2022134382A от 27.12.2022.
65. *Bogacheva E.N., Gol'danskii V.I., Shishkov A.V., Galkin A.V., Baratova L.A.* // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 1998. Vol. 95, N 6. P. 2790–2794.
66. *Jumper J., Evans R., Pritzel A., Green T., Figurnov M., Ronneberger O., Tyniasuvunakool K., Bates R., Židek A., Potapenko A., Bridgland A., Meyer C., Kohl S. A. A., Ballard A. J., Cowie A., Romera-Paredes B., Nikolov S., Jain R., Adler J., Back T., Petersen S., Reiman D., Clancy E., Zielinski M., Steinegger M., Pacholska M., Berghammer T., Bodenstein S., Silver D., Vinyals O., Senior A.W., Kavukcuoglu K., Kohli P., Hassabis D.* // *Nature.* 2021. Vol. 596. P. 583.
67. *Thompson M.C., Yeates T.O., Rodriguez J.A.* // *F1000Res.* 2020. Vol. 9. P. 667.
68. *Agafonov D.E., Kolb V.A., Spirin A.S.* // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 1997. Vol. 94. № 24. P. 12892.
69. *Nemykh M.A., Efimov A.V., Novikov V.K., Orlov V.N., Arutyunyan A.M., Drachev V.A., Lukashina E.V., Baratova L.A., Dobrov E.N.* // *Virology.* 2008. Vol. 373, N 1. P. 61.
70. *Добров Е.Н., Ефимов А.В., Баратова Л.А.* // *Молекуляр. биология.* 2004. Т. 38, № 5. С. 945.
71. *Baratova L.A., Efimov A.V., Dobrov E.N., Fedorova N.V., Hunt R., Badun G.A., Ksenofontov A.L., Torrance L., Järvekülg L.* // *J. Virol.* 2001. Vol. 75, N 20. P. 9696.
72. *Dobrov E.N., Badun G.A., Lukashina E.V., Fedorova N.V., Ksenofontov A.L., Fedoseev V.M., Baratova L.A.* // *Eur. J. Biochem.* 2003. Vol. 270, N 16. P.3300.
73. *Lukashina E., Badun G., Fedorova N., Ksenofontov A., Nemykh M., Serebryakova M., Mukhamedzhanova A., Karpova O., Rodionova N., Baratova L., Dobrov E.* // *FEBS J.* 2009. Vol. 276. P. 7006.
74. *Lukashina E., Ksenofontov A., Fedorova N., Badun G., Mukhamedzhanova A., Karpova O., Rodionova N., Baratova L., Dobrov E.* // *Mol. Plant Pathol.* 2012. Vol. 13, N 1. P. 38.
75. *Ksenofontov A.L., Fedorova N.V., Badun G.A., Serebryakova M.V., Nikitin N.A., Evtushenko E.A., Chernysheva M.G., Bogacheva E.N., Dobrov E.N., Baratova L.A., Atabekov J.G., Karpova O.V.* // *PLoS ONE.* 2019. Vol.14, N 5. e0216905.
76. *Богачева Е.Н., Долгов А.А., Чуличков А.Л., Шишков А.В., Ксенофонтов А.Л., Федорова Н.В., Баратова Л.А.* // *Биооргани. химия.* 2012. Т. 38, № 1. С. 70.
77. *Ксенофонтов А.Л., Добров Е.Н., Федорова Н.В., Радюхин В.А., Бадун Г.А., Арутюнян А.М., Богачева Е.Н., Баратова Л.А.* // *Молекуляр. биология.* 2011. Т. 45, № 4. С. 689.
78. *Shishkov A., Bogacheva E., Fedorova N., Ksenofontov A., Badun G., Radyukhin V., Lukashina E., Serebryakova M., Dolgov A., Chulichkov A., Dobrov E., Baratova L.* // *FEBS J.* 2011 Vol. 278, N 24. P. 4905.
79. *Shishkov A.V., Goldanskii V.I., Baratova L.A., Fedorova N.V., Ksenofontov A.L., Zhirnov O.P., Galkin A.V.* // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 1999. Vol. 96, N 14. P. 7827.
80. *Богачева Е.Н., Гедрович А.В., Шишков А.В.* // *Коллоид. журн.* 2004. Т. 66, № 2. С. 166.
81. *Lukashina E. V., Badun G.A., Chulichkov A.L.* // *Biomol. Eng.* 2007. Vol. 24, N 1. P. 125.
82. *Шишков А.В., Богачева Е.Н.* // *Хим. физика.* 2014. Т. 33, № 7. С. 74.
83. *Богачева Е.Н., Долгов А.А., Шишков А.В.* // *Хим. физика.* 2012. Т. 31, № 6. С. 26.
84. *Богачева Е.Н., Долгов А.А., Чуличков А.Л., Шишков А.В.* // *Хим. физика.* 2012. Т. 31, № 8. С. 45.

85. Богачева Е.Н., Богачев А.Н., Дмитриев И.Б., Долгов А.А., Чуличков А.Л., Шишков А.В., Баратова Л.А. // Биофизика. 2011. Т. 56, № 6. С. 1024.
86. Гедрович А.В., Бадун Г.А. // Молекуляр. биология. 1992. Т. 26. С. 558.
87. Бадун Г.А., Федосеев В.М. // Радиохимия. 2001. Т. 43, № 3. С. 267.
88. Lu J.R., Su T. J., Thomas R.K., Penfold J., Webster J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1998. Vol. 94, N 21. P. 3279.
89. Lu J.R., Su T.J., Howlin B.J. // Phys. Chem. B. 1999. Vol. 103, № 28. P. 5903.
90. Wilson L.J., Adcock-Downey L., Pusey M.L. // Biophys. J. 1996. Vol. 71. P. 2123.
91. Chernysheva M.G., Badun G.A., Razzhivina I.A., Ksenofontov A.L. // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 2017. Vol. 520. P. 1.
92. Бадун Г.А., Чернышева М.Г., Позднякова В.Ю., Федосеев В.М. // Радиохимия. 2005. Т. 47, № 6. С. 536.
93. Lee E.S., Oh Y.T., Youn Y.S., Nam M., Park B., Yun J., Kim J.H., Song H.-T., Oh K.T. // Colloids Surf. B: Biointerfaces. 2011. Vol. 82, N 1. P. 190.
94. Chernysheva M.G., Shnitko A.V., Ksenofontov A.L., Arutyunyan A.M., Petoukhov M.V., Badun G.A. // Int. J. Biol. Macromol. 2020. Vol. 158. P. 721.
95. Chernysheva M.G., Shnitko A.V., Skrabkova H.S., Badun G.A. // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 2021. Vol. 629. P. 127503.
96. Чернышева М.Г., Бадун Г.А., Синолиц А.В., Егоров А.В., Егорова Т.Б., Попов А.Г., Ксенофонтов А.Л. // Радиохимия. 2021. Т. 63, № 2. С. 185.
97. Буняев В.А., Шнитко А.В., Чернышева М.Г., Ксенофонтов А.Л., Бадун Г.А. // Fullerenes, Nanotubes Carbon Nanostruct. 2022. Vol. 30. № 1. P.99.
98. Буняев В.А., Чернышева М.Г., Бадун Г.А. // X Рос. конф. с междунар. участием «Радиохимия-2022»: Тез. докл. СПб., 26–30.09.2022. С. 14.

# ПОЛУЧЕНИЕ $^{177}\text{Lu}$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ ВАКУУМНОЙ СУБЛИМАЦИИ

© 2023 г. И. Е. Алексеев<sup>а, б, \*</sup>, С. А. Кротов<sup>а</sup>

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

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

\*e-mail: iea-1960@khlopin.ru

Поступила в редакцию 26.11.2022, после доработки 04.01.2023, принята к публикации 09.01.2023

Предложена простая сублимационная технология разделения лютеция и иттербия, которая уже на стадии предварительных экспериментов показала свою эффективность: а) полнота отделения Yb в результате кратковременного термического отжига составляет не менее 98%, перегнанный продукт полностью свободен от  $^{177}\text{Lu}$ , дополнительная подготовка иттербия к повторному облучению не требуется; б) для окончательной очистки  $^{177}\text{Lu}$  от иттербия может быть использована традиционная ионообменная хроматография.

**Ключевые слова:** наработка и выделение  $^{177}\text{Lu}$ , вакуумная сублимация, радионуклидная терапия.

**DOI:** 10.31857/S0033831123020065, **EDN:** XFTVIS

## ВВЕДЕНИЕ

Точечная радионуклидная терапия направленного действия с использованием низкоэнергетичных  $\beta^-$ -излучателей и эмиттеров электронов Оже и конверсии – альтернатива дорогостоящим, с серьезными побочными эффектами (нейтронозахватная и адронная терапия), методам борьбы с онкологическими заболеваниями.

На сегодняшний день  $^{177}\text{Lu}$  является одним из нескольких перспективных радионуклидов, используемых в терапии эндокринных опухолей желудочно-кишечного тракта и опухолей предстательной железы [1–18]. Благодаря низким энергиям бета-частиц (табл. 1) и малому пробегу в живой ткани (около 670 мкм)  $^{177}\text{Lu}$  (наряду с  $^{161}\text{Tb}$ ) является идеальным радионуклидом для адресной терапии мелких опухолей и метастатических образований, при этом собственное гамма-излучение, сопровождающее распад радионуклида, пригодно для визуализации опухоли. Достаточно большой период полураспада позволяет проводить синтез сложных радиоактивных фармацевтических лечебных препаратов (РФЛП) и доставлять их в клиники.

В связи с принципиальной практической значимостью  $^{177}\text{Lu}$  для ядерной медицины ключевой целью настоящего исследования стала разработка простой и эффективной технологии получения целевого продукта, включая: а) выбор оптимального канала наработки  $^{177}\text{Lu}$ , пригодного для медицинских применений; б) анализ существующих методов, используемых для разделения лютеция и иттербия; в) экспериментальную апробацию сублимационного способа разделения Lu и Yb.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Приготовление циклотронных мишеней и проведение облучения*

Для приготовления мишеней использовали металлический иттербий (99.9%) естественного изотопного состава. Циклотронные мишени толщиной 400–420 мкм и диаметром 9 мм готовили холодным прессованием. Облучение образцов пучками дейтронов (потери энергии в мишенях составляли 9/0 МэВ) проводили на ускорителе МГЦ-20 Санкт-Петербургского политехнического университета. Для отвода тепла во время облучения мишени с использованием плотного механического

**Таблица 1.** Ядерно-физические характеристики радионуклидов, используемых в терапии опухолей малого размера [19]

Радионуклид	Период полураспада	Граничная энергия бета-частиц, кэВ (выход, %)	Энергия электронов Оже и конверсии, кэВ (выход, %)	Энергия гамма-кванта, кэВ (выход, %)
$^{99m}\text{Tc}$	6.01 ч	–	1.6/119.5(242)	140.5 (89.0)
$^{131}\text{I}$	8.03 сут	333.8 (7.2) 606.3 (89.6)	3.4/45.6 (<10)	364.5 (81.5)
$^{161}\text{Tb}$	6.89 сут	461.2 (25.7) 518.4 (65.0)	3.4/39.9 (206)	74.6 (10.2)
$^{177}\text{Lu}$	6.65 сут	175.5 (11.7) 383.9 (8.9) 496.8 (79.4)	6.2/111.3 (<22)	208.4 (10.4)

поджима крепили к охлаждаемой водой массивной (толщиной 2 мм) алюминиевой подложке.

*Экспериментальные методы изучения продуктов ядерных реакций, физико-химические исследования радиоактивных образцов*

Для изучения продуктов ядерных реакций, физико-химических исследований радиоактивных образцов использовали полупроводниковый гамма-спектрометр, включающий HPGe детекторы GX1018 (энергетическое разрешение по фотопику 88 кэВ не хуже 620 эВ, по фотопику 1332 кэВ – не хуже 1600 эВ) и GUL0035 (энергетическое разрешение по фотопику 5.9 кэВ не хуже 130 эВ), цифровой анализатор LYNX (Canberra Industries, США).

Калибровку спектрометра по эффективности детектирования рентгеновского и гамма-излучений с определенной энергией проводили с высокой точностью (погрешность не более 3.0%) с использованием источников, активность которых была определена абсолютными методами:

- 2π α-счета:  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{227}\text{Ac}$ ,  $^{228}\text{Th}$  (в условиях радиоактивного равновесия материнского и дочерних продуктов);
- 4π γ-счета: аттестованные в ранге вторичных эталонов РФ точечные источники  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{133}\text{Ba}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{228}\text{Th}$  и пр.;
- совпадений рентгеновского, бета- и гамма-излучений в схемах распадов радионуклидов, входящих в комплект спектрометрических эталонных источников гамма-излучения.

Обработку результатов измерений проводили с помощью программного комплекса Genie-2000 (разработчик – Canberra Industries).

**Сублимационное разделение лютеция и иттербия.** Облученную мишень помещали в кварцевую ампулу и подвергали отжигу при  $(1070 \pm 20)$  К в остаточном вакууме  $10^{-3}$  Торр в течение 30 мин (часть ампулы охлаждалась до комнатной температуры). Эффективность разделения контролировали с помощью гамма-спектрометрии: использовались фотопики 208.4 (10.4%) и 396.3 (6.5%)  $^{177}\text{Lu}$  и  $^{175}\text{Yb}$  соответственно [19]. После облучения ампула вскрывали и порознь измеряли ее «холодную» и «горячую» части.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Наработка  $^{177}\text{Lu}$ .**  $^{177}\text{Lu}$  может быть получен на различных типах установок при облучении изотопных мишеней Lu, Yb и Hf заряженными частицами, нейтронами, тормозным излучением [19–31] (рис. 1–5).

Анализ сечений ядерных реакций показывает, что основными методами наработки являются два реакторных – прямой  $^{176}\text{Lu}(n,\gamma)^{177}\text{Lu}$  и «косвенный»  $^{176}\text{Yb}(n,\gamma)^{177}\text{Yb} \rightarrow ^{177}\text{Lu}$ .

Очевидным преимуществом прямого способа получения  $^{177}\text{Lu}$  является предельная простота технической переработки облученных мишеней. Однако параллельно с  $^{177}\text{Lu}$  накапливается долгоживущий изомер (с периодом полураспада 160.44 сут [19]), наличие которого неприемлемо для большинства терапевтических процедур.

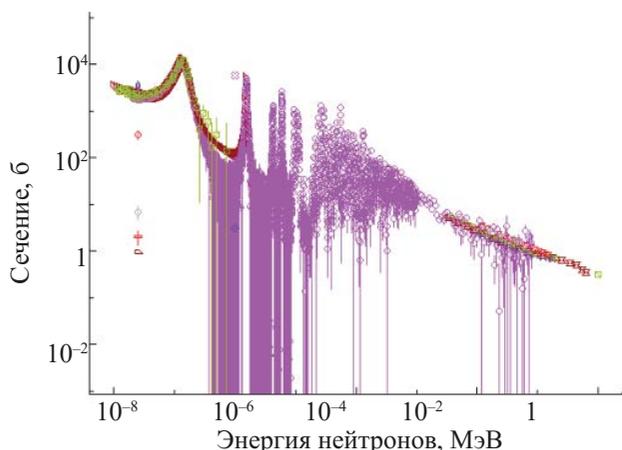


Рис. 1. Энергетическая зависимость сечений реакции  $^{176}\text{Lu}(n,\gamma)^{177}\text{Lu}$  [19, 23, 24, 26, 27, 31].

При другом способе наработки  $^{177}\text{Lu}$  ( $^{176}\text{Yb}(n,\gamma)^{177}\text{Yb} \rightarrow ^{177}\text{Lu}$ ) получается «безносительный» целевой продукт (удельная активность более 2.96 ТБк на мг мишени), медицинское применение РФЛП на основе которого практически не ограничено: радионуклидная терапия пептидных рецепторов, радиоиммунотерапия с использованием моноклональных антител и т.д.

Анализ имеющихся в литературе экспериментальных данных (см. рис. 2 и 3) показывает, что для количественной (сравнимой с реакторной) циклотронной наработки целевого продукта  $^{177}\text{Lu}$  необходимы дейтроны с энергией более 20 МэВ. При таких энергиях дейтронов и использовании высокообогащенных мишеней ( $^{176}\text{Yb}$ , 98%) выход  $^{177}\text{Lu}$

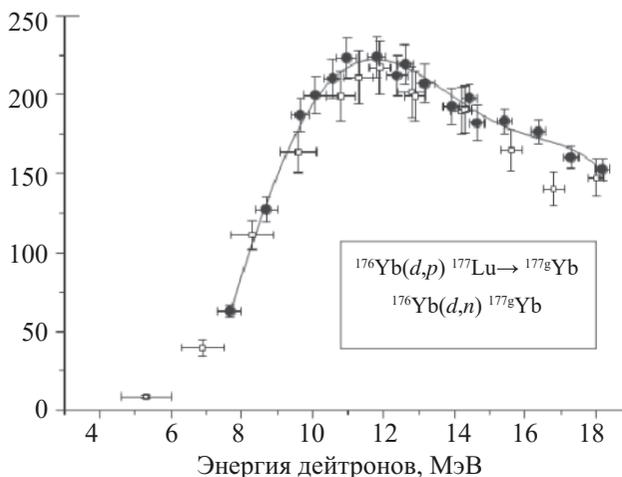


Рис. 3. Энергетическая зависимость сечений ядерных реакций получения  $^{177}\text{Lu}$  ( $^{177}\text{Lu}$ ) на пучках дейтронов [19, 21, 25, 28].

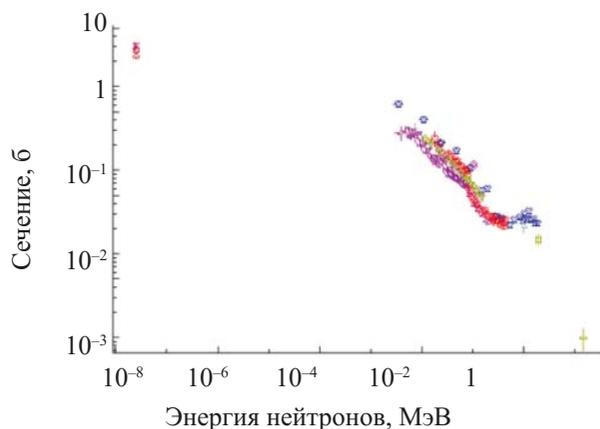


Рис. 2. Энергетическая зависимость сечений реакции  $^{176}\text{Yb}(n,\gamma)^{177}\text{Yb} \rightarrow ^{177}\text{Lu}$  [19, 20].

составляет  $15.2 \text{ МБк} \cdot \text{мкА}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ . Модельный эксперимент, проведенный нами на пучке циклотрона МГЦ-20 Санкт-Петербургского политехнического университета, подтвердил этот прогноз. Результаты гамма-спектрометрии показали, что соотношение короткоживущего (6.65 сут) и «паразитного» долгоживущего (160.44 сут) радионуклидов лутеция ( $^{177}\text{Lu}$  и  $^{177\text{m}}\text{Lu}$  соответственно) на конец облучения (ЕОВ) составляет 996 : 4.

Были оценены выходы целевого продукта в зависимости от потока тепловых нейтронов, тока дейтронов, диаметра, толщины и массы мишени (табл. 2).

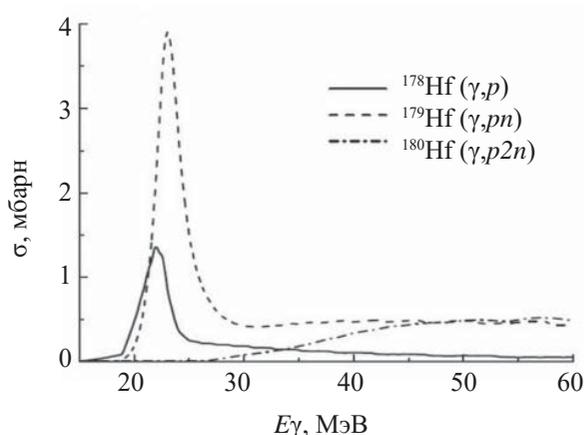


Рис. 4. Функции возбуждения реакций образования  $^{177}\text{Lu}$  при облучении гафния тормозными фотонами [19, 29].

**Таблица 2.** Выход  $^{177}\text{Lu}$  при реакторном и циклотронном облучениях

Поток тепловых нейтронов <sup>a</sup> , н·см <sup>-2</sup> ·с <sup>-1</sup>	Ток дейтронов <sup>b</sup> , мкА	Выход $^{177}\text{Lu}$ <sup>b</sup> , МБк·мг <sup>-1</sup> за 24 ч облучения
$2 \times 10^{13}$		18.5
	1	1.1
$5 \times 10^{13}$		48.1
	10	11.0
$1 \times 10^{14}$		94.0
	20	22.0
$4 \times 10^{14}$		377.4
	30	33.0
	50	55.0

<sup>a</sup> Сечение реакции  $^{176}\text{Yb}(n,\gamma)$  2.85 б.

<sup>b</sup> Диаметр мишени 0.9 см, толщина и масса мишени по  $^{176}\text{Yb}$  1090 мг·см<sup>-2</sup> и 337 мг соответственно, энергия дейтронов 21/7 МэВ.

<sup>b</sup> Степень изотопного обогащения стартового материала по  $^{176}\text{Yb}$  98%.

Следует отметить, что для количественной наработки  $^{177}\text{Lu}$  может быть использовано очень ограниченное число промышленных циклотронов, энергия дейтронов которых превышает 20 МэВ (У-150, НИИЭФА; Scanditronix MC40 и MC50; табл. 3).

Меньшие (практически на порядок) выходы целевого продукта, высокое, недопустимое для проведения терапевтических процедур, содержание долгоживущего изомера ( $0.04\%$  при обязательном соотношении  $^{177m}\text{Lu}/^{177}\text{Lu} \leq 1 \times 10^{-5}$ ) показывают полную несостоятельность циклотронной наработки  $^{177}\text{Lu}$ .

*Традиционные методы, используемые для разделения лютеция и иттербия*

Химическое разделение соседних лантаноидов Lu и Yb – весьма нетривиальная задача [18, 33–40]. В ранних работах (см., например, [33]) для извле-

**Таблица 3.** Характеристики промышленных циклотронов

Частица	Максимальная энергия, МэВ	Максимальный ток внешнего пучка, мкА
У-150, НИИЭФА		
<i>p</i>	22	50
<i>d</i>	22	50
$^4\text{He}$	44	50
Scanditronix MC40 [32]		
<i>p</i>	40	60
<i>d</i>	40	30
$^4\text{He}$	53	30

чения  $^{177}\text{Lu}$  была использована жидкостная экстракция, однако распространения такой метод не получил: за один акт экстракции извлекалось лишь 30% целевого продукта, требовалось многократное повторение процедуры для получения количественного выхода.

Для разделения Yb(III) и Lu(III) применялась и ионообменная хроматография. Максимальный выход – всего лишь 70% – был достигнут на сорбенте Dowex 50WX8 [36]. На сорбенте Resolve C18 при массе мишени всего в 1 мг удалось достичь 84%-ного выхода, однако для мишеней большей массы эффективность разделения резко уменьшалась.

В настоящее время для выделения  $^{177}\text{Lu}$  применяется метод экстракционной хроматографии на фосфорорганических сорбентах – различных модификациях LN resin [34]. Впоследствии методика была усовершенствована последовательным использованием двух новых сорбентов – LN2-resin и DGA resin [35]. Суммарный выход  $^{177}\text{Lu}$  за две стадии составил только 73%, время разделения – 4 ч. Несомненное достоинство данного способа – относительная простота регенерации обогащенного стартового мишенного материала ( $^{176}\text{Yb}$ ). Сегодня в подавляющем большинстве случаев различные вариации именно этой методики используются для выделения  $^{177}\text{Lu}$  [37–40].

Приведенный выше короткий анализ показывает, что классические химические способы переработки облученных иттербиевых мишеней являются малоэффективными: потери целевых радионукли-

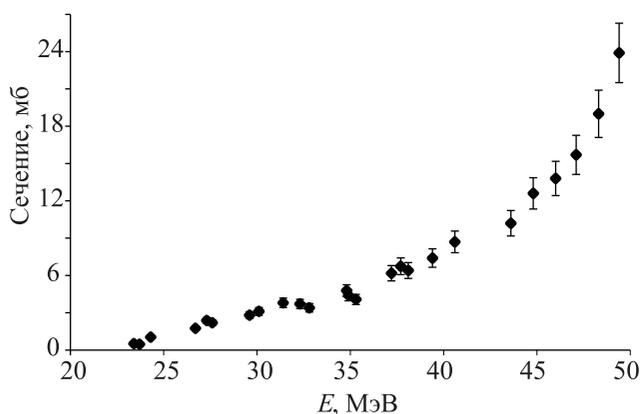


Рис. 5. Энергетическая зависимость сечений ядерных реакций  $^{174}\text{Yb}(\alpha, x)^{177}\text{Lu}$  [22, 30].<sup>1</sup>

дов превышают допустимый порог, а радионуклидная и химическая чистота часто не соответствуют значениям, позволяющим применять их в клинической медицине.

#### *Разработка сублимационной схемы разделения Lu Yb, выбор исходного стартового материала*

Многолетняя практика использования разнообразных термических методов получения радионуклидов (см., например, [41–44]) позволяет рассматривать эти методы как разумную альтернативу и при промышленном производстве чрезвычайно востребованного сегодня терапевтического  $^{177}\text{Lu}$ .

Благодаря колоссальной разнице давления паров металлических лютеция и иттербия над этими веществами [45] (рис. 6) для извлечения  $^{177}\text{Lu}$  может быть использована вакуумная дистилляционная сепарация облученных мишеней, которая должна проводиться при температуре и давлении, обеспечивающих полную отгонку стартового материала ( $^{176}\text{Yb}$ ) и полностью исключающих летучесть целевого радионуклида ( $^{177}\text{Lu}$ ). В основе способа – различие скоростей испарения и парциальных давлений пара разделяемых элементов над твердой фазой. Температуру обработки облученных мишеней выбирают на основании сведений о давлении паров разделяемых элементов, а скорость отгонки стартового материала (т.е. время выделения целево-

<sup>1</sup> Приведена энергетическая зависимость сечений ядерных реакций с участием ионов  $^4\text{He}$  и изотопов иттербия с массовыми числами 174 и 176, приводящих к получению короткоживущего изомера лютеция (фактически – суммарный выход целевого продукта по различным ядерным каналам).

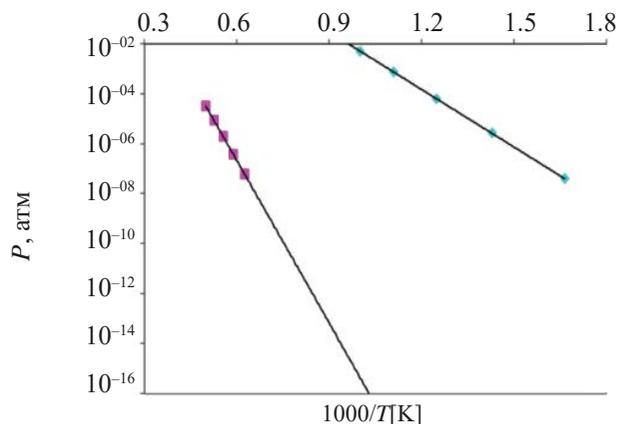


Рис. 6. Зависимость давления пара Yb и Lu от температуры. (Lu – красные точки, Yb – зеленые точки)

го радионуклида) определяется в таком случае по формуле Лэнгмюра. В области вероятных рабочих температур, 1000–1100 К, разница в давлениях паров разделяемых элементов составляет 16 порядков, что позволяет количественно и за одну стадию выделить образовавшийся в результате реакторного облучения  $^{177}\text{Lu}$ .

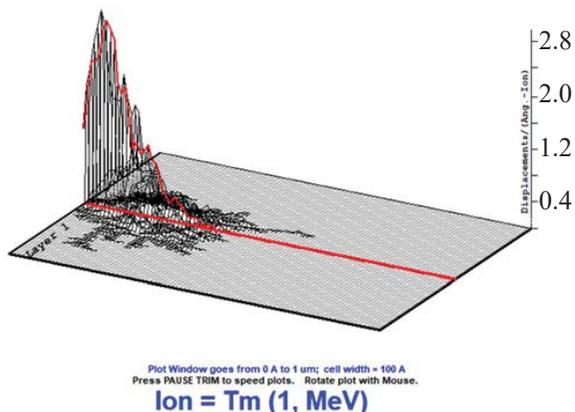
В качестве альтернативных материалов для разработки  $^{177}\text{Lu}$  нами были рассмотрены нитрид и карбид иттербия ( $\text{YbN}$  и  $\text{Yb}_3\text{C}$  соответственно), имеющие высокое давление паров Yb и Lu над этими веществами в области температур, предшествующих плавлению, обладающие металлической проводимостью, а, следовательно, и достаточно высокой теплопроводностью, позволяющей сохранить мишень в процессе облучения. Однако оценочные расчеты радиационной устойчивости  $\text{YbN}$ ,  $\text{Yb}_3\text{C}$  и металлического Yb под пучками нейтронов и ядер отдачи – продуктов реакций, идущих с нулевым энергетическим порогом:  $^{176}\text{Yb}(n,p)^{176}\text{Tm}$ ;  $^{176}\text{Yb}(n,d)^{176}\text{Tm}$ ,  $^{176}\text{Yb}(n,^4\text{He})^{173}\text{Yb}$  [19, 46] – показали, что реальной альтернативы металлическому иттербию нет (рис. 7).

#### *Экспериментальная апробация сублимационной схемы разделения*

Для экспериментальной апробации предложенного решения была использована облученная дейтронами на пучке циклотрона МГЦ-20 металлическая мишень – иттербий естественного изотопного состава массой 337 мг. Для наблюдения за процессом вакуумной дистилляционной сепарации были

**Total Displacements**

Total Displacements = 17362 / Ion  
 Total Vacancies = 16329 / Ion  
 Replacement Collisions = 1033 / Ion



**Рис. 7.** Картина радиационных нарушений в металлической  $^{176}\text{Yb}$  мишени в случае энергии ядер отдачи Tm, образовавшихся по каналам ( $n,p$ ) или ( $n,d$ ), равной 1 МэВ (диаметр зоны повреждений 1 мкм).

использованы  $^{177}\text{Lu}$  и «паразитный»  $^{175}\text{Yb}$  (канал  $^{176}\text{Yb}(d,p)$ ), количества которых на конец облучения составляли 61.8 и 78.2 кБк соответственно.

Проведенные измерения показали, что чуть менее 2% иттербия все-таки остается в горячей зоне – это, скорее всего, связано с образованием труднолетучего  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  ( $T_{\text{пл}} = 4703$  К,  $T_{\text{кип}} = 4573$  К) в процессе приготовления мишени или во время ее сублимации.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Предложена простая сублимационная технология разделения лютеция и иттербия, которая уже на стадии предварительных экспериментов показала свою эффективность: а) полнота отделения Yb в результате кратковременного термического отжига составляет не менее 98%, перегнаный продукт полностью свободен от  $^{177}\text{Lu}$ , дополнительная подготовка иттербия к повторному облучению не требуется; б) для окончательной очистки  $^{177}\text{Lu}$  от иттербия может быть использована традиционная ионообменная хроматография. Предварительная (перед облучением) очистка металлического обогащенного  $^{176}\text{Yb}$  от следов оксида и труднолетучих химических примесей, снижение количества остаточного кислорода во время сублимации облучен-

ных мишеней позволят провести разделение лютеция и иттербия всего лишь в одну стадию.

**ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА**

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-00777).

**КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ**

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Wehrmann C., Senfleben S., Zachert C., Müller D., Baum R.P. // *Cancer Biother. Radiopharm.* 2017. Vol. 22. P. 406–416.
2. Kwekkeboom D.J., de Herder W.W., Kam B.L. // *J. Clin. Oncol.* 2008. Vol. 26. P. 2124–2130.
3. Lee S.-Y., Hong Y.-D., Pyun M.-S., Felipe P.M., Choi S.J. // *Appl. Radiat. Isot.* 2009. Vol. 67. P. 1185–1189.
4. Van Essen M., Krenning E.P., Kam B.L., de Herder W.W., Feelders R.A., Kwekkeboom D.J. // *J. Nucl. Med.* 2010. Vol. 51. P. 383–389.
5. Lehenberger S., Barkhause C., Cohrs S., Fischer E., Grünberg J., Hohn A., Köster U., Schibli R., Türler A., Zhernosekov K. // *Nucl. Med. Biol.* 2011. Vol. 38. P. 917–924.
6. Kam B.L.R., Teunissen J.J.M., Krenning E.P., de Herder W.W., Khan S., van Vliet E.I., Kwekkeboom D.J. // *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging.* 2012. Vol. 39. P. 103–112.
7. Müller C., Schibli R. // *Front. Oncol.* <https://doi.org/10.3389/fonc.2013.0024>.
8. Nichols A.L., Capote R. // *Nucl. Data Sheets.* 2014. Vol. 120. P. 239–241.
9. Pandeya U., Gamrea N., Pandurang Lohara Sh., Dasha A. // *Appl. Radiat. Isot.* 2017. Vol. 127. P. 1–6.
10. Muller C., Domnanich K.A., Umbricht C.A., van der Meulen N.P. // *Br. J. Radiol.* 2018. Vol. 91. Article 20180074.
11. Uccelli L., Martini P., Cittanti C., Carnevale A., Missiroli L., Giganti M., Bartolomei M., Boschi A. // *Molecules.* 2019. Vol. 24. Article 640.
12. Teresa Duran M., Juget F., Nadjadi Y., Bochud F., Grundler P.V., Gracheva N., Talip Z., van der Meulen N.P., Bailat C. // *Appl. Radiat. Isot.* 2020. Vol. 159. Article 109085.

13. Nedjadi Y., Juget F., Desorgher L., Teresa Duran M., Bochud F., Müller C., Talip Z., van der Meulen N.P., Bailat C. // *Appl. Radiat. Isot.* 2020. Vol. 166. Article 109411.
14. Talip Z., Favaretto C., Geistlich S., van der Meulen N.P. // *Molecules.* 2020. Vol. 25. Article 966.
15. Juget F., Talip Z., Buchillier T., Teresa Duran M., Nedjadi Y., Desorgher L., Bochud F., Grundler P., van der Meulen N.P., Bailat C. // *Appl. Radiat. Isot.* 2021. Vol. 174. Article 109770.
16. Nava-Cabrera M., Azorín-Vega E., Oros-Pantoja R., Aranda-Lara L. // *Appl. Radiat. Isot.* 2021. Vol. 176. Article 109898.
17. Villas Boas C.A.W., de Jesus Silva J., Pereira Dias L.A., Branda Freire M.R., Mascarenhas Balieiro L., Ferreira dos Santos C.S., Franchesqueti Vivaldini B., Benedetto R., Perez Vieira D., Souza Passos P.Q., Marumo M.H., Teixeira L.F.S., Bortoleti de Araújo E. // *Appl. Radiat. Isot.* 2022. Vol. 180. Article 110064.
18. Shalgunov V., Engudar G., Bohrmann L., Wharton L., Maskell K., Johann K., Barz M., Schaffer P., Herth M.M., Radchenko V. // *Nucl. Med. Biol.* 2022. Vol. 104–105. P. 11–21.
19. Brookhaven National Laboratory. National Nuclear Data Center. [www.nndc.bnl.gov](http://www.nndc.bnl.gov).
20. Hashimoto K., Matsuoka H., Uchida S. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2003. Vol. 255. P. 575–579.
21. Hermanne A., Takacs S., Goldberg M.B., Lavie E., Shubin Yu.N., Kovalev S. // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* 2006. Vol. 247. P. 223–231.
22. Király B., Tárkányi F., Takács S., Hermanne A., Kovalev S.F., Ignatyuk A.V. // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* 2008. Vol. 266. P. 3919–3926.
23. Zhernosekov K.P., Perego R.C., Dvorakova Z., Henkelmann R., Turler A. // *Appl. Radiat. Isot.* 2008. Vol. 66. P. 1218–1220.
24. Dvorakova Z., Henkelmann R., Lin X., Turler A., Gerstenberg H. // *Appl. Radiat. Isot.* 2008. Vol. 66. P. 147–151.
25. Manenti S., Groppi F., Gandini A., Gini L., Abbas K., Holzwarth U., Simonelli F., Bonardi M. // *Appl. Radiat. Isot.* 2011. Vol. 69. P. 37–45.
26. Duodo G.O., Akaho E.H.K., Serfor-Armah Y., Nyarko B., Achorido E.A. // *Appl. Radiat. Isot.* 2011. Vol. 69. P. 588–593.
27. Chakraborty S., Vimalnath K.V., Lohar S.P., Shetty P., Dash A. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2014. Vol. 302. P. 233–243.
28. Manenti S., Bonardi M.L., Gini L., Groppi F. // *Nucl. Med. Biol.* 2014. Vol. 41. P. 407–409.
29. Kazakov A.G., Belyshev S.S., Ekatoва T.Y., Khankin V.V., Kuznetsov A.A., Aliev R.A. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2018. Vol. 317. P. 1469–1476.
30. Saito M., Aikawa M., Murata T., Ukon N., Komori Yu., Haba H., Takács S. // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* 2019. Vol. 453. P. 15–21.
31. Sairanbayev D., Koltochnik S., Shaimerdenov A., Chakrova Y., Gurin A., Kenzhin Y. // *Appl. Radiat. Isot.* 2021. Vol. 169. Article 109561.
32. Abbas K., Holzwarth U., Simonelli F., Gibson N., Stamm H. Use of the Scanditronix MC 40 cyclotron of the JRC (EC) for FDG production in compliance with the European GMP // *Cyclotrons and Their Applications 2004: Proc. Seventeenth Int. Conf.*
33. Lahiri S., Nayak D., Nandy M., Das N.R. // *Appl. Radiat. Isot.* 1998. Vol. 49. P. 911–913.
34. Knapp F.F. jr., Mirzadeh S., Beets A.L., Du M. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2005. Vol. 263. P. 503–509.
35. Horwitz E.P., McAlister D.R., Bond A.H., Barrans R.E., Williamson J.M. // *Appl. Radiat. Isot.* 2005. Vol. 63. P. 23–36.
36. Van So L., Morcos N., Zaw M., Pellegrini P., Greguric I. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2008. Vol. 277. P. 663–673.
37. Bilewicz A., Żuchowska K., Bartoś S. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2009. Vol. 280. P. 167–169.
38. Chakravarty R., Das T., Dash A., Venkatesh M. // *Nucl. Med. Biol.* 2010. Vol. 37. P. 811–820.
39. Park U.J., Lee J.-S., Choi K.H., Nam S.S., Hyan Yu K. // *Appl. Radiat. Isot.* 2016. Vol. 115. P. 8–12.
40. Казаков А.Г. Новые способы получения <sup>149,152,155</sup>Tb, <sup>89</sup>Zr и <sup>177</sup>Lu для ядерной медицины: Дис. ... к.х.н. М., 2019. 126 с.
41. Алексеев И.Е., Бондаревский С.И., Еремин В.В. Патент РФ № 2102125 (приоритет 15.05.92 г.); <https://patentdb.ru/patent/2102125>.
42. Алексеев И.Е., Бондаревский С.И., Еремин В.В. Патент РФ № 2102809 (приоритет 17.02.92 г.); [https://yandex.ru/patents/doc/RU2102809C1\\_19980120](https://yandex.ru/patents/doc/RU2102809C1_19980120).
43. Алексеев И.Е., Бондаревский С.И., Еремин В.В. Патент РФ № 2102810 (приоритет 17.02.92 г.); <https://www.freepatent.ru/patents/2102810>.
44. Кротов С.А. Термические методы выделения медицинских радионуклидов из облученных мишеней: Дис. ... к.х.н. СПб., 2020. 153 с.
45. Свойства элементов: Справ. / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1976. Ч. 1. 599 с.
46. Particle Interactions with Matter. Home Page: <http://www.srim.org>.

# ОБОСНОВАНИЕ ПРАКТИЧЕСКОЙ РЕАЛИЗУЕМОСТИ СХЕМЫ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПУРЕКС-ПРОЦЕССА С ПОВЫШЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ТБФ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2023 г. А. А. Наумов\*, Н. Д. Голецкий, Е. А. Пузиков,  
М. В. Мамчич, А. С. Кудинов, П. И. Сорока

*Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д. 28*  
\* e-mail: [naumov@khlopin.ru](mailto:naumov@khlopin.ru)

Поступила в редакцию 16.01.2023, после доработки 16.01.2023, принята к публикации 30.01.2023

С целью расширения имеющейся базы данных по экстракции компонентов ОЯТ получены экспериментальные данные по экстракции азотной кислоты, уранилнитрата, технеция и циркония в 50%-ном ТБФ в изопаре М. Проведены сравнительные расчеты равновесного распределения компонентов ОЯТ по ступеням экстракционных блоков в схеме модифицированного Пурекс-процесса с использованием растворов 30 и 45% ТБФ в изопаре М. Показано, что разница плотностей органической и водной фазы при насыщении экстракта ураном до 165–172 г/л (50% ТБФ–изопар М) составляет менее 2%, что недостаточно для работы центробежных экстракторов. Верхний предел концентрации ТБФ должен быть ограничен на уровне 40–45 %, что соответствует разности плотностей 5–7%. Расчеты по математической модели с использованием 45%-ного ТБФ в изопаре М показывают ряд преимуществ по извлечению Zr и Tc из высокоактивного рафината и их последующей локализации в соответствующие реэкстракты.

**Ключевые слова:** экстракция, трибутилфосфат, изопар М, азотная кислота, уран, цирконий, технеций, модифицированный Пурекс-процесс.

**DOI:** 10.31857/S0033831123020077, **EDN:** XIYAIC

Ранее нами была предложена комбинированная модифицированная схема экстракционной переработки ОЯТ, в которой фракционирование ВАО является одной из стадий Пурекс-процесса с использованием единого экстрагента – 50%-ного ТБФ в предельных углеводородах [1, 2]. Одним из основных преимуществ увеличения концентрации ТБФ в первом экстракционном цикле является повышение производительности установки, что дает снижение объема высокоактивного рафината, поступающего на операции упаривания и остекловывания.

Следует отметить, что имеющиеся в литературе данные по совместной экстракции урана

и азотной кислоты относятся к диапазону концентраций ТБФ 15–40%. В связи с этим задачей данной работы являлось расширение экспериментальной базы данных по равновесному распределению азотной кислоты, урана, технеция и циркония при концентрации ТБФ в изопаре М 50% и верификация математической модели при более высоких концентрациях экстрагента.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе для проведения исследований использовали реактивы квалификации х.ч. и ч.д.а.

Концентрацию азотной кислоты определяли прямым титрованием с индикатором бромкре-

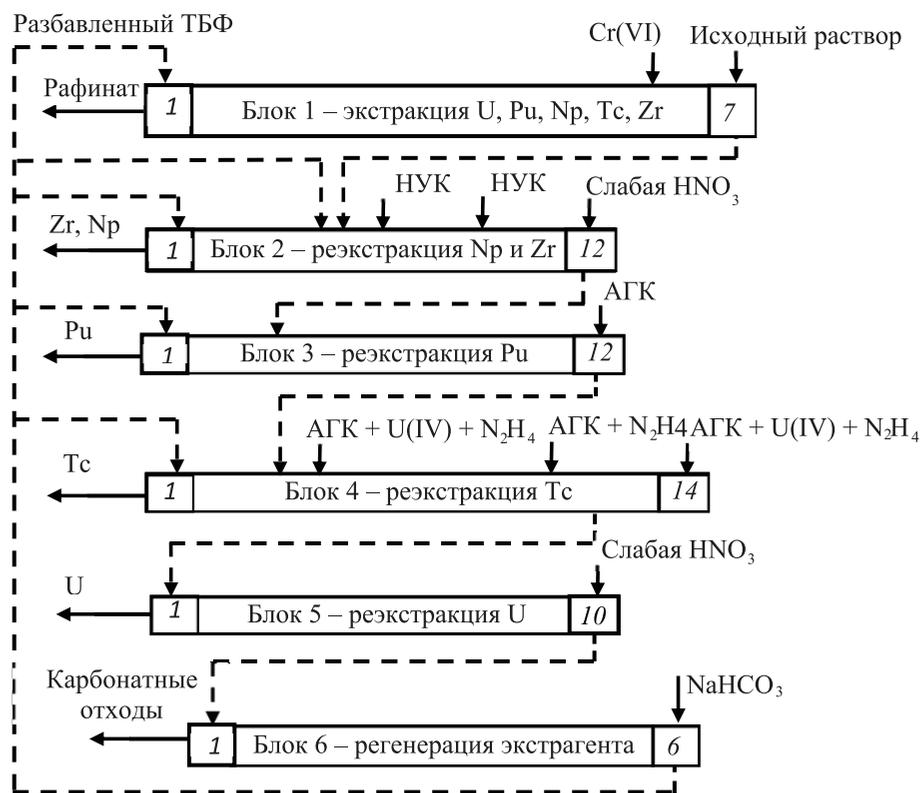


Рис. 1. Принципиальная схема модифицированного Пурекс-процесса.

золотой синий, а в присутствии солей урана – объемным титрованием раствором гидроксида натрия с индикатором в среде 2% NaF [5]. Концентрацию U определяли ваданатометрическим титрованием [6]. Концентрацию Zr определяли с ализариновым красным S спектрофотометрическим методом [7]. Концентрацию Tc определяли стандартным спектрофотометрическим методом с тиомочевинной [8].

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

Лабораторные опыты проводили на модельных растворах, экстракцию азотной кислоты, уранилнитрата, циркония и технеция проводили в раствор 50% ТБФ в изопаре М при температуре  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  и времени контакта фаз 5 мин.

В качестве объекта математического моделирования была выбрана схема модифицированного Пурекс-процесса (рис. 1). Она включает такие операции, как извлечение U, Pu, Np,

Tc и Zr соэкстракцией последнего с Cr(VI) на первом блоке, реэкстракцию Zr и Np(V), стабилизированного надуксусной кислотой (НУК), на втором блоке. На третьем блоке проводится реэкстракция Pu ацетогидроксамовой кислотой (АГК), а на четвертом – реэкстракция Tc(IV), предварительно восстановленного с помощью U(IV). На пятом блоке осуществляется реэкстракция урана, а на последнем, шестом – регенерация экстрагента гидрокарбонатом натрия. В качестве исходного раствора ОЯТ для моделирования использовался следующий состав: U 550 г/л,  $\text{HNO}_3$  1.9 моль/л, Zr 2 г/л, Tc 660 мг/л, что соответствует топливу ВВЭР-1000 с выгоранием 50 ГВт·сут/т по исследуемым компонентам.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Лабораторные исследования

Для исследования поведения некоторых элементов первого экстракционного цикла были

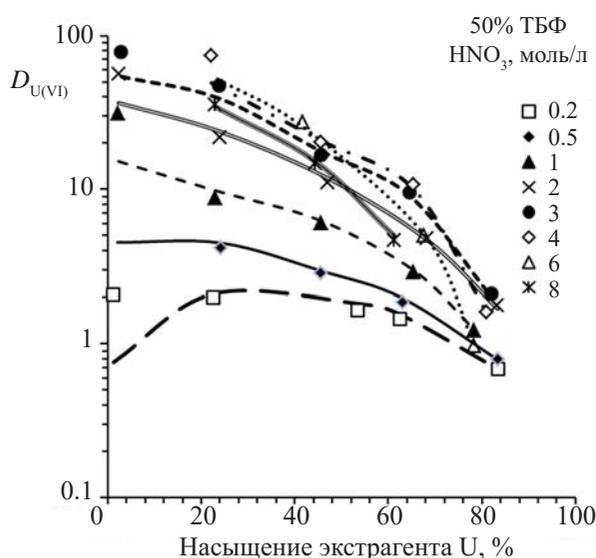


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения уранилнитрата от насыщения органической фазы при различной концентрации азотной кислоты при экстракции в 50 % ТБФ (точки – эксперимент, линии – расчет по модели).

получены зависимости распределения U, Tc и Zr от концентрации азотной кислоты и от степени насыщения органической фазы ураном. В качестве экстракционной системы использовали 50%-ный ТБФ в изопаре М. Для испытаний готовили модельные растворы с варьированием концентраций 0.2–8 моль/л  $\text{HNO}_3$  и 5–170 г/л урана.

На рис. 2 представлена зависимость коэффициентов распределения уранилнитрата от насыщения органической фазы, а на рис. 3 – аналогичные данные для циркония и технеция при различной концентрации азотной кислоты в водной фазе. Полученные зависимости имели характер, аналогичный зависимостям для 30%-ного ТБФ в изопарафинах. Максимальные значения коэффициентов распределения уранилнитрата были получены при концентрации 4–6 моль/л  $\text{HNO}_3$ . Коэффициенты распределения циркония резко возрастают с увеличением концентрации  $\text{HNO}_3$ , в то время как коэффициенты распределения технеция имеют максимум при кислотности около 1 моль/л  $\text{HNO}_3$ . Коэффициенты распределения циркония снижаются с увеличением насыщения экстрагента.

Для технеция при низкой кислотности также наблюдается снижение коэффициентов распределения с увеличением содержания уранилнитрата в органической фазе. Однако при кислотности выше 2 моль/л  $\text{HNO}_3$  тренд меняется на противоположный, и повышение насыщения экстрагента уранилнитратом вызывает возрастание коэффициентов распределения (рис. 3).

#### Математическое моделирование

Сопоставление представленных в предыдущем разделе экспериментальных данных с результатами расчетов по унифицированной модели [3, 4] для системы с 50%-ным ТБФ в изопаре М показало, что в рабочем диапазоне концентраций компонентов отклонение расчетных значений коэффициентов распределения от экспериментальных не превышает погрешности их измерений и составляет менее 10%. Таким образом, корректировки значений констант равновесий и параметров, отражающих влияние концентрации экстрагента, не потребовалось. Некоторое расхождение расчетных и экспериментальных данных наблюдалось для Zr и Tc только при кислотности водной фазы, равной 6 моль/л  $\text{HNO}_3$ , однако столь высокие концентрации азотной кислоты не используют в данном технологическом процессе.

В классическом варианте Пурекс-процесса при использовании 30%-ного ТБФ в изопаре М насыщение экстракта ураном составляет 102–105 г/л (до 82% от полного насыщения экстракта), что позволяет снизить экстракцию избыточной азотной кислоты в головном блоке. При переходе на 50% ТБФ в изопаре М для сохранения одинаковых условий с классическим вариантом схемы необходимо повысить насыщение экстракта ураном на головном блоке до 165–172 г/л. При работе на таких насыщениях уже требуется учитывать разность плотностей водной и органической фазы, насыщенных тяжелыми металлами, в связи с возможным образованием инверсии фаз или образования не отличимых по плотности фаз.

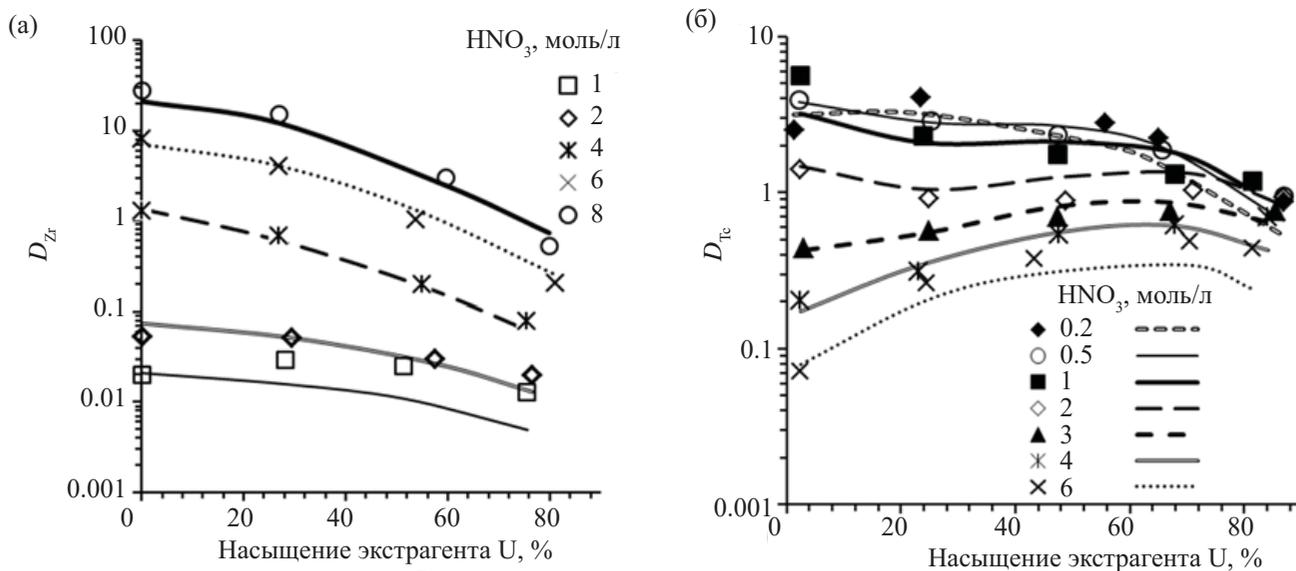


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения циркония (а) и технеция (б) от насыщения органической фазы при различной концентрации азотной кислоты при экстракции в 50%-ный ТБФ (точки – эксперимент, линии – расчет по модели).

С помощью унифицированной модели был проведен расчет отношения плотностей органической и водной фаз при насыщении экстракта ураном с использованием 30 и 50%-ного ТБФ (рис. 4). Установлено, что при использовании 50%-ного ТБФ разность плотностей органической и водной фаз составляет менее 2%. На сегодняшний день ни одна из существующих конструкций центробежных экстракторов [9]

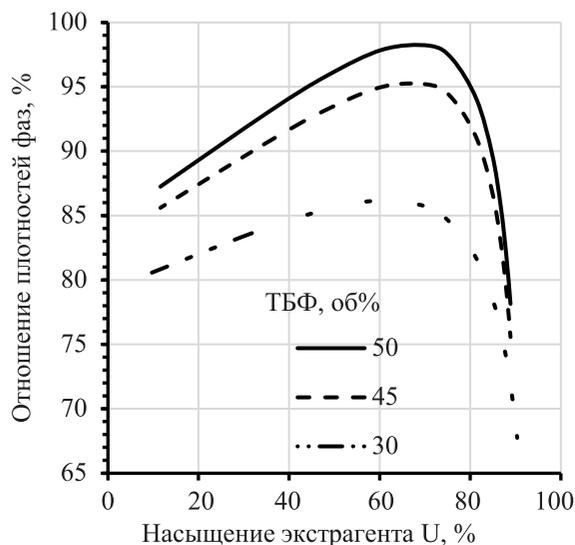


Рис. 4. Влияние насыщения экстракта ураном на отношение плотностей органической и водной фазы при экстракции из равновесной 1.5 моль/л  $\text{HNO}_3$ .

не приспособлена к эффективному разделению фаз при таком отношении плотностей. В связи с этим были проведены аналогичные расчеты для 45%-ного ТБФ (рис. 4). В таких условиях минимальная разность плотностей составит от 5 до 7%, что уже достаточно для работы экстракционного оборудования. С учетом возможных аварийных и нештатных ситуаций при работе экстракционного каскада необходимо верхний предел концентрации ТБФ в экстракционной смеси ограничить на уровне 40–45%. В связи с этим дальнейшие расчеты проводили с использованием 45%-ного ТБФ как предельно насыщенный тяжелыми металлами вариант работы схемы.

Был проведен расчет распределения азотной кислоты, урана, циркония и технеция по схеме модифицированного Пурекс-процесса с использованием 45%-ного раствора ТБФ с последующим сопоставлением полученных данных с расчетами для 30%-ного ТБФ (рис. 5–9).

На головном блоке насыщение экстракта ураном в обоих случаях составляет 82%. Таким образом, с 45%-ным ТБФ удастся повысить производительность блока по урану на 50% по сравнению с 30%-ным ТБФ (содержание

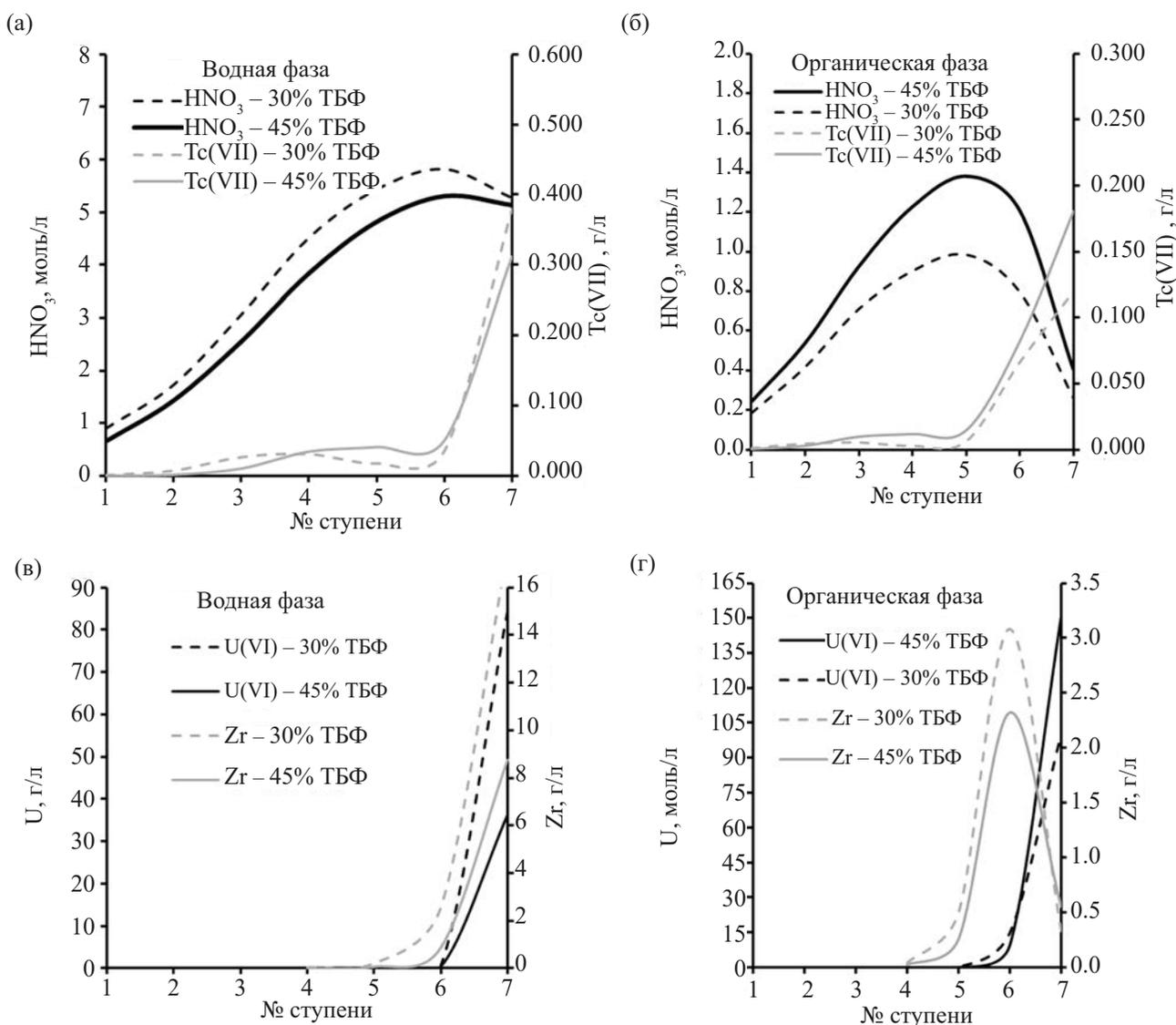


Рис. 5. Расчетное распределение  $\text{HNO}_3$ , Tc (а, б), U, Zr (в, г) по ступеням первого блока в водной и органической фазах при использовании 30 и 45%-ного ТБФ

$\text{U(VI)}$  в экстракте 151 г/л против 101 г/л). При этом повышается извлечение Tc и Zr, причем накопление последнего в 6-й ступени 1.3 раза меньше, что может предотвратить возможное образование осадка молибдата циркония. Также стоит отметить образование пика концентрации азотной кислоты в безурановой зоне в 4-й и 5-й ступенях. В случае технологического нарушения это может привести к повышению кислотности в водной фазе второго блока. При этом экстракт урана на выходе содержит в 2 раза больше азотной кислоты, что тоже может

вызывать сложности при стабилизации  $\text{Np(V)}$  надуксусной кислотой и его реэкстракции.

На втором блоке профили азотной кислоты в водной и органической фазах несколько схожи. Однако в случае с 45%-ным ТБФ ее концентрация в органической фазе несколько выше, при этом сокращается сброс  $\text{Tc(VII)}$  с промывным раствором в три раза при полной локализации Zr на данном блоке. В случае реэкстракции Zr в органической фазе на третьей ступени можно наблюдать накопление Zr, которое в 1.5 раза

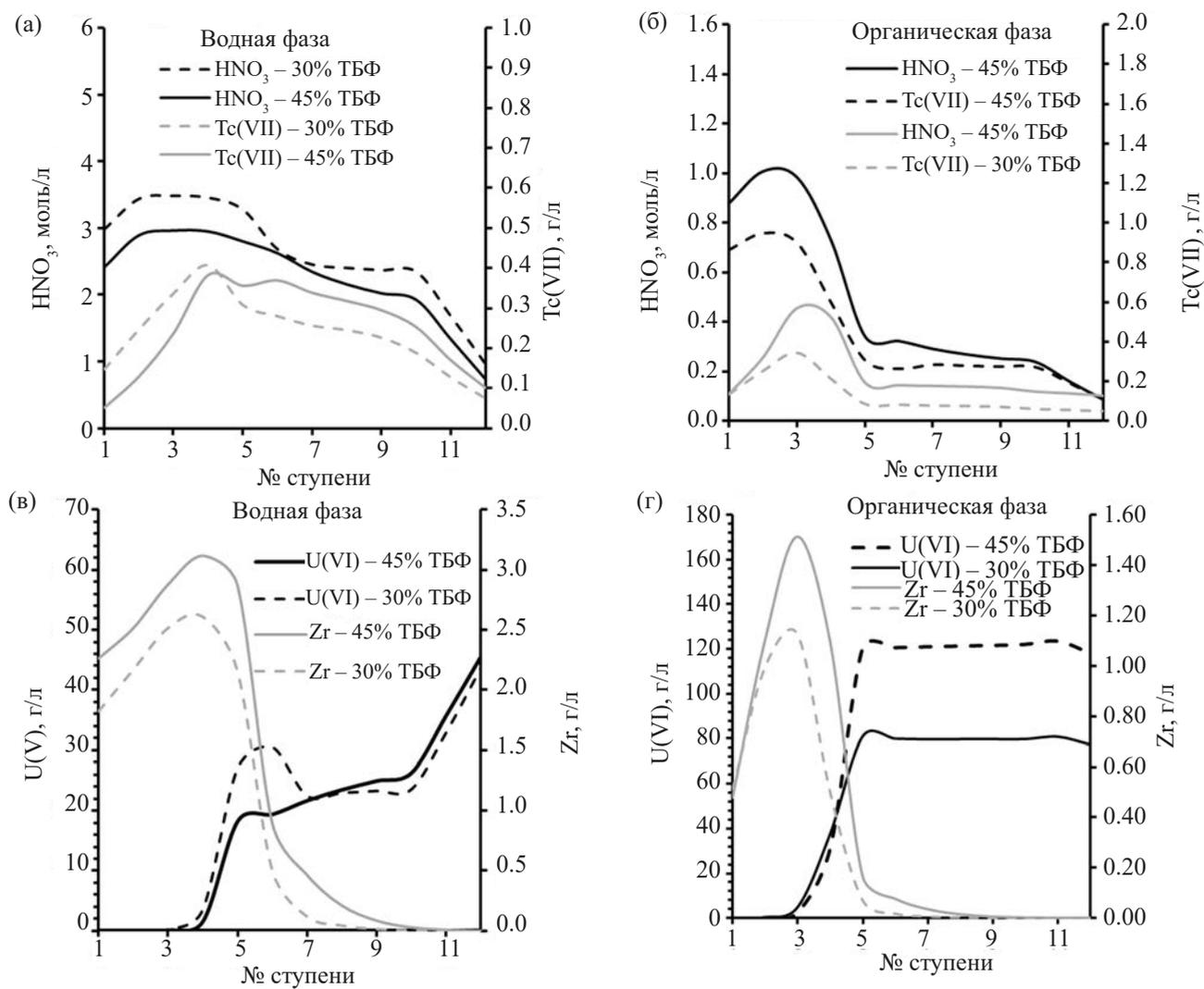


Рис. 6. Расчетное распределение  $\text{HNO}_3$ , Tc (а, б), U(VI), Zr (в, г) по ступеням второго блока в водной и органической фазах при использовании 30 и 45%-ного ТБФ.

выше, чем с 30%-ным ТБФ, что может негативно повлиять на его рекстракцию в случае технологического нарушения работы блока.

На предполагаемом третьем блоке рекстракции плутония кислотные профили в органической фазе имеют одинаковый характер, однако в водной фазе при 30% ТБФ наблюдается повышение концентрации азотной кислоты в 5-й ступени, тогда как при 45% ТБФ накопление азотной кислоты не наблюдается.

На четвертом блоке ключевой операцией является рекстракция технеция за счет восстановительной обработки U(IV), приводящей

к переходу Tc(VII) в Tc(IV). Однако поведение Tc(IV) в настоящее время не учитывается математической моделью, поэтому профили распределения Tc в данном блоке не представлены. В случае 45%-ного ТБФ сброс урана в промывной раствор понижается более, чем в 10 раз по сравнению с классическим вариантом и составляет менее 1 мг/л. При этом экстракт урана содержит в три раза больше азотной кислоты, что будет негативно влиять на рекстракцию на соответствующем блоке.

Для рекстракции урана на пятом блоке при использовании 45%-ного ТБФ требуется уве-

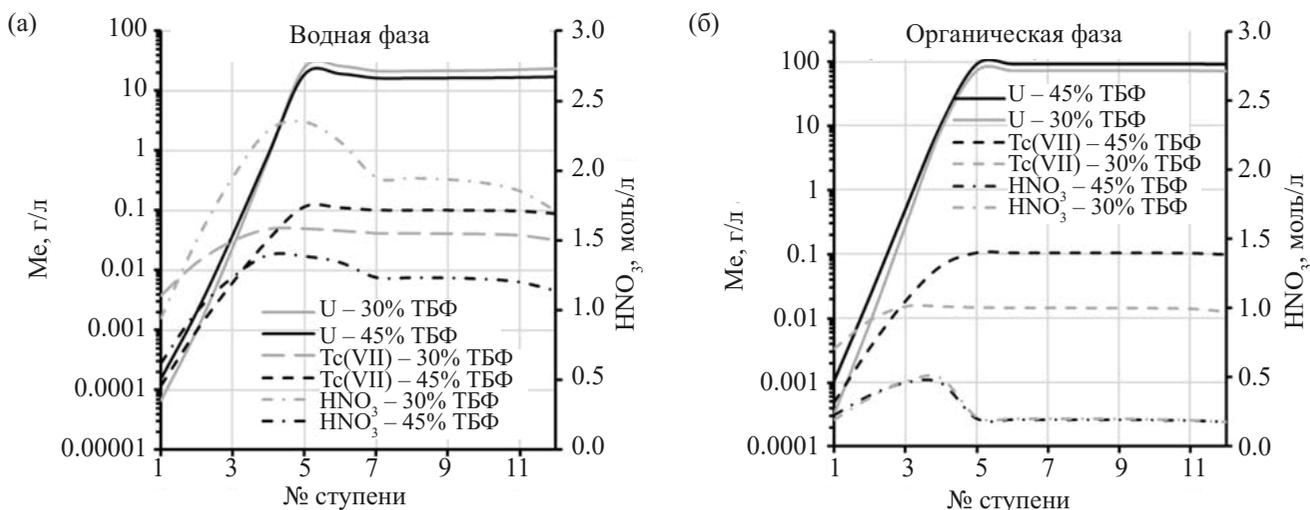


Рис. 7. Расчетное распределение  $\text{HNO}_3$ , Tc и U по ступеням третьего блока в водной (а) и органической (б) фазах при использовании 30 и 45%-ного ТБФ.

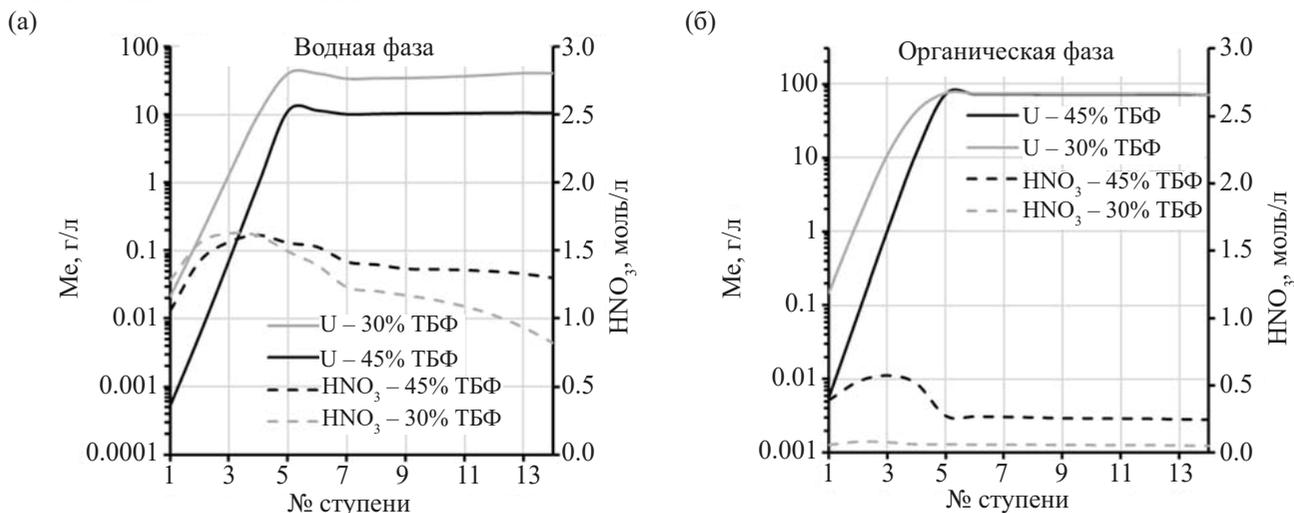


Рис. 8. Расчетное распределение  $\text{HNO}_3$ , Tc и U по ступеням четвертого блока водной (а) и органической (б) фазах при использовании 30 и 45%-ного ТБФ.

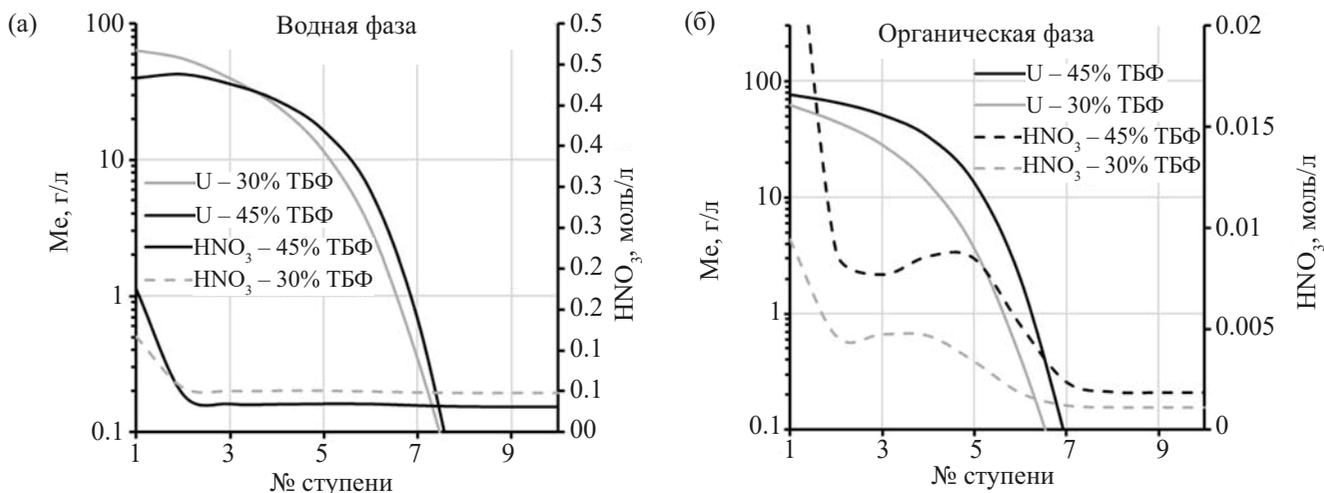


Рис. 9. Расчетное распределение  $\text{HNO}_3$  и U по ступеням пятого блока в водной (а) и органической (б) фазах при использовании 30 и 45%-ного ТБФ.

личение соотношения водной к органической фазе примерно в 1.7 раза. Так как для 30%-ного ТБФ это соотношение, как правило, составляет  $V : O = 1.1$ , то с учетом того, что объем экстракта урана для 45%-ного ТБФ меньше, чем для 30%-ного ТБФ, общая нагрузка на блок реэкстракции увеличивается на 10%.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расширена экспериментальная база унифицированной математической модели по равновесному распределению азотной кислоты, уранилнитрата, технеция и циркония в экстракционной системе с 40–50% ТБФ в изопаре М. Расхождение рассчитанных по математической модели коэффициентов распределения основных компонентов ОЯТ и экспериментальных значений не превышает погрешности их измерения для системы с 50%-ным ТБФ в изопаре М. Значения констант равновесий и параметров, отражающих влияние концентрации экстрагента, не потребовали корректировки.

Схема модифицированного Пурекс-процесса с использованием 50%-ного ТБФ в легком углеводородном разбавителе не имеет практического применения, так как разница плотностей органической и водной фаз при насыщении экстракта ураном до 165–172 г/л составляет менее 2%, что является недостаточным для работы центробежных экстракторов. Верхний предел концентрации ТБФ должен быть ограничен на уровне 40–45%. В таких условиях минимальная разница плотностей составит от 5 до 7%, что уже достаточно для работы аппаратов.

Сопоставительные расчеты по унифицированной математической модели для 30 и 45%-ного ТБФ показывают, что при использовании 45%-ного ТБФ при одинаковом насыщении органической фазы ураном (до 82%) на первом блоке повышается извлечение таких осколочных элементов, как Zr и Tc. При использовании 45%-ного ТБФ насыщение органической фазы ураном на 50% выше по сравнению

с 30%-ным ТБФ. Однако в случае аварийных ситуаций в работе каскада накопление азотной кислоты в безурановой зоне может привести к закислению блока реэкстракции Np и Zr. Цирконий полностью локализуется на втором блоке. Технеций выводится на четвертом блоке с меньшими показателями по сбросу в соответствующие реэкстракты: реэкстракт Zr и Np и реэкстракт Pu. Степень локализации технеция на четвертом блоке не учитывается моделью из-за его валентных переходов при восстановительной обработке U(IV). Из-за высокой экстрагируемости азотной кислоты 45%-ным ТБФ на четвертом блоке требуется увеличение реэкстрагирующего раствора на пятом блоке на 10% в сравнении с 30%-ным ТБФ. Объем экстракта урана на операцию реэкстракции урана меньше на 30% при использовании 45%-ного ТБФ.

Дальнейшие исследования по данному направлению будут посвящены проведению динамических испытаний на 30 и 45%-ном ТБФ в изопаре М по модифицированной схеме Пурекс-процесса.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают признательность к.х.н. И.В. Блажевой за помощь в получении лабораторных данных и д.т.н., проф. Б.Я. Зильберману за вклад в развитие идеи модифицированного Пурекс-процесса и помощь в работе.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zilberman, B.Ya.* TPE and RE Extraction during Long-lived Radionuclide Partitioning in Combination with PUREX-process Using a Single TBP-Based Solvent / *Zilberman B.Ya., Goletskiy N.D., Puzikov E.A., Naumov A.A., Kamaeva E.A., Kudinov A.S., Petrov Yu.Yu.*

- Aksyutin P.V., Alekseenko V.N., Skurydina E.S.* // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2019. Vol. 37, N 6. P. 1–11.
2. *Хаперская А.В., Меркулов И.А., Сеелев И.Н., Алексеев В.Н., Голецкий Н.Д., Зильберма Б.Я., Наумов А.А., Камаева Е.А., Петров Ю.Ю., Блажева И.В.* Патент RU 2709826 // Б.И. 2019. N 36.
  3. *Пузиков Е.А., Зильберман Б.Я., Голецкий Н.Д., Блажева И.В., Кудинов А.С.* // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 5. С. 397.
  4. *Пузиков Е.А., Зильберман Б.Я., Голецкий Н.Д., Блажева И.В., Кудинов А.С.* // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 4. С. 329.
  5. Практикум по аналитической химии / Под ред. В.Д. Пономарева, Л.И. Ивановой. М.: ВШ, 1983. 271 с.
  6. *Марков В.К., Виноградов А.В., Елинсон С.В., Клыгин А.Е., Моисеев И.В.* Уран, методы его определения. / Под ред. В.К. Маркова. М.: Атомиздат, 1960. С. 263.
  7. *Елинсон С.В., Петров К.И.* Цирконий. Химические и физические методы анализа. М.: Атомиздат, 1960. С. 212.
  8. *Рябчиков Д.И., Рябухин В.А.* Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М.: Наука, 1966. С. 166.
  9. *Кузнецов Г.И., Пушков А.А., Косогоров А.В.* Центробежные экстракторы ЦЭНТРЭК. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2000. С. 214.

# ВЫДЕЛЕНИЕ АМЕРИЦИЯ ИЗ АКТИНИД-ЛАНТАНИДНОЙ ФРАКЦИИ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ ПРИ ЕГО ПЕРЕВОДЕ В СОСТОЯНИЕ ОКИСЛЕНИЯ Am(V)

© 2023 г. П. А. Осин\*, Т. И. Трофимов, К. С. Пилюшенко, Ю. М. Куляко, С. Е. Винокуров, Б. Ф. Мясоедов

*Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН,  
119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19  
\* e-mail: Posingeohi@rambler.ru*

Поступила в редакцию 02.12.2022, после доработки 28.12.2022, принята к публикации 30.12.2022

Показаны условия окисления Am(III) до Am(VI), его восстановления до Am(V) и определена устойчивость этих форм в 0.1 моль/л азотнокислом модельном растворе актинид-лантанидной фракции высокоактивных отходов (ВАО), содержащем изотопы америция и кюрия, а также празеодим как имитатор поведения осколочных лантанидов. Установлено, что около 30% америция в состоянии окисления Am(V) от его исходного содержания в модельном растворе, содержащем высаливатель – нитрат аммония – в количестве 8 моль/л, переходит в органическую фазу за одну стадию экстракции 30%-ным раствором трибутилфосфата в разбавителе Изопар М. При этом Cm и Pr экстрагируются на 80–85%. Коэффициент распределения Am составил около 0.1, Cm и Pr – около 1, а фактор отделения Am от Cm и Pr составил около 10. Таким образом, показана возможность селективного выделения америция из ВАО для его последующей трансмутации в быстрых реакторах.

**Ключевые слова:** америций, кюриий, лантаниды, празеодим, экстракция, трибутилфосфат, выделение, разделение, высаливатель

**DOI:** 10.31857/S0033831123020089, **EDN:** XLTBWF

## ВВЕДЕНИЕ

Технология переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) основана на экстракционном Пурекс-процессе, в котором в качестве экстрагента используется трибутилфосфат (ТБФ) в легком разбавителе. После извлечения урана и плутония из раствора ОЯТ в рафинате остаются трансплутониевые элементы (ТПЭ) – долгоживущие изотопы  $^{241,243}\text{Am}$  ( $T_{1/2} = 433$  и  $7370$  лет соответственно) и относительно короткоживущий  $^{244}\text{Cm}$  ( $T_{1/2} = 18$  лет), а также группа осколочных лантанидов. При этом через несколько сотен лет основной вклад в радиоактивность ВАО будут вносить долгоживущие изотопы америция. Современная стратегия развития атомной энергетики России предусматривает замыкание ядерного топливного цикла (ЯТЦ), включая минимизацию объемов радиоактивных отходов для

глубинного захоронения, что может быть достигнуто при глубоком фракционировании ВАО, позволяющем выделенный в самостоятельную фракцию америций затем трансмутировать в реакторах на быстрых нейтронах [1].

Ранее нами был предложен способ выделения актинид-лантанидной фракции из высокоактивного рафината при экстракции ТБФ в изопарафиновом разбавителе в присутствии нитрата железа как высаливателя [2]. При этом одной из важнейших радиохимических задач является последующее отделение америция от кюрия и лантанидов. Такое разделение необходимо по ряду причин. Во-первых, лантаниды являются нейтронными ядами; некоторые изотопы имеют высокое сечение захвата нейтронов, и их присутствие в топливе будет ингибировать трансмутацию америция [3, 4]. Во-вторых, вовлечение изотопов кюрия в замкнутый ЯТЦ пробле-

матично, поскольку он обладает высоким уровнем нейтронного и теплового излучения, что усложнит изготовление и эксплуатацию регенерированного гомогенного ядерного топлива или мишеней америция для его трансмутации.

Известная проблема разделения Am, Cm и лантанидов определяется сходством в их химических свойствах [5, 6]. ТПЭ и лантаниды являются  $5f$ - и  $4f$ -элементами соответственно, они характеризуются заполнением внутренних  $f$ -орбиталей с увеличением атомного номера. Это оказывает небольшое влияние на химические свойства, которые в основном зависят от процессов во внешних электронных оболочках. Ввиду этого эти элементы преимущественно существуют в водных растворах в состоянии окисления (III). Ионные радиусы этих катионов также сопоставимы. Ионы америция и кюрия имеют изоструктурные аналоги в серии лантанидов:  $r(\text{Nd}^{3+}) \approx r(\text{Am}^{3+})$ ,  $r(\text{Sm}^{3+}) \approx r(\text{Cm}^{3+})$ . В результате затруднено отделение трехвалентных Am и Cm от лантанидов путем корректировки только размера координационной сферы органических лигандов.

Существует несколько подходов к разделению Am от Cm и лантанидов, и большинство из них основано на экстракционных методах [7, 8]. Ключевым различием между этими катионами является то, что америций может окисляться до высших состояний окисления Am(V,VI), что меняет его поведение при экстракции [9, 10]. Ранее в наших работах [11, 12] показано, что, получив Am(VI) в слабнокислых растворах, можно извлечь Cm(III) из их смеси, используя экстрагенты 1-фенил-3-метил-4-бензоил-пирозолон-5 и триоктилфосфиноксид, тогда как Am(VI), восстанавливаясь органической фазой до Am(V), остается в водном растворе. При этом применение этих экстрагентов в производственных условиях проблематично. По этой причине предложено [13] для решения задачи по разделению Am от Cm использовать ТБФ как надежный и хорошо опробованный в технологии экстрагент. Так, кюрий извлекали из растворов, содержащих  $\leq 0.1$  М  $\text{HNO}_3$  и  $\sim 8$  М  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , с помощью 30%-ного ТБФ в Изопаре М практически количественно, тогда как америций только частично ( $\leq 30\%$ ) переходил в органическую фазу в виде Am(III). При этом достигалась высокая степень отделения Cm от Am(V), остающегося в водной фазе ( $\geq 99.9\%$ ).

На данный момент известно лишь несколько других работ [14–16] по использованию ТБФ в качестве экстрагента для отделения Am от других трансурановых элементов или лантанидов. Например, в работах [14, 16] предложено проводить экстракцию Am(VI) напрямую из азотнокислых растворов без добавления высаливателя. Достижения высоких коэффициентов распределения удастся добиться путем корректировки кислотности раствора. На первоначальном этапе предлагается снижать кислотность для эффективного окисления Am(III) до Am(VI), затем увеличивать до 1 М по  $\text{HNO}_3$ . Коэффициент разделения для пары Am–Nd составил около 50; в то же время разделение пары Am–Np не происходило. В работе [15] предложено использовать дигидрофосфат для связывания Nd в более устойчивый комплекс по сравнению с Am(VI), и таким образом удастся добиться коэффициента разделения около 120.

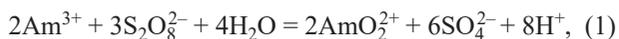
Настоящая работа посвящена изучению экстракции Am в высших состояниях окисления в слабнокислых растворах – имитаторах актинид-лантанидной фракции высокоактивного рафината, содержащих изотопы америция и кюрия и весовые количества лантанидов (на примере празеодима) – при использовании ТБФ и в присутствии нитрата аммония, как высаливателя, не образующего нерастворимых солей с актинидами и продуктами деления, в том числе с лантанидами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный состав ОЯТ реакторов типа ВВЭР-1000 с выгоранием 60 ГВт·сут/(т U) и выдержкой 8 лет рассчитан в работе [17]. Показано, что на долю осколочных лантанидов приходится 17.2 мг на 1 г исходного урана. При условии, что при растворении ОЯТ планируется достижение концентрации урана до 600 г/л, на долю актинид-лантанидной фракции будет приходиться до 10.5 г/л осколочных лантанидов. В качестве имитатора лантанидов в данной работе использовали Pr, полосы поглощения которого не совпадают с полосами поглощения Am(III), Am(V) и Am(VI), что позволяет определять концентрации в растворе как Pr, так и Am в различных состояниях окисления методом спектрофотометрии.

Для приготовления модельного раствора актинид-лантанидной фракции использовали изотопы  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{243}\text{Am}$ ,  $^{244}\text{Cm}$ , концентрации которых в исходном растворе соответственно были равны  $2.48 \times 10^{-3}$ ,  $1.28 \times 10^{-1}$ ,  $1.38 \times 10^{-4}$  г/л. Концентрация Pr составляла 10.5 г/л.

Перевод америция в высшие состояния окисления Am(VI) и затем в Am(V) осуществляли согласно нижеприведенных реакций (1) и (2) соответственно:



Окисляли Am(III) до Am(VI) в растворе 0.1 моль/л  $\text{HNO}_3$ , содержащем в качестве окислителя 0.2 моль/л  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  при нагревании раствора при  $90^\circ\text{C}$  в течение 20 мин в соответствии с методикой, описанной в работе [11]. Эффективность данного способа обычно ограничивается концентрациями азотной кислоты не более 0.5 М [18]. При более высоких концентрациях кислоты персульфат аммония разлагается с образованием перекиси водорода – эффективного восстановителя для  $\text{AmO}_2^{2+}$  [19]. Однако этот эффект, судя по всему, можно нивелировать путем увеличения концентрации окислителя до 1.6 М [14]; тогда удавалось окислить Am(III) до Am(VI) в 1 М  $\text{HNO}_3$  на  $90 \pm 5\%$ .

Раствор, содержащий Am(V), получали добавлением 1 мкл раствора 37%-ного  $\text{H}_2\text{O}_2$  к 1 мл раствора Am(VI) в 0.1 моль/л  $\text{HNO}_3$ , предварительно полученного, как описано выше. Авторы работы [20] сообщают о возможности прямого получения Am(V) в 0.1 М  $\text{HNO}_3$  при нагревании до  $80\text{--}100^\circ\text{C}$  и концентрации персульфата аммония 1 моль/л.

Полноту окисления Am(III) до Am(VI) и его последующего восстановления до Am(V), их поведение при экстракции, а также концентрацию Pr(III) в растворе контролировали спектрофотометрическим методом (Unicam UV-300, Unicam Instruments, Великобритания) по полосам поглощения при 503 и 814 нм для Am(III), 513 и 717 нм для Am(V), 666 и 996 нм для Am(VI) и 445 и 592 нм для Pr.

В экстракционных экспериментах использовали 30%-ный раствор ТБФ в Изопаре М, который предварительно контактировали в течение 5 мин с равным объемом раствора 0.1 моль/л  $\text{HNO}_3$ , содержащего 0.2 моль/л  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

Перед экстракцией в полученные растворы, содержащие Am(VI) или Am(V), а также трехвалентные Cm и Pr, вносили навеску  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  для достижения его концентрации в растворе 8 моль/л, как и в работе [13]. Экстракцию актинидов и Pr проводили в течение 1 мин при соотношении водной (ВФ) и органической фаз (ОФ) 1 : 5.

Как было определено нами ранее [13], для установления термодинамического равновесия при распределении Am(III) и Cm между азотнокислым раствором, содержащим  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , в качестве высаливателя, и 30%-ным ТБФ в изопаре М достаточно 1 мин. Фазы приводили в контакт с друг другом, встряхивая пробирки вручную в течение 1 мин. Затем фазы центрифугировали для их расслаивания в течение примерно 1 мин при скорости вращения 2000 об/мин. Далее разделяли фазы и проводили анализ.

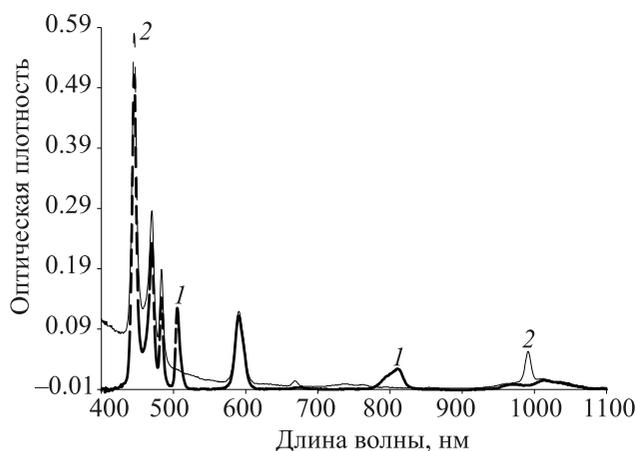
Общую концентрацию Am и Cm в использованных растворах определяли методом альфа-спектрометрии (Alpha Analyst, Canberra, США).

Используемые в работе нитрат аммония, гексагидрат нитрата празеодима, персульфат аммония, азотная кислота и пероксид водорода имели квалификацию ч.д.а.

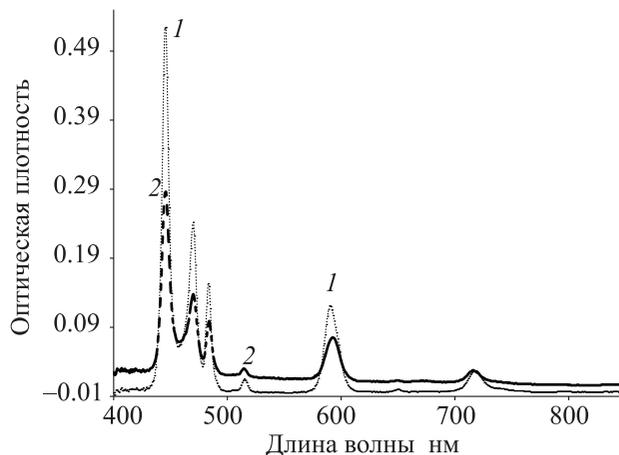
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показан спектр (1) исходного раствора 0.1 моль/л  $\text{HNO}_3$ , содержащего трехвалентные Am, Cm и Pr с концентрациями, приведенными в табл. 1, а также спектр (2) того же раствора после количественного окисления Am(III) до Am(VI) по методике, описанной в экспериментальной части. Как видно из рис. 1, присутствие в растворе даже почти 100-кратного избытка Pr по сравнению с Am (10.5 и 0.13 г/л соответственно) не влияет на процесс окисления Am(III).

Предварительно исследовали экстракцию Am(VI) и трехвалентных Cm и Pr из 0.1 моль/л  $\text{HNO}_3$  в присутствии 8 моль/л  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  30%-ным ТБФ в Изопаре М (табл. 1). Из приведенных в табл. 1 данных видно, что в исследуемых условиях с высокой степенью экстрагируются (до 95 мас%) как трехвалентные Cm и Pr, так и Am(VI). Коэффициенты распределения ( $D$ ) Am(VI), Cm(III) и Pr(III) за одну экстракцию составили около 2.5, 3.6 и 1.8



**Рис. 1.** Спектры поглощения Pr(III) и Am(III) в 0.1 моль/л HNO<sub>3</sub> (1) и того же раствора после количественного окисления Am(III) до Am(VI) (2).



**Рис. 2.** Спектры раствора Am(V) и Pr(III) в 0.1 моль/л HNO<sub>3</sub> до (1) и после (2) внесения в него высаливателя (8 моль/л NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>).

соответственно.  $D_{Am(VI)} = 2.5$  соотносится с данными работы [21], где максимальный коэффициент распределения был достигнут при 4 М HNO<sub>3</sub> и минимальном времени контакта фаз, а также несколько ниже, чем в статье, где для экстракции использовался 100%-ный ТБФ [16]. Спектрофотометрическим методом подтвердили также, что в ОФ Am(VI) восстанавливается в основном до Am(V) и частично до Am(III), а после 1 сут хранения Am(V) полностью переходит в Am(III). Однако в отдельных работах отмечены противоречия по вопросу устойчивости Am(VI) в присутствии ТБФ. Так, авторы работ [14, 16] указывают на относительную устойчивость Am в присутствии ОФ, в тоже время в работе [21] заявлено, что контакт с ОФ приводил к быстрому восстановлению америция, в результате чего получался более низкий  $D(Am)$ , чем ожидалось. Таким образом, из данных табл. 1 можно сделать вывод, что Am(VI), так же как трехвалентные Cm и Pr,

успешно экстрагируется 30%-ным ТБФ в Изопаре М из 0.1 моль/л HNO<sub>3</sub> в присутствии высаливателя NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, поэтому этот подход к отделению Am(VI) от Cm и лантанидов в данных условиях технологически нереализуем.

Исследовали экстракцию Am(V) и трехвалентных Cm и Pr из 0.1 моль/л HNO<sub>3</sub> в присутствии 8 моль/л NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 30%-ным ТБФ в Изопаре М. Предварительно подтвердили, что добавление высаливателя NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> к раствору не приводит к изменению состояния окисления Am(V) (рис. 2). Выполнили эксперименты, в которых содержание Pr составляло 1.05 или 10.5 г/л при постоянном содержании Am(V) и Cm; экстракцию проводили при соотношении ВФ : ОФ = 1 : 5.

Из представленных в табл. 2 результатов видно, что различное содержание Pr не приводит к изменению степени извлечения Am(V) за одну стадию

**Таблица 1.** Экстракция Am(VI), Cm(III) и Pr(III) из 0.1 моль/л HNO<sub>3</sub> в присутствии высаливателя (8.0 моль/л NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) 30%-ным ТБФ в Изопаре М. Содержание Am, Cm и Pr в исходном растворе 0.13,  $1.38 \times 10^{-4}$  и 10.5 г/л соответственно; соотношение объемов ВФ : ОФ = 1 : 5

Раствор	Элемент	Концентрация элемента, г/л	$D$	Содержание элемента в растворе, мас% от исходного
Экстракт	Am	$2.42 \times 10^{-2}$	2.5	92.7
	Cm	$2.62 \times 10^{-5}$	3.6	94.7
	Pr	1.89	1.8	90.0
Рафинат	Am	$9.49 \times 10^{-3}$	—	7.3
	Cm	$7.31 \times 10^{-6}$	—	5.3
	Pr	1.05	—	10

**Таблица 2.** Экстракция Am(V), Cm(III) и Pr(III) из 0.1 моль/л HNO<sub>3</sub> в присутствии высаливателя (8.0 моль/л NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) 30%-ным ТБФ в Изопаре М. Концентрации Am, Cm и Pr в исходном растворе 0.13, 1.38 × 10<sup>-4</sup> и 10.5 мг/мл соответственно; соотношение объемов ВФ : ОФ = 1 : 5

№ опыта	Раствор	Элемент	Концентрация элемента, мг/мл	<i>D</i>	Содержание элемента в растворе, мас%	SF
1	Рафинат	Am	8.64 × 10 <sup>-2</sup>		67	9.9 <sup>a</sup> 11.5 <sup>b</sup>
		Cm	2.35 × 10 <sup>-5</sup>		17	
		Pr	1.58		15	
	Экстракт	Am	8.72 × 10 <sup>-3</sup>	0.10	33	
		Cm	2.29 × 10 <sup>-5</sup>	0.99	83	
		Pr	1.78	1.15	85	
2	Рафинат	Am	8.77 × 10 <sup>-2</sup>		68	10.5 <sup>a</sup> 8.1 <sup>b</sup>
		Cm	2.21 × 10 <sup>-5</sup>		16	
		Pr	0.21		20	
	Экстракт	Am	8.46 × 10 <sup>-3</sup>	0.10	32	
		Cm	2.32 × 10 <sup>-5</sup>	1.05	84	
		Pr	0.17	0.81	80	

<sup>a</sup> Фактор разделения SF<sub>Cm/Am</sub>.

<sup>b</sup> SF<sub>Pr/Am</sub>.

экстракции. Коэффициент распределения Am(V) оказался равным около 0.1; америций извлекается в ОФ не более, чем на 30% от его содержания в исходном растворе, что согласуется с данными работы [13]. При этом коэффициенты распределения Pr и Cm оказались весьма близки – около 1 (табл. 2), а степень их извлечения составляла 80–85% за один цикл экстракции.

При этом отмечено, что фактор разделения SF<sub>Cm/Am</sub> оказался существенно ниже, чем в работе [13], когда удавалось извлекать Cm практически нацело в ОФ и SF<sub>Cm/Am</sub> составлял 65. Очевидно, это можно объяснить влиянием присутствующего в растворе более чем стократного количества Pr относительно исходного содержания Am, а также следует учитывать, что концентрации Am, Cm в исходном растворе были на несколько порядков выше (0.13 и 1.38 × 10<sup>-4</sup> соответственно), чем в работе [13].

В то же время показано, что фактор разделения может быть повышен при использовании трехстадийной экстракции при соотношении объемов ВФ : ОФ = 1 : 1, как это было продемонстрировано на примере Pr в отсутствие ТПЭ (табл. 3). В этом случае степень его извлечения достигала 98%, даже несмотря на то, что суммарный объем экстрагента был в 1.6 раза меньше, чем в случае одностадийной экстракции с соотношением ВФ : ОФ = 1 : 5.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что около 30% Am(V) извлекается 30%-ным раствором ТБФ в Изопаре М из 0.1 моль/л HNO<sub>3</sub> в присутствии 8 моль/л NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> за одностадийную экстракцию при отношении объемов ВФ : ОФ = 1 : 5, в то время как Cm и Pr извлекаются более, чем на 80%. При этом на примере Pr показано, что замена одностадийной экстракции с соотношением ВФ : ОФ = 1 : 5 на трехстадийную с

**Таблица 3.** Экстракция Pr(III) из 0.1 моль/л HNO<sub>3</sub> в присутствии высаливателя (8.0 моль/л NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) 30%-ным ТБФ в Изопаре М при использовании трехстадийной экстракции при соотношении объемов ВФ : ОФ = 1 : 1

№ стадии	[Pr(III)], 0.046 М	Содержание РЗЭ в растворе от его исходного содержания, мас%	<i>D</i>
1-ая	Рафинат-1	51.2	1.0
	Экстракт-1	48.8	
2-ая	Рафинат-2	10.5	8.5
	Экстракт-2	89.5	
3-ая	Рафинат-3	1.2	82.3
	Экстракт-3	98.8	

отношением объемов ВФ : ОФ = 1 : 1 позволяет количественно извлекать Cm и Pr.

Основной проблемой использования Am(V) для его отделения от Cm и PЗЭ является его восстановление до хорошо экстрагируемого в этих условиях Am(III), происходящее под действием продуктов радиолитического диспропорционирования Am(V) [23] и вследствие контакта с ОФ. Нахождение условий, при которых извлечение Am(V) в ТБФ будет минимальным без замены ТБФ на экстрагент TODGA, пока недоступный для промышленной технологии, как это сделано в работах [24, 25], позволит достичь количественного отделения америция от кюрия, а также лантанидов.

Таким образом, важной задачей будущих исследований является стабилизация америция в его малоэкстрагируемой форме Am(V).

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение о предоставлении гранта № 075-15-2020-782).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. OECD-NEA Potential Benefits and Impacts of Advanced Nuclear Fuel Cycles with Actinide Partitioning and Transmutation; Nuclear Energy Agency (NEA). Paris: OECD, 2011. P. 78.
2. Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Маликов Д.А., Перевалов С.А., Пилюшенко К.С., Савельев Б.В., Трофимов Т.И., Федоров Ю.С. // Патент RU 2774155. Приоритет от 27.07.2021
3. Modolo B.G., Wilden A., Geist A., Magnusson D., Malmbeck R.A. // *Radiochim. Acta*. 2012. Vol. 100. P. 715.
4. Salvatores M., Slessarev I., Ritter G., Fougeras P., Tchistiakov A., Youinou G., Zaetta A. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A*. 1998. Vol. 414, N 1. P. 5.
5. Morss L.R., Edelstein N.M., Fuger J. *The Chemistry of Actinide and Transactinide Elements*. New York: Springer, 2006. Vol. 2.
6. Morss L.R., Edelstein N.M., Fuger J. *The Chemistry of Actinide and Transactinide Elements*. New York: Springer, 2006. Vol. 3.
7. Matveev P.I., Mohapatra P.K., Kalmykov S.N., Petrov V.G. // *Solvent. Extr. Ion Exch.* 2021. Vol. 39, N 7. P. 679.
8. Hudson M.J., Harwood L.M., Laventine D.M., Lewis F.W. // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52, N 7. P. 3414.
9. Runde W.H., Mincher B.J. // *Chem. Rev.* 2011. Vol. 111, N 9. P. 5723.
10. Mincher B.J.; Martin L.R.; Schmitt N.C. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2012. Vol. 30, N 5. P. 445.
11. Мясоедов Б.Ф., Молочникова Н.П., Лебедев И.А. // *ЖАХ*. 1971. Т. 26, № 10. С. 1984.
12. Каралова З.В., Букина Т.И., Лавринович Е.А., Трофимов Т.И., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф. // *Радиохимия*. 1988. Т. 30, № 2. С. 203.
13. Куляко Ю.М., Маликов Д.А., Трофимов Т.И., Винокуров С.Е., Пилюшенко К.С., Зевакин Е.А., Мясоедов Б.Ф. // *Радиохимия*. 2018. Т. 60, № 1. С. 19.
14. Kamoshida M., Fukasawa T., Kawamura P. // *J. Nucl. Sci. Technol.* 1999. Vol. 36, N 6. P. 535.
15. Koma Y., Aoshima A., Kamoshida M., Sasahira A. // *J. Nucl. Sci. Technol.* 2002. Vol. 39, N 3. P. 317.
16. Kamoshida M., Fukasawa T. // *J. Nucl. Sci. Technol.* 1996. Vol. 33, N 5. P. 403.
17. Фёдоров Ю.С., Куляко Ю.М., Блажева И.В., Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Металиди М.М., Петров Ю.Ю., Рябкова Н.В., Винокуров С.Е., Трофимов Т.И., Мясоедов Б.Ф. // *Радиохимия*. 2016. Т. 58, № 3. С. 229.
18. Ермаков В.А., Рыков А.Г., Тимофеев Г.А. // *Радиохимия*. 1971. Т. 13. С. 826.
19. Moore F.L. // *Anal. Chem.* 1963. Vol. 35. P. 715.
20. Mincher B.J., Schmitt N.C., Schuetz B.K., Shehee T.C., Hobbs D.T. // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. P. 27205.
21. Mincher B.J., Martin L.R., Schmitt N.C. // *Inorg. Chem.* 2008. Vol. 47. P. 6984.
22. Hall G.R., Herniman P.D. // *J. Chem. Soc.* 1954. P. 2214.
23. Horne G.P., Grimes T.S., Bauer W.F., Dares C.J., Pimblott S.M., Mezyk S.P. Mincher B.J. // *Inorg. Chem.* 2019. Vol. 58, N 13. P. 8551.
24. Wang Lu J.B., Dong X., Yan Q., Feng X.G., Hu H.S., Wang S.A., Chen J., Li J., Xu C. // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. Vol. 144, N 14. P. 6383.
25. Wang Z.P., Dong X., Yan Q., Chen J., Xu C. // *Anal. Chem.* 2022. Vol. 94, N 22. P. 7743.

# ЭКСТРАКЦИЯ ИТТРИЯ ИЗ КАРБОНАТНЫХ СРЕД СМЕСЯМИ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИГИДРОКСИСОЕДИНЕНИЙ С КАРБОНАТОМ МЕТИЛТРИОКТИЛАММОНИЯ

© 2023 г. А. Х. А. Харб<sup>а, б, \*</sup>, И. В. Баланцев<sup>а, в</sup>, М. Д. Караван<sup>а, в, з</sup>,  
И. В. Смирнов<sup>а, в, з</sup>, Т. С. Александров<sup>а</sup>

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

<sup>б</sup> Управление по атомной энергии, Центр горячих лабораторий, Департамент ядерной химии,  
Иниас, Каир, Египет

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

<sup>з</sup> Озерский технологический институт Национального ядерного университета «МИФИ»,  
456783, Озерск Челябинской обл., пр. Победы, д. 48

\* e-mail: harbchem@gmail.com

Поступила в редакцию 14.11.2022, после доработки 11.01.2023, принята к публикации 10.02.2023

Изучена жидкостная экстракция пары  $^{90}\text{Y}/^{90}\text{Sr}$  из карбонатных сред смесями ароматических дигидроксисоединений и четвертичной аммониевой соли – карбоната метилтриоктиламмония (МТОАК) – в толуоле и бутилацетате. Установлено, что МТОАК повышает коэффициенты распределения и самого экстрагента, и его сольвата с иттрием за счет образования смешанного комплекса иттрия и дигидроксиароматического лиганда с МТОАК. При экстракции из щелочно-карбонатных сред в интервале рН 12–13.5 смесями 0.01 М 2,3-дигидрокси-нафталина и 0.015 М МТОАК в бутилацетате или толуоле коэффициенты распределения иттрия превышают 80; коэффициенты разделения пары  $^{90}\text{Y}/^{90}\text{Sr}$  в этих условиях более  $10^5$ . Для полной реэкстракции иттрия могут быть использованы разбавленные растворы соляной, азотной и серной кислот. Изученные смеси химически устойчивы и не изменяют экстракционных свойств при многократном повторении циклов экстракции–реэкстракции. Модельные эксперименты по выщелачиванию иттрия из природных образцов показали, что процент извлечения стабильного иттрия из песка составляет 70–80%, в то время как процент извлечения иттрия из почвы – 50–60%.

**Ключевые слова:** экстракция, иттрий, стронций-90, ароматические дигидроксисоединения, карбонат метилтриоктиламмония.

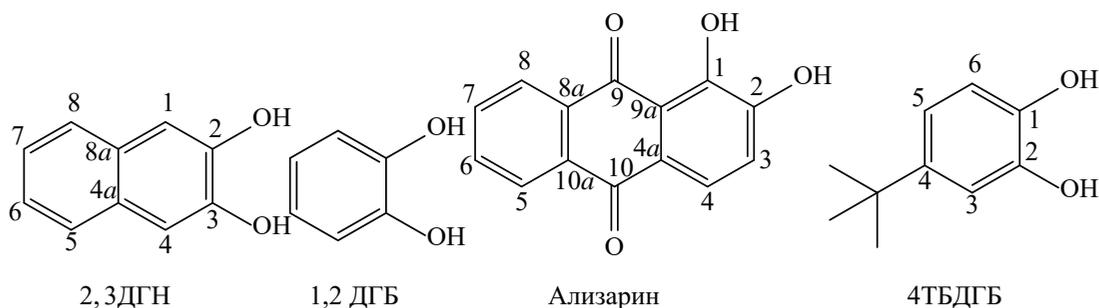
**DOI:** 10.31857/S0033831123020090, **EDN:** XRGVDP

## ВВЕДЕНИЕ

Изотоп  $^{90}\text{Sr}$ , образующийся при делении ядер урана и плутония, вносит совместно с  $^{137}\text{Cs}$  основной вклад в глобальное загрязнение воды и почвы на Земле. Ядерные испытания в атмосфере в 1945–1980 гг. выбросили в окружающую среду  $10^{18}$  Бк  $^{90}\text{Sr}$ , Чернобыльская катастрофа в 1986 г. добавила  $10^{16}$  Бк, взрывы на АЭС Фукусима в 2011 г. – еще  $10^{15}$  Бк. Высокая миграционная подвижность  $^{90}\text{Sr}$  приводит к его распространению в биосфере и

неизбежному попаданию в организмы живых существ, где он концентрируется в костях и повреждает окружающие ткани. Очевидная необходимость постоянного мониторинга содержания  $^{90}\text{Sr}$  в окружающей среде осложняется его ядерно-физическими свойствами. В отличие от  $^{137}\text{Cs}$ , который легко обнаруживается по  $\gamma$ -излучению дочернего  $^{137}\text{Ba}$ , и  $^{90}\text{Sr}$ , и дочерний  $^{90}\text{Y}$  являются чистыми  $\beta$ -излучателями ( $^{90}\text{Sr}$  с  $E_{\text{max}} = 546$  кэВ и  $^{90}\text{Y}$  с  $E_{\text{max}} = 2280$  кэВ). Классические методы анализа предполагают химическое отделение  $^{90}\text{Sr}$  от матричного материала.

Схема 1.



ла, выдержку до наступления равновесия с  $^{90}\text{Y}$  и его определение по жесткому  $\beta$ -излучению. Для селективного выделения радионуклидов широко используется жидкостно-жидкостная экстракция. Стронций-90 эффективно и селективно извлекается из азотнокислых сред краун-эфирами [1]. Для экстракции  $^{90}\text{Y}$  из кислых сред можно использовать алкилфосфорные кислоты [2]. Но в обоих вариантах необходимо предварительное кислотное вскрытие проб, что предполагает использование токсичных и агрессивных реагентов. Нами предложен вариант выделения иттрия из карбонатных сред с использованием в качестве экстрагентов ароматических дигидроксисоединений [3].

Целью данной работы является изучение экстракции иттрия и его отделения от стронция синергетными смесями дигидроксисоединений с карбонатом метилтриоктиламмония в карбонатно-щелочных средах. Смеси солей алкиламмония с органическими кислотами – бинарные экстрагенты – эффективно экстрагируют металлы [4]. Фенольные группы, как известно, диссоциируют в щелочных средах, и можно ожидать аналогичного эффекта для смесей дигидроксисоединений с солями алкиламмония.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были исследованы ароматические дигидроксисоединения: 2,3-дигидроксиафталин (2,3ДГН), пирокатехин (1,2ДГБ), ализарин и 4-трет-бутилпирокатехин (4ТБДГБ), схема 1.

В качестве соли алкиламмония использовали карбонат метилтриоктиламмония (МТОАК), синтезированный на кафедре ТРЭиНМ РХТУ им.

Д.И. Менделеева по оригинальной методике и предоставленный С.И. Степановым. 2,3ДГН был получен от Schuhardt (Мюнхен, Германия); 4ТБДГБ был приобретен у Sigma–Aldrich (Германия); 1,2ДГБ и ализарин были производства «Ленреактив» (Россия). Растворители – бутилацетат (BuAc), толуол (PhMe), неорганические соли и кислоты были производства «Экос-1» (Россия). Все реагенты имели квалификацию ч.д.а. и использовались без дополнительной очистки. Растворы экстрагентов готовили по их точной навеске.

Экстракционные эксперименты проводили следующим образом: по 1 мл водной и органической фазы помещали в полипропиленовую пробирку объемом 5 мл, перемешивали при  $21 \pm 1^\circ\text{C}$  в течение 10 мин (достаточно для полного установления равновесия по данным предварительных экспериментов) и разделяли фазы центрифугированием (3000 об/мин, 5 мин). Концентрацию стабильных стронция и иттрия определяли на оптико-эмиссионном спектрометре Varian 725-ES с погрешностью не выше 5%. Активность изотопов  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{90}\text{Y}$  в исходном растворе определяли на жидкостно-сцинтилляционном спектрометре Quantulus 1220 (Perkin Elmer), геометрия измерения  $4\pi$ , с погрешностью не выше 10%. Концентрацию 2,3-дигидроксиафталина в водной фазе определяли на УФ-спектрометре UV-2600 Shimadzu по поглощению при 237 нм. Водные среды с различным pH и постоянной ионной силой готовили смешиванием растворов 1 М  $\text{NaHCO}_3$  и 1 М  $\text{NaOH}$ . Значения pH растворов определяли с помощью pH-метра HI-8314 фирмы Hanna Instruments с микроэлектродом I-1330B.

Коэффициенты распределения ( $D$ ), разделения ( $SF$ ) и степень экстракции ( $\%E$ ) рассчитывали по формулам (1)–(3):

$$D = \frac{C_{\text{org}}}{C_{\text{aq}}}, \quad (1)$$

$$SF = \frac{D_1}{D_2}, \quad (2)$$

$$\%E = \frac{C_{\text{org}}}{C_i} \times 100, \quad (3)$$

где  $C_i$ ,  $C_{\text{org}}$  и  $C_{\text{aq}}$  – исходная и равновесные концентрации (активности) металлов или экстрагента в органической и водной фазах соответственно. Все экстракционные эксперименты проводили дважды, использовали средние значения определяемых величин.

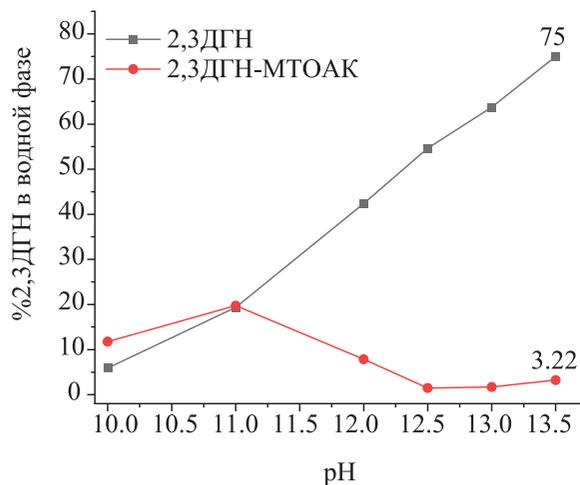
Модельные эксперименты с природными образцами проводили следующим образом. Образец строительного песка гомогенизировали, просеивали через сито и сушили в сушильном шкафу. После этого отбирали навеску песка массой 1 г. К навеске добавляли раствор нитрата стабильного иттрия в таком количестве, чтобы его концентрация в конечной пробе составила 30 мг/л, все тщательно перемешивали и сушили в сушильном шкафу, после чего к навеске добавляли по 3 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Полученную смесь прокачивали в муфеле в течение 1 ч при температуре 500°C. После охлаждения смеси до комнатной температуры навеску помещали в полипропиленовую пробирку, к навеске добавляли по 50 мл раствора выщелачивающего агента (все-го были испытаны 5 выщелачивающих агентов –  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$  (3 : 2),  $\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ). В течение 2 ч навеску песка контактировали при перемешивании с водной фазой для перехода карбоната иттрия в водную фазу. Затем водную фазу отделяли и направляли на экстракцию смесью 0.01 М 2,3ДГН + 0.015 М МТОАК в толуоле при соотношении объемов органической и водной фаз  $O : B = 1 : 1$  и времени контакта 10 мин, после чего фазы разделяли центрифугированием. Реэкстракцию иттрия из органической фазы осуществляли с помощью раствора 0.05 М  $\text{HNO}_3$  при  $O : B = 5 : 1$ , после чего азотнокислый водный раствор отделяли центрифугированием. В нем измеряли содержание стабильного иттрия спектрофотометрическим методом.

Образец почвы массой 500 г, отобранный в лесополосе на территории Ленинградской области, гомогенизировали, просеивали через сито и смешивали с радиоактивной меткой, содержащей находящуюся в радиоактивном равновесии пару радионуклидов  $^{90}\text{Y}/^{90}\text{Sr}$  с суммарной активностью 530 Бк (удельная активность почвы составила порядка 1 Бк/г).

Образец почвы с меткой  $^{90}\text{Y}/^{90}\text{Sr}$  сушили в сушильном шкафу, после чего отбирали навеску массой 2 г. К навеске добавляли растворы нитратов стабильных иттрия и стронция в мольном соотношении  $\text{Y} : \text{Sr} = 10 : 1$ , все тщательно перемешивали и сушили в сушильном шкафу, после чего к навеске добавляли по 10 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Полученную смесь прокачивали в муфеле в течение 1 ч при температуре 300°C, а потом еще 4 ч при температуре 550°C. После охлаждения смеси до комнатной температуры навеску помещали в полипропиленовую пробирку и добавляли 50 мл дистиллированной воды. Навеску контактировали в течение 2 ч при перемешивании с водой для перевода карбоната иттрия в водную фазу. Затем водную фазу отделяли. Экстракцию из нее иттрия проводили смесью 0.01 М 2,3ДГН + 0.015 М МТОАК в толуоле по стандартной методике при  $O : B = 1 : 1$  и времени контакта 10 мин, после чего фазы разделяли центрифугированием. Реэкстракцию иттрия из органической фазы осуществляли с помощью раствора 0.05 М  $\text{HNO}_3$  при  $O : B = 4 : 1$ , после чего азотнокислый водный раствор отделяли центрифугированием. В нем измеряли содержание стабильного иттрия спектрофотометрическим методом и содержание иттрия-90 радиометрическим методом на тефлоновой мишени с использованием радиометра А-85 с пластическим сцинтиллятором (эффективность счета 25%, погрешность измерения при выбранном времени экспозиции не выше 5%). По результатам измерений вычислен процент извлечения иттрия-90 из почвы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные эксперименты показали, что все исследованные ароматические дигидроксисоединения плохо экстрагируют иттрий из щелочных сред. Низкая эффективность экстракции может быть связана с вымыванием экстрагента в водную

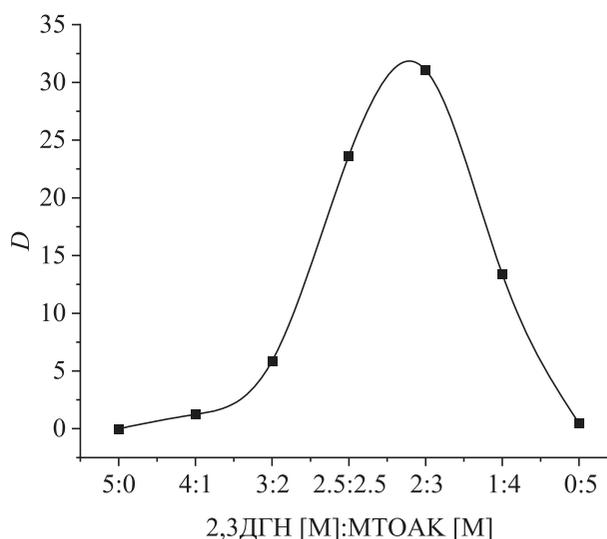


**Рис. 1.** Влияние МТОАК на распределение 2,3ДГН между водной и органической фазами. Водная фаза – 0.5 М  $K_2CO_3$ , органическая – 0.01 М 2,3ДГН или смесь 0.01 М 2,3ДГН + 0.015 М МТОАК в бутилацетате.

фазу за счет образования гидрофильных фенолятов натрия. По литературным данным [5], у 2,3-дигидрокси-1-нафталина  $pK_{a1} = 8.8$ ,  $pK_{a2} = 12.6$ , что свидетельствует о его полном переходе в моновалентную соль в сильнощелочных средах. Катион МТОАК образует гидрофобные соли с анионом фенолята и способствует уменьшению потерь экстрагента с водной фазой. На рис. 1 представлены данные по распределению 2,3-дигидрокси-1-нафталина и его соли с МТОАК между органической и водной фазами.

Из данных, представленных на рис. 1, видно, что при pH ниже 11 добавка МТОАК не оказывает существенного влияния на распределение 2,3ДГН между водной и органической фазами. При pH 13.5 переход 2,3ДГН из бутилацетата в водную фазу снижается с 75 до 3.2 % в присутствии МТОАК. Очевидно, что и при экстракции иттрия в сильнощелочной среде анионный комплекс 2,3ДГН с металлом взаимодействует с катионом МТОАК и переходит в органическую фазу. Следует отметить, что и экстракция иттрия дигидрокси-1-нафталином резко возрастает при pH водных растворов выше 11 (см. ниже).

Оптимальное соотношение МТОАК/дигидрокси-1-нафталина, обеспечивающее максимальный синергетный эффект при экстракции иттрия, было определено методом изомолярных серий (рис. 2).



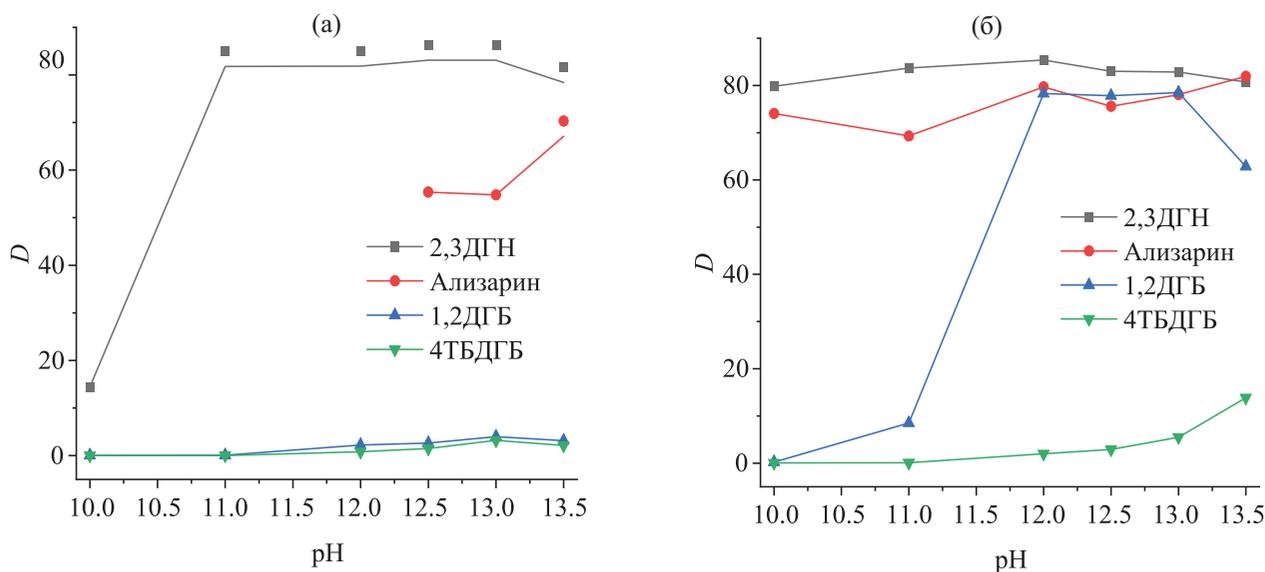
**Рис. 2.** Зависимость  $D_Y$  от соотношения 2,3ДГН и МТОАК. Органическая фаза: 0.005 М изомолярные смеси 2,3ДГН + МТОАК в толуоле, водная фаза: 0.001 М  $Y_2(CO_3)_3$ , 1 М ( $Na_2CO_3 + NaOH$ , pH 12.6).

Видно, что оптимальным является полуторакратный избыток МТОАК по отношению к 2,3ДГН. Это позволяет предположить образование сольвата состава  $[Y(2,3ДГН)_2(МТОАК)_3]$  [6]. Существование комплекса такого состава подтверждается данными MS-ESI(-): помимо моноаниона 2,3ДГН ( $m/z = 159.0448$ ) есть сигнал с  $m/z = 404.8723$  моноаниона  $[Y(2,3ДГН)_2]^-$ . В спектрах MS-ESI(-) присутствуют сигналы анионных комплексов, в состав которых помимо иттрия и 2,3ДГН входят карбонатные и гидроксильные группы и молекулы воды.

По сравнению с индивидуальными 2,3ДГН и МТОАК их синергетная смесь экстрагирует итрий с коэффициентами распределения примерно на 2 порядка выше: для 0.005 М МТОАК в PhMe  $D_Y = 0.47$ , для 0.005 М 2,3ДГН  $D_Y = 2.5 \times 10^{-5}$ , а для их смеси  $D_Y = 32$  (рис. 2).

Как уже отмечалось, максимальная экстракция иттрия смесями дигидрокси-1-нафталинов с МТОАК наблюдается при pH выше 11. Нами установлено, что конкретный вид зависимости коэффициентов распределения иттрия от pH водной фазы определяется видом дигидрокси-1-нафталина и типом органического растворителя (рис. 3).

Наиболее эффективным экстрагентом в обоих растворителях является 2,3-дигидрокси-1-нафталин. Самые низкие коэффициенты распределения ит-

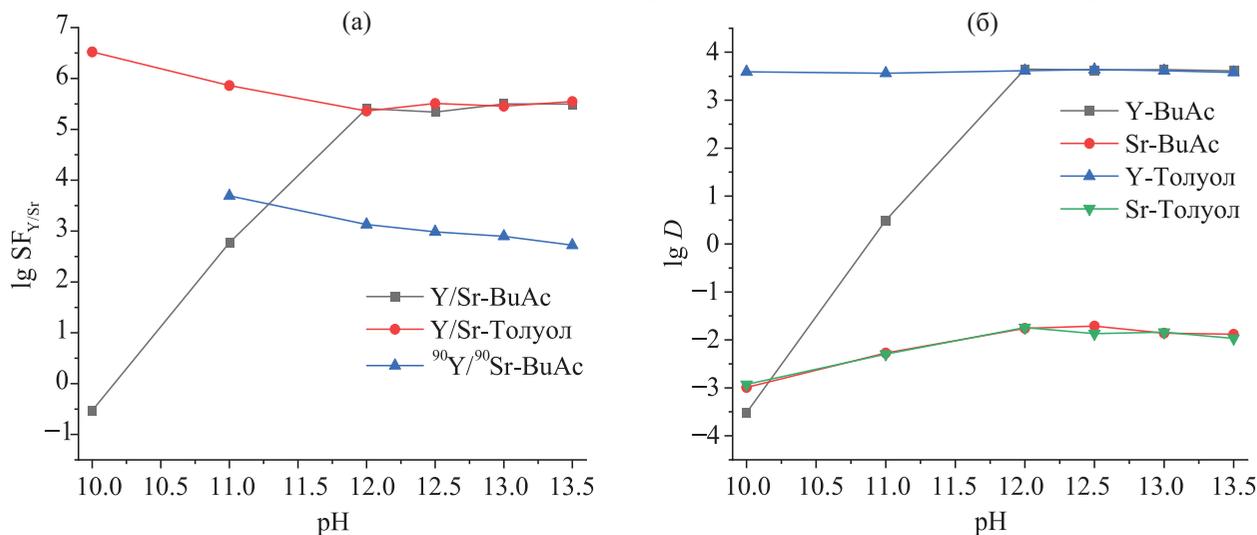


**Рис. 3.** Зависимость  $D_Y$  от pH при экстракции из карбонатных растворов, содержащих 0.001 М  $Y_2(CO_3)_3$  и 1 М  $(Na_2CO_3 + NaOH)$  смесями, содержащими 0.01 М 2,3ДГН, 1,2ДГБ или 4ТБДГБ с 0.015 М МТОАК, 0.005 М ализарина с 0.01 М МТОАК в бутилацетате (а) и толуоле (б).

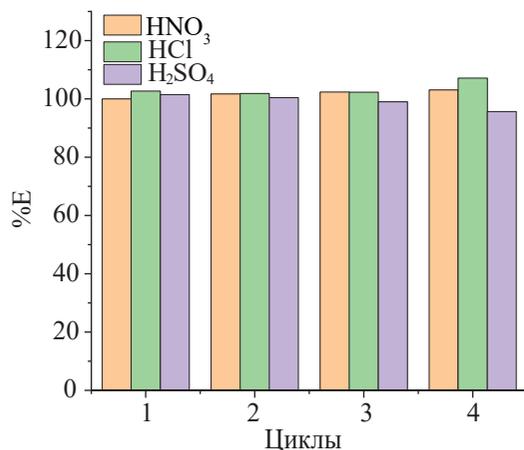
трия, независимо от вида растворителя, демонстрирует 4-трет-бутилпирокатехин. Его незамещенный аналог – пирокатехин – хорошо экстрагирует иттрий только в толуольные растворы. Это может быть связано со стерическими факторами, так как свойства фенольных групп у этих экстрагентов очень близкие. Высокие коэффициенты распределения иттрия обнаружены у водорастворимого комплексона – ализарина, который образует гидрофобный комплекс с МТОАК, концентрирующийся в органической фазе.

Раствор ализарина в бутилацетате при контакте с водной фазой с pH ниже 12.5 образует третью фазу.

Возможность эффективного разделения иттрия и стронция была продемонстрирована на примере 2,3ДГН – наиболее эффективного из изученных экстрагентов (рис. 4). Данные, представленные на рис. 4, показывают, что при  $pH > 12$  коэффициенты разделения пары Y/Sr превышают  $10^5$  как в толуоле, так и в бутилацетате. Такая высокая селективность недостижима при экстракции стронция краун-эфиром [1] или иттрия алкилфосфорными кислота-



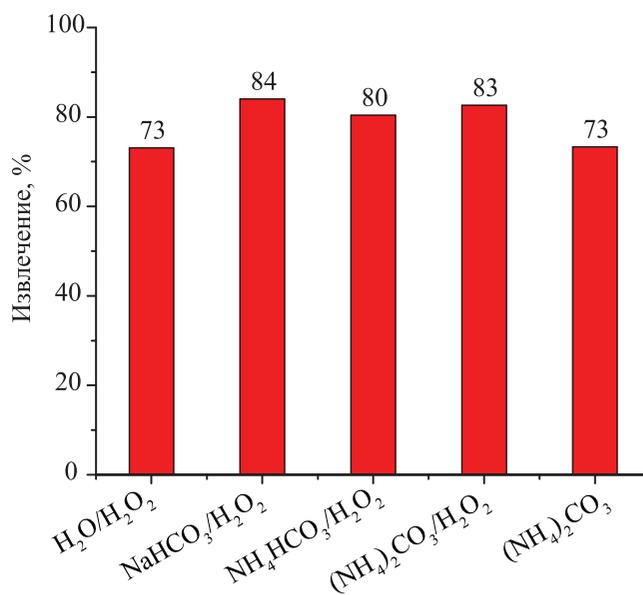
**Рис. 4.** Зависимость  $lg SF_{Y/Sr}$  и  $lg D$  от pH при экстракции из водного раствора, содержащего  $4 \times 10^{-6}$  М иттрия и  $1 \times 10^{-6}$  М стронция в 1 М  $(Na_2CO_3 + NaOH)$  смеси 0.001 М 2,3ДГН с 0.0015 М МТОАК в бутилацетате и толуоле.



**Рис. 5.** Многократная экстракция–реэкстракция иттрия (0.001 М) раствором 0.01 М 2,3ДГН и 0.015 М МТОАК в толуоле из водной фазы с рН 12.6. Реэкстрагенты: растворы 0.05 М HNO<sub>3</sub>, HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

ми [2] из азотнокислых растворов. Небольшие различия в поведении стабильных и радиоактивных изотопов, скорее всего, связаны с высокой погрешностью определения малых активностей <sup>90</sup>Sr и <sup>90</sup>Y в засоленных растворах.

Дополнительным преимуществом исследованных экстракционных систем является простота реэкстракции иттрия разбавленными растворами кислот. Для количественной реэкстракции иттрия достаточно одного контакта экстракта с 0.05 М растворами неорганических кислот: HNO<sub>3</sub>, HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (равновесный рН реэкстракта не выше 1). Экстрагент после реэкстракции иттрия кислотами сохраняет свои свойства. На рис. 5 приведены результаты опытов по многократной экстракции–реэкстракции иттрия с использованием в качестве экстрагента смеси 0.01 М 2,3ДГН с 0.015 М МТОАК в толуоле и 0.05 М растворов HNO<sub>3</sub>, HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в качестве реэкстрагентов. Видно, что небольшое снижение экстракционной способности после 4 ци-



**Рис. 6.** Извлечение иттрия из песка после карбонатного спекания, выщелачивания и экстракции.

клов экстракции–реэкстракции наблюдается только в случае использования серной кислоты (рис. 5).

Эксперименты по выщелачиванию иттрия из песка, были проведены с использованием выщелачивающих растворов пяти различных составов. Процент экстракционного извлечения иттрия из песка после карбонатного спекания, выщелачивания и экстракции иттрия в органическую фазу представлен на рис. 6.

Как видно из данных, представленных на рис. 6, во всех изученных системах наблюдается высокий процент извлечения иттрия (70–80%), причем эффективнее показали себя водные фазы, состоящие из карбоната аммония или гидрокарбоната натрия с добавкой перекиси водорода. Введение перекиси водорода в раствор для выщелачивания было предложено для дополнительного окисления возможных остатков органических соединений.

Данные по карбонатному вскрытию и выделению иттрия из образца почвы, содержащего радиоактивную метку <sup>90</sup>Y/<sup>90</sup>Sr и стабильные иттрий со

**Таблица 1.** Извлечение <sup>90</sup>Y и стабильного иттрия из почвы (исходный образец и реэкстракт после выщелачивания, экстракции и последующей реэкстракции кислотой)

Метод измерения	Введено иттрия	Определено иттрия	% извлечения
Спектрофотометрический	40 мг/л	24 мг/л	60
Радиометрический	280 имп./300 с	152 имп./300 с	54

стронцием, представлены в табл. 1. По результатам измерений вычислен процент извлечения  $^{90}\text{Y}$  из почвы (итоговое значение после всех операций).

Полученные данные показывают, что из образца почвы выщелачивание идет менее эффективно, чем из чистого песка, что может быть обусловлено высоким содержанием в почве солей минеральных кислот, переходящих при выщелачивании в водную фазу и мешающих полной экстракции иттрия, а также возможностью механического удерживания иттрия микродисперсными частицами.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выделение  $^{90}\text{Y}$  и отделение его от  $^{90}\text{Sr}$  эффективно проходят в карбонатных средах с использованием синергетных экстракционных смесей ароматических дигидроксисоединений с карбонатом метилтриоктиламмония. В присутствии МТОАК повышаются коэффициенты распределения и самого экстрагента, и его сольвата с иттрием. В щелочно-карбонатных средах с рН 12–13.5 смеси 0.01 М 2,3-дигидрокси-нафталина и 0.015 М МТОАК в толуоле и бутилацетате экстрагируют иттрий с коэффициентами распределения более 80 и коэффициентами разделения  $^{90}\text{Y}/^{90}\text{Sr}$  более  $10^5$ . Реэкстракция иттрия легко осуществляется разбавленными неорганическими кислотами.

Выщелачивание иттрия из образцов песка показало, что наилучшими свойствами обладает карбонат аммония с добавлением перекиси водорода: степень извлечения иттрия составила свыше 80%, в то же время результаты карбонатного выщелачивания иттрия из образца почвы несколько ниже – 50–60%, что может быть обусловлено использованием в качестве выщелачивающего агента воды, а также более сложным составом образца.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Методы анализа состава вещества» и ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования».

### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-63-46006.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xu C., Wang J., Chen J. // Solvent Extr. Ion Exch. 2012. Vol. 30, N 6. P. 623–650.
2. Tsivadze A.Yu., Filyanin A.T., Filyanin O.A., Danilov N.A // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. Vol. 53, N 1. P. 13–20.
3. Smirnov I., Harb A., Balantsev I., Karavan M. // RAD Conf. Proc. 2021. Vol. 5. P. 32–36.
4. Белова В.В. // Радиохимия. 2021. Т. 63, № 1. С. 3–12.
5. Потенциометрические методы исследования комплексных соединений / Под ред. Л.А. Алакаевой. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2003. 39 с.
6. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований. М.: ИздАт, 2004. 345 с.