

На правах рукописи



РОМАНЧУК АННА ЮРЬЕВНА

**ПОВЕДЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ФОРМЫ
ПЛУТОНИЯ В СУСПЕНЗИЯХ α -Fe₂O₃ И TiO₂**

Специальность 02.00.14 – радиохимия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва

2014

Работа выполнена в лаборатории дозиметрии и радиоактивности окружающей среды кафедры радиохимии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова».

Научный руководитель: **Калмыков Степан Николаевич**,
доктор химических наук, заведующий кафедрой радиохимии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Официальные оппоненты: **Юдинцев Сергей Владимирович**,
член-корреспондент РАН, заведующий лабораторией Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук

Поляков Евгений Валентинович,
доктор химических наук, заместитель директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии твердого тела Уральского Отделения Российской академии наук

Ведущая организация: Открытое акционерное общество «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара»

Защита диссертации состоится «**26**» **февраля 2015 года в 15 часов 30 минут** на заседании диссертационного совета Д 501.001.42 по химическим наукам при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.10, кафедра радиохимии, аудитория 308.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ имени М.В.Ломоносова и на сайте химического факультета <http://www.chem.msu.ru/>.

Автореферат разослан « » декабря 2014 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 501.001.42,
кандидат химических наук

Северин Александр Валерьевич

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Деятельность предприятий ядерного топливного цикла, в том числе ряд аварийных ситуаций на атомных электростанциях и радиохимических комбинатах, а также испытания ядерного оружия, привели к загрязнению окружающей среды техногенными радионуклидами, включая трансурановые элементы. При разработке мер по реабилитации загрязненных радионуклидами территорий, а также при создании пунктов временного размещения и постоянного захоронения радиоактивных отходов (РАО) необходимо предсказание миграционного поведения радионуклидов в окружающей среде. Для этого необходима информация об их физико-химических формах и механизмах химических реакций, в которые они вступают, включая значения констант равновесия этих реакций. Основные процессы, определяющие поведение радионуклидов в геосфере, это сорбция на горных породах, компонентах почв, микроорганизмах и пр., комплексообразование в водной среде, образование малорастворимых соединений и коллоидных частиц. Наиболее распространёнными минералами, входящими в состав горных пород и образующих коллоидные частицы при выветривании, являются оксиды Si, Al, Fe, Ti и Mn. Ранее было показано, что в окислительных условиях, например, в подземных водах на территории ПО «Маяк», основными коллоидными частицами, которые способны захватывать радионуклиды, являются оксиды Fe, Mn и Ti.

Наиболее опасными компонентами РАО в долгосрочной перспективе являются долгоживущие изотопы актинидов, в том числе плутония (^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu), которые характеризуются высокой радиотоксичностью. На территории предприятий ядерного топливного цикла накоплены значительные объёмы загрязнённых подземных и поверхностных вод, содержание плутония в которых значительно превышает уровень вмешательства (0,55 Бк/л для ^{239}Pu и ^{240}Pu , что соответствует концентрациям $1,0 \cdot 10^{-12}$ и $2,7 \cdot 10^{-13}$ моль/л).

Сложность поведения плутония определяется разнообразием его физико-химических форм – в окружающей среде он может присутствовать в четырёх степенях окисления: Pu(III), Pu(IV), Pu(V) и Pu(VI), при этом химическое поведение плутония в разных степенях окисления сильно отличается. Растворимость соединений Pu(IV) крайне низка. Так, для PuO_2 она составляет 10^{-10} – 10^{-12} моль/л при нейтральных значениях pH, что значительно ограничивает использование спектральных и электронно-микроскопических методов определения физико-химических форм. По этой причине в широком диапазоне концентраций плутония применимы лишь косвенные методы определения механизмов реакций, такие как исследование кинетики процессов, зависимости их от pH и концентрации.

Цель и задачи исследования

Целью данной работы было установление закономерностей поведения и определение физико-химических форм плутония в различных степенях окисления в суспензиях $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и TiO_2 в широком диапазоне концентраций плутония. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Установить закономерности кинетики сорбции плутония, его выщелачивания и зависимости сорбции от pH в водных суспензиях $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит) и TiO_2 (анатаз) в диапазоне концентраций $10^{-14} < [\text{Pu}] < 10^{-6}$ моль/л;

- Определить спектральными и электронно-микроскопическими методами физико-химические формы плутония при $[Pu] \geq 10^{-6}$ моль/л на поверхности частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и TiO_2 ;
- Провести термодинамическое моделирование взаимодействия плутония и других актинидов с частицами $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и TiO_2 .

Научная новизна работы заключается в следующих положениях, выносимых на защиту:

- Определены константы равновесия реакции сорбции ионов актинидов на поверхности $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и TiO_2 , на основании которых получены линейные соотношения свободных энергий реакций гидролиза и сорбции.
- Показано, что высокая термодинамическая стабильность сорбированного Pu(IV) является причиной восстановления Pu(V,VI) при его взаимодействии с $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и TiO_2 .
- Установлено, что механизм сорбции Pu(V,VI) на исследуемых минералах зависит от его общей концентрации: при $[\text{Pu(V,VI)}] \geq 10^{-9}$ моль/л наблюдается образование наночастиц состава PuO_{2+x} , тогда как при $[\text{Pu(V,VI)}] \sim 10^{-14}$ моль/л происходит его хемосорбция и восстановление с образованием комплексов состава $\equiv\text{Fe(Ti)OPu}^{\text{IV}}(\text{OH})_n^{(3-n)+}$ на поверхности твёрдой фазы.
- Показано, что кинетику восстановления Pu(V,VI) при сорбции на TiO_2 определяют его фотокаталитические свойства.
- Предложено термодинамическое описание взаимодействия плутония в различных степенях окисления с частицами $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и TiO_2 , учитывающее хемосорбцию, окислительно-восстановительные реакции и образование PuO_{2+x} . Впервые построены диаграммы Пурбе для плутония в суспензиях гематита и анатаза.

Практическая значимость работы

Для создания модели долгосрочного поведения плутония в окружающей среде установлены следующие явления и закономерности:

- Показано, что взаимодействие Pu(V,VI) при концентрациях $\geq 10^{-9}$ моль/л с частицами $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и TiO_2 приводит к образованию кинетически устойчивых и крайне малорастворимых частиц PuO_{2+x} , аналогичных по структуре и свойствам истинным коллоидным частицам, образующимся при гидролизе Pu(IV) .
- Определены константы равновесия сорбционных реакций ионов актинидов, включая плутоний, на $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и TiO_2 .
- Разработана термодинамическая модель взаимодействия плутония с различными минеральными частицами.

Апробация работы и публикации. Основное содержание работы изложено в 17 публикациях (из них 7 статей, 6 из которых входят в перечень рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК, и 10 тезисов докладов). Результаты диссертационной работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на следующих российских и международных научных конференциях: IX Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия – 2014»; II Международная научно-техническая конференция «Актуальные проблемы радиохимии и радиэкологии» (2014 г.); «Plutonium Futures – The Science» – 2014, 2012; 17th Radiochemical Conference (2014 г.); 16th International Symposium on Solubility Phenomena and Related Equilibrium Processes (2014 г.);

Высокотемпературная химия оксидных наносистем (2013 г.); VII Российская конференция «Радиохимия-2012»; 13th international conference Migration (2011 г.); Goldschmidt (2011 г.).

Личный вклад автора заключается в критическом обзоре литературных данных; синтезе образца гематита, потенциометрическом титровании образцов анатаза и гематита, интерпретации результатов характеризации образцов анатаза и гематита; проведении всех сорбционных экспериментов; термодинамическом моделировании сорбционных процессов, построении диаграмм Пурбе; синтезе истинных коллоидных частиц плутония, исследовании их агрегативной устойчивости и кинетики растворения; анализе и обработке экспериментальных данных, в том числе результатов спектроскопии рентгеновского поглощения и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР); обобщении и систематизации результатов, подготовке основных публикаций по выполненной работе.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав обзора литературы, трёх глав экспериментальной части, шести глав результатов и их обсуждения, заключения, списка цитируемой литературы и приложения. Материал диссертации изложен на 139 страницах печатного текста, содержит 100 рисунков и 16 таблиц, в списке цитируемой литературы 131 наименование.

Основное содержание работы

Во введении обоснованы актуальность и цель работы, ее новизна и практическая значимость.

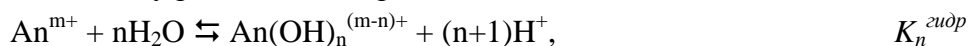
В обзоре литературы рассмотрены способы и подходы к описанию сорбционных реакций ионов актинидов на поверхности минералов, описаны имеющиеся на данный момент сведения о протекании окислительно-восстановительных реакций, сопровождающих сорбцию Pu(III,IV,V,VI) на различных минералах. Отдельно рассматриваются физико-химические свойства и способы образования истинных коллоидных частиц, содержащих плутоний. Анализируются доступные данные о физико-химических формах плутония в различных объектах окружающей среды.

В экспериментальной части описаны методы синтеза и диагностики частиц α -Fe₂O₃ и TiO₂, методика проведения сорбционных экспериментов, методика проведения XANES (околокраевая структура спектроскопии рентгеновского поглощения), EXAFS (спектроскопия протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения) и ПЭМВР, позволяющих произвести определение физико-химических форм плутония на поверхности твёрдой фазы, методика синтеза истинных коллоидных частиц плутония, а также используемое программное обеспечение для термодинамического моделирования.

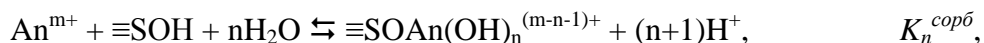
1. Закономерности сорбции актинидов на гематите и анатазе

Сорбция катионов на поверхности оксидов железа и титана в рамках данной работы рассматривается как реакция комплексообразования с гидроксильными группами на поверхности. Были проведены сорбционные эксперименты с U(VI), Th(IV), Np(V) и Am(III) на α -Fe₂O₃ и Am(III) на TiO₂ (зависимость сорбции от pH, изотермы сорбции), по результатам которых были рассчитаны константы равновесия сорбционных реакций, приведенные в таблице 1. Для обобщения данных по сорбции катионов на поверхности минералов было

использовано линейное соотношение свободных энергий (ЛССЭ), в основе которого лежит аналогия между реакциями гидролиза катиона:



и его сорбции:



где $\equiv\text{SOH}$ – гидроксильные группы на поверхности твёрдой фазы.

ЛССЭ, во-первых, позволяет подтвердить надежность экспериментально полученных констант равновесия сорбционных реакций и, во-вторых, позволяет рассчитать значения констант, которые не удалось определить экспериментально.

С использованием экспериментально определенных констант равновесия, литературных значений, а также констант, полученных путем пересчета литературных данных с учетом образования монодентатных внутрисферных комплексов на поверхности минеральных частиц, были получены ЛССЭ для сорбции катионов на гематите и анатазе (рисунок 1).

Таблица 1 – Константы равновесия сорбционных реакций, полученные в работе

Реакция	$\lg K_n^{\text{сорб}}$
$\equiv\text{FeOH} + \text{Th}^{4+} \rightleftharpoons \equiv\text{FeOTh}^{3+} + \text{H}^+$	$12,22 \pm 0,03$
$\equiv\text{FeOH} + \text{Th}^{4+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \equiv\text{FeOThOH}^{2+} + 2\text{H}^+$	$4,13 \pm 1,37$
$\equiv\text{FeOH} + \text{Am}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \equiv\text{FeOAm}^{2+} + \text{H}^+$	$3,31 \pm 0,03$
$\equiv\text{FeOH} + \text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \equiv\text{FeOUO}_2^+ + \text{H}^+$	$3,39 \pm 0,03$
$\equiv\text{FeOH} + \text{NpO}_2^+ \rightleftharpoons \equiv\text{FeONpO}_2 + \text{H}^+$	$-3,32 \pm 0,02$
$\equiv\text{TiOH} + \text{Am}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \equiv\text{TiOAm}^{2+} + \text{H}^+$	$2,89 \pm 0,07$

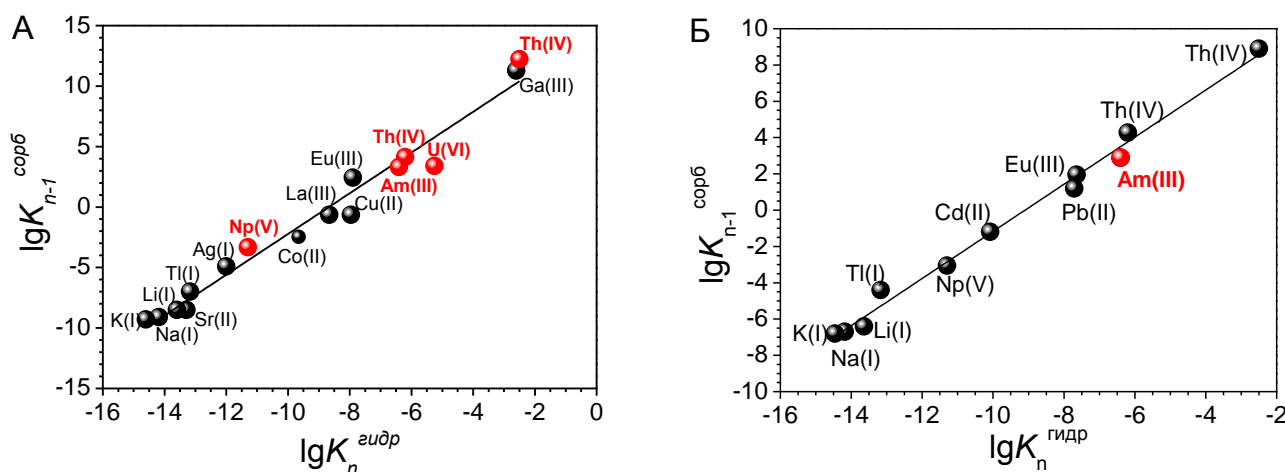


Рисунок 1 – ЛССЭ для сорбции катионов на поверхности (А) гематита ($\lg K_{n-1}^{\text{сорб}} = 1,7 \cdot \lg K_n^{\text{гидр}} + 14,6$) и (Б) анатаза ($\lg K_{n-1}^{\text{сорб}} = 1,3 \cdot \lg K_n^{\text{гидр}} + 11,8$).

Красным отмечены данные, полученные в настоящей работе.

В работе было показано, что рассчитанные с использованием ЛССЭ значения констант равновесия сорбционных реакций для Th(IV) адекватно описывают экспериментальные данные по зависимости его сорбции от pH на поверхности TiO_2 . Однако моделирование сорбции Pu(IV) по аналогии с Th(IV) не дало адекватного описания экспериментальных данных, что в случае сорбции плутония связано с протеканием окислительно-восстановительных реакций.

2. Сорбция Pu(IV,V,VI) на поверхности гематита.

Для исследования механизмов взаимодействия плутония с гематитом, были проведены эксперименты в широком диапазоне концентраций $10^{-14} < [\text{Pu}] < 10^{-6}$ моль/л. Установлено, что сорбция Pu(IV,V,VI) на поверхности гематита сопровождается окислительно-восстановительными реакциями. Например, зависимости сорбции Pu(IV), Pu(V) и Pu(VI) от pH при наномолярных концентрациях ($\sim 10^{-9}$ моль/л) в условиях подвижного равновесия (около 30 суток контакта фаз) совпадают между собой (рисунок 2) и отличаются от аналогичных зависимостей для валентных аналогов плутония – Th(IV) и Np(V), что указывает на протекание окислительно-восстановительных реакций, сопровождающих сорбцию плутония. Во всем исследуемом диапазоне концентраций плутония (10^{-14} - 10^{-6} моль/л) наблюдается стабилизация Pu(IV) на поверхности гематита, что независимо подтверждено результатами выщелачивания плутония с поверхности частиц с последующей жидкостной экстракцией, а также зависимостью сорбции от pH, медленной кинетикой сорбции и результатами XANES (при микромолярной концентрации плутония).

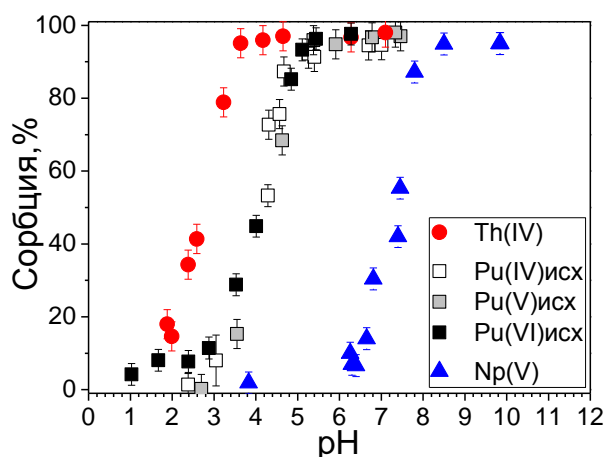


Рисунок 2 – Зависимость сорбции Pu(IV, V, VI) (исходные степени окисления) от pH. $[\text{Pu(V)}] = [\text{Pu(VI)}] = 4 \cdot 10^{-9}$ моль/л, $[\text{Pu(IV)}] = 9 \cdot 10^{-10}$ моль/л, $[\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3] = 10 \text{ м}^2/\text{л}$.

Для определения влияния твёрдой фазы на стабильность окисленных формы плутония были проведены эксперименты при её отсутствии (рисунок 3). При наномолярных концентрациях Pu(VI) быстро (в течение первых 3 часов) восстанавливается до Pu(V), который при $\text{pH} > 4$ даже через 4 года остается преимущественно (около 80%) в пятивалентном состоянии. При микромолярных концентрациях наблюдается схожая картина, однако восстановление Pu(VI) до Pu(V) происходит медленнее. При $\text{pH} > 6,5$ происходит медленное восстановление до Pu(IV) с образованием истинных коллоидных частиц, что подтверждено методами высокоскоростного центрифугирования. При $\text{pH} < 6,5$ Pu(V) остается стабильным в течение более 7 месяцев. Таким образом, Pu(V) в отсутствие гематита проявляет высокую кинетическую стабильность, а его окислительно-восстановительное поведение и физико-химические формы в суспензии гематита определяются процессами на границе раздела водный раствор – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В связи с тем, что во всех случаях происходит быстрое восстановление Pu(VI) до Pu(V), в дальнейшем при описании экспериментов будет использовано обозначение Pu(V,VI).

Стабилизация Pu(IV) при сорбции Pu(V,VI) при концентрации $\sim 10^{-14}$ моль/л на поверхности гематита позволяет исключить некоторые возможные механизмы восстановления. Во-первых, исключается влияние продуктов радиолитического распада – эксперименты с фемтомолярными концентрациями проводились с использованием радионуклида ^{237}Pu ($T_{1/2} = 45,2$ сут.), который распадается путём К-захвата, а не α -распада. Во-вторых, реакции диспропорционирования при столь низких концентрациях невозможны. Таким образом, восстановление плутония связано с его взаимодействием с гематитом.

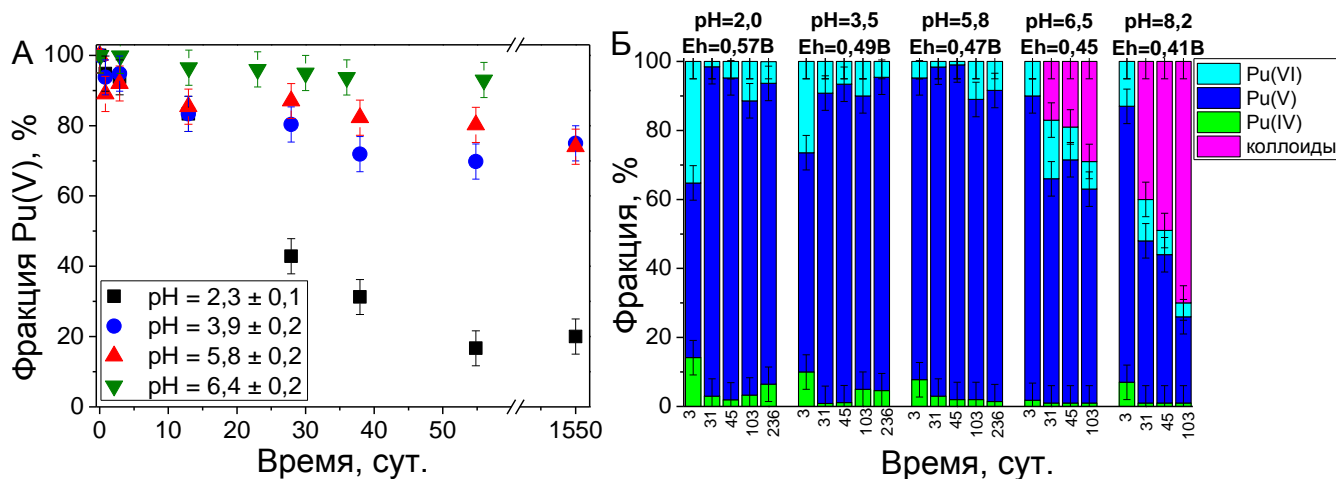


Рисунок 3 – Кинетика изменения степени окисления плутония при (А) – $[Pu(V)] = 2 \cdot 10^{-9}$ моль/л и (Б) – $[Pu(VI)] = 2 \cdot 10^{-6}$ моль/л в 0,1М NaClO₄.

Для определения влияния фотокаталитических свойств гематита на восстановление плутония, была исследована кинетика сорбции Pu(V,VI) на поверхности частиц в отсутствие и в присутствии света (рисунок 4). Из полученных данных следует, что скорость восстановления Pu(V,VI) не зависит от освещения при наномолярных концентрациях плутония (рисунок 4А). При микромолярных концентрациях кинетика существенно более медленная, при этом отсутствие света незначительно замедляет сорбцию (рисунок 4Б). Таким образом, фотокаталитические свойства гематита не влияют на взаимодействия Pu(V,VI) при его малых концентрациях. Можно предположить, что в данном случае восстановление определяется наличием следовых количеств Fe(II) в образце, которые не могут быть зафиксированы методами рентгенофазового анализа и мессбауэровской спектроскопии.

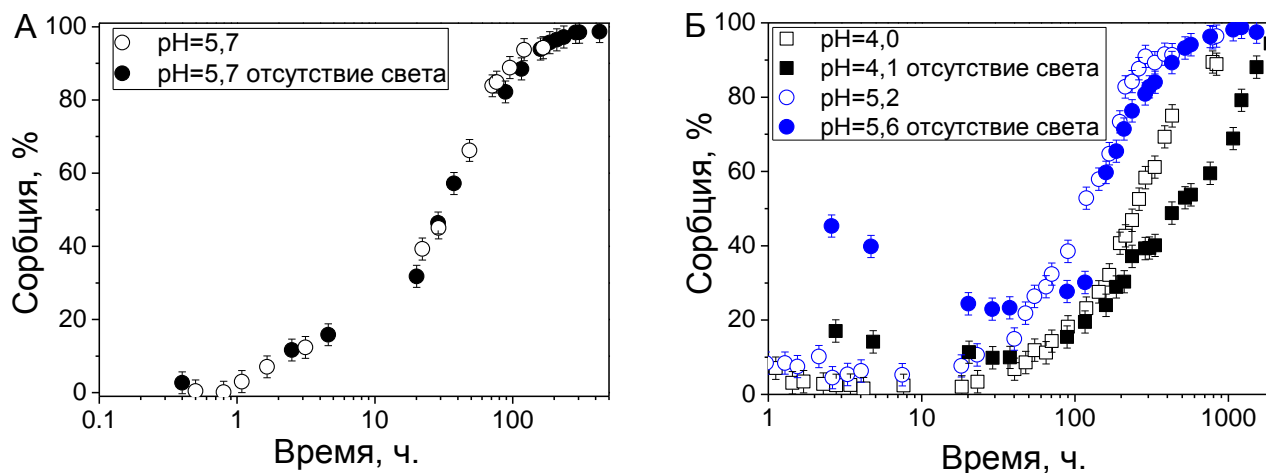


Рисунок 4 – Кинетика сорбции Pu(V,VI) на поверхности гематита в отсутствие и в присутствии света: А – при $[Pu(V,VI)] = 9 \cdot 10^{-9}$ моль/л, Б – при $[Pu(V,VI)] = 4 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Кинетика сорбции плутония была исследована во всем концентрационном диапазоне (10^{-14} моль/л < $[Pu]$ < 10^{-6} моль/л). При концентрации 10^{-14} моль/л в случае исходного Pu(IV) происходит быстрая хемосорбция – подвижное равновесие в системе достигается за 2 часа, тогда как для Pu(V,VI) за 35 часов. Замедление кинетики сорбции в случае Pu(V,VI) связано с протеканием окислительно-восстановительных реакций. При более высоких концентрациях $[Pu(V,VI)] \geq 10^{-9}$ моль/л происходит значительное замедление сорбции, при этом на графиках кинетической зависимости сорбции можно выделить три характерных участка (типичный

пример приведён на рисунке 5): (1) начальный участок, соответствующий быстрой хемосорбции мономерных форм Pu(VI) и Pu(V), (2) второй участок, соответствующий восстановлению Pu(V) до Pu(IV) и (3) третий, медленный участок, может быть интерпретирован образованием полядерных комплексов плутония или диффузией в микропоры гематита. Кинетика сорбции Pu(V,VI) на поверхности гематита может быть описана уравнением реакции первого порядка:

$$\frac{d[Pu]_{\text{сод}}}{dt} = -k'_x \cdot [Pu]_{\text{сод}}, \text{ где } [Pu]_{\text{сод}} - \text{концентрация сорбата в растворе, } k'_x - \text{константа}$$

скорости реакции, x – индекс, соответствующий участку кинетической зависимости. В свою очередь, константа скорости зависит от концентрации $[H^+]$ и соотношения концентраций плутония к концентрации сорбционных центров на поверхности гематита ($[Pu]/[≡FeOH]$):

$$k'_x = k_x \cdot [H^+]^n \cdot \left(\frac{[Pu]}{[≡FeOH]}\right)^m.$$

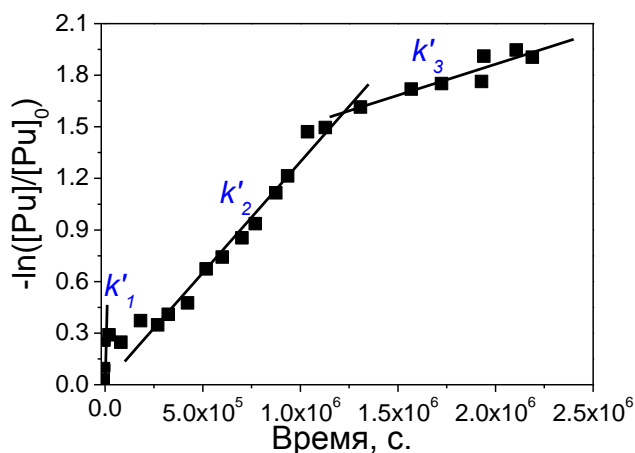


Рисунок 5 – Результат обработки кинетической зависимости сорбции Pu(V,VI) на поверхности гематита. pH = 5,2, $[Pu] = 4 \cdot 10^{-9}$ моль/л, $[α-Fe_2O_3] = 10$ м²/л.

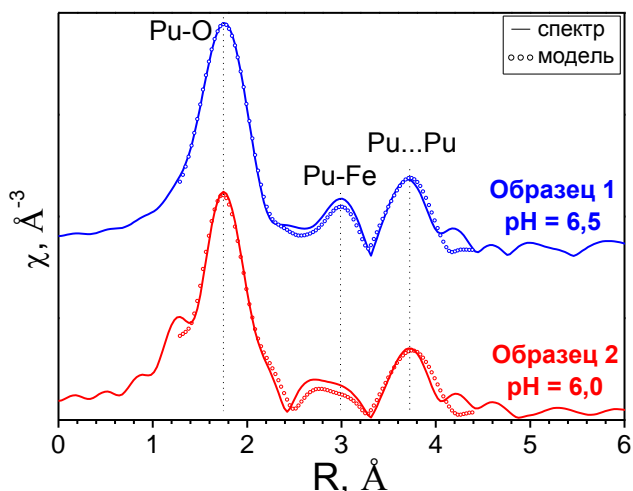


Рисунок 6 - Амплитуда преобразования Фурье EXAFS спектра Pu(V,VI), сорбированного на $α-Fe_2O_3$.

соответствующих межатомным расстояниям 2,3, 3,4 и 3,8 Å от поглощающего атома Pu. Расстояние 2,3 Å может быть приписано кислороду первой координационной сферы, R=3,4 Å – атому железа, а R=3,8 Å – атому плутония. Расстояния Pu-O и Pu-Pu в исследуемых образцах

Для определения коэффициента m были проведены эксперименты при различных соотношениях Pu(V,VI)/гематит и при фиксированном значении pH. Порядок реакции по протону был определен при проведении экспериментов при различных значениях pH. В итоге для второго участка кинетических зависимостей, соответствующего восстановлению Pu(V) до Pu(IV), было получено следующее уравнение:

$$k'_2 = k_2 \cdot [H^+]^{-1,6} \cdot \left(\frac{[Pu]}{[≡FeOH]}\right)^{-0,7},$$

что свидетельствует о зависимости кинетики сорбции от pH и соотношения Pu(V,VI)/гематит, причем влияние pH в данном случае более значительно.

Для определения физико-химических форм плутония на поверхности гематита были использованы методы XANES, EXAFS и ПЭМВР, требующие относительно высоких концентраций плутония ($\geq 10^{-6}$ моль/л). На рисунке 6 представлены EXAFS спектры (L_{III}-край Pu) исследуемых образцов гематита с сорбированным плутонием при pH 6,0 и 6,5. Оба спектра имеют схожую структуру, в которых после преобразования Фурье наблюдается три основных максимума,

близки к аналогичным расстояниям в структуре диоксида Pu(IV), что указывает на то, что при сорбции Pu(V,VI) на поверхности гематита происходит образование соединения, по структуре аналогичного PuO₂.

Результаты EXAFS были подтверждены методом ПЭМВР (рисунок 7). В образце были идентифицированы отдельные плутоний-содержащий частицы, которые представляют собой агрегаты кристаллических наночастиц размером 1-3 нм с выраженной кристаллической структурой. С помощью обратного преобразования Фурье было установлено, что эти наночастицы, в отличие от гематита, обладают кубической структурой с межплоскостными расстояниями, соответствующими структуре PuO₂. Таким образом, независимые исследования, проведенные с использованием методов EXAFS и ПЭМВР, показали, что при сорбции Pu(V,VI) на α-Fe₂O₃ при концентрации 10⁻⁶ моль/л происходит образование кристаллических наночастиц состава PuO_{2+x}·nH₂O.

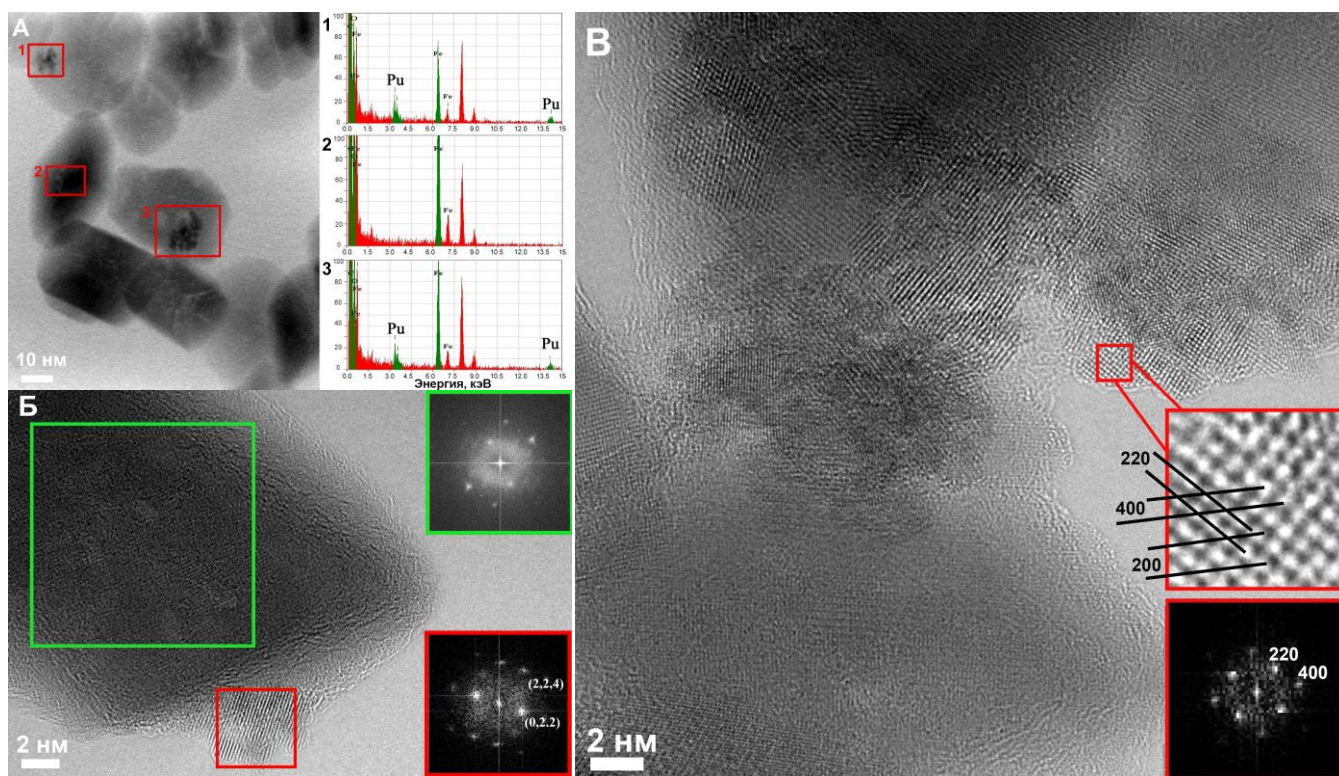


Рисунок 7 - (А) - изображение **образца 1**, полученное методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ) и соответствующие отмеченным областям спектры энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). (Б,В) - изображения, полученные методом ПЭМВР, врезки показывают результат преобразование Фурье, соответствующее выделенным цветам областям (красный цвет - PuO_{2+x}·nH₂O, зелёный – гематит).

Для установления влияния физико-химических форм плутония на поверхности гематита на поведение в окружающей среде были проведены эксперименты по выщелачиванию радионуклида с поверхности твёрдой фазы хлорной кислотой при pH ~1,3. Установлено, что выщелачивание плутония протекает крайне медленно (рисунок 8А) и этим отличается от кинетики выщелачивания других актинидов. Столь медленное выщелачивание может быть связано с двумя факторами: с образованием кинетически инертных наночастиц PuO_{2+x}·nH₂O и протеканием окислительно-восстановительных реакций в процессе выщелачивания.

Была выполнено численное описание кинетики выщелачивания плутония с поверхности гематита. В отличие от сорбции, кинетика выщелачивания не отвечает уравнению реакции первого порядка и для неё справедливо следующее общее соотношение:

$$\frac{d[Pu]}{dt} = k_v \cdot ([Pu]_0 - [Pu])^n,$$

где $[Pu]_0$ – равновесная концентрация плутония, соответствующая количественному выщелачиванию, k_v – константа скорости выщелачивания, n – порядок реакции. Экспериментальные данные по выщелачиванию плутония при нано- и микромолярных концентрациях были описаны с использованием указанного выше кинетического уравнения. Было показано, что константа скорости выщелачивания уменьшается с увеличением времени контакта гематита и раствора плутония при установлении сорбционного равновесия (рисунок 8Б). Такое поведение, по-видимому, свидетельствует о том, что происходит медленное старение частиц $PuO_{2+x} \cdot nH_2O$, приводящее к увеличению степени их кристалличности.

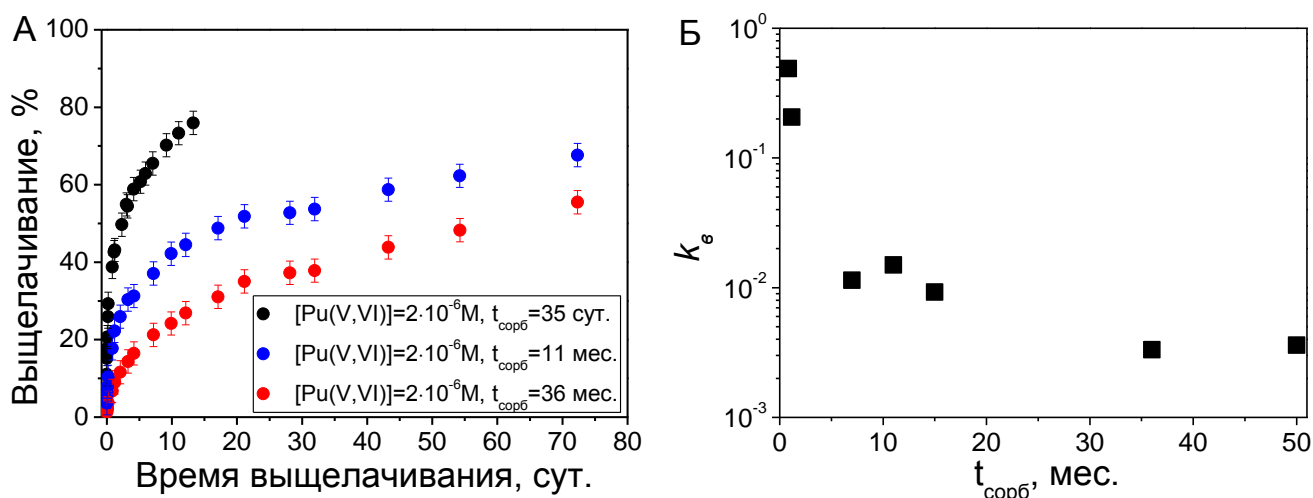


Рисунок 8 – (А) Выщелачивание плутония, сорбированного на поверхности гематита при микромолярных концентрациях. (Б) Изменение константы скорости выщелачивания при увеличении $t_{\text{сорб}}$ – времени контакта гематита с раствором плутония при сорбции.

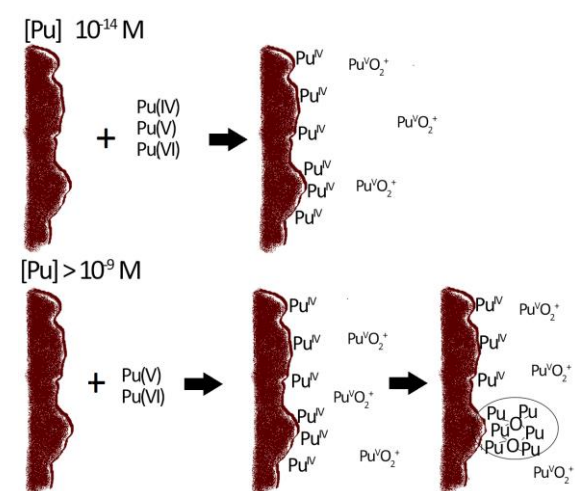


Рисунок 9 – Схематическое изображение взаимодействия Pu(V,VI) при различных концентрациях с гематитом.

Зависимости кинетики выщелачивания плутония при нано- и микромолярных концентрациях имеют схожий вид, что свидетельствует о том, что физико-химические формы плутония в этом диапазоне концентраций одинаковые.

Таким образом, при разных концентрациях взаимодействие Pu(V,VI) с гематитом приводит к образованию различных физико-химических форм плутония: при $[Pu] \sim 10^{-14}$ моль/л происходит образование хемосорбированных комплексов состава $\equiv SOPu^{IV}(OH)_n^{(3-n)+}$, а при $[Pu] \geq 10^{-9}$ моль/л – наночастиц состава PuO_{2+x} (рисунок 9).

3. Сорбция Pu(V,VI) на поверхности анатаза.

При сорбции Pu(V,VI) на поверхности анатаза, как и в случае сорбции Pu(V,VI) на поверхности гематита, протекают окислительно-восстановительные реакции, приводящие к

стабилизации Pu(IV) на поверхности твёрдой фазы. Этот вывод был независимо подтвержден результатами выщелачивания плутония с поверхности частиц с последующей жидкостной экстракцией, характером зависимости сорбции от pH, медленной кинетикой сорбции и результатами XANES (при микромолярной концентрации плутония).

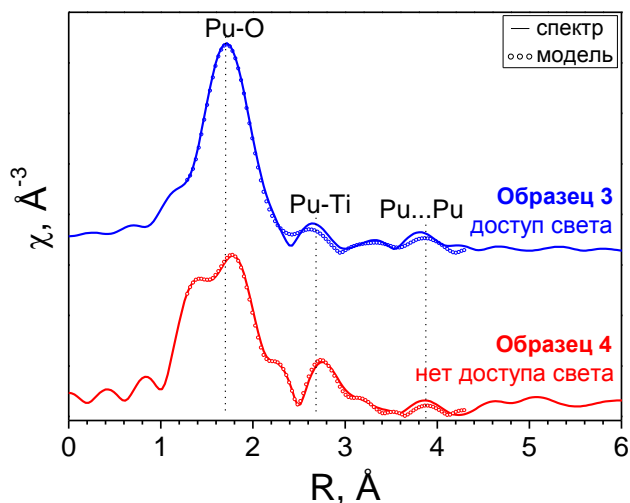


Рисунок 10 – Амплитуда преобразования Фурье EXAFS спектра Pu(V,VI), сорбированного на поверхности анатаза при различной освещенности.

сорбции Pu(VI) на поверхности анатаза также происходит образование соединения, по структуре аналогичного PuO₂. Однако данные EXAFS показывают, что в спектрах Pu(V,VI), сорбированного на TiO₂ взаимодействие Pu-Ti более выражено, а взаимодействие Pu-Pu менее выражено, чем в случае гематита.

С помощью ПЭМБР было исследовано локальное распределение плутония в образце (рисунок 11). В отличие от гематита, на поверхности которого плутоний образует агрегаты наночастиц состава PuO_{2+x}·nH₂O, в случае анатаза плутоний распределен равномерно, что следует из анализа элементных карт, приведенных на рисунке 11.

Таким образом, согласно EXAFS, при сорбции Pu(V,VI) на поверхности TiO₂ происходит его восстановление до Pu(IV) с образованием наночастиц со структурой PuO_{2+x}·nH₂O. При этом распределение плутония на поверхности анатаза более равномерное, чем на поверхности гематита.

Кинетика сорбции Pu(V,VI) на поверхности TiO₂ была исследована при различных условиях освещенности (рисунок 12). В отличие от гематита, в случае анатаза обнаружено сильное влияние освещенности на кинетику сорбции: при облучении дневным светом сорбция протекает значительно быстрее. Таким образом, фотокаталитические свойства анатаза обеспечивают быструю кинетику восстановления Pu(V,VI) при реакции на свет.

Столь же заметное влияние освещенности обнаружено на кинетику выщелачивания плутония с поверхности TiO₂ (рисунок 13). При дневном свете кинетика выщелачивания быстрая. Это может быть связано с протеканием окислительно-восстановительных реакций, фотокатализируемых анатазом: восстановление плутония до Pu(III), а затем его быстрое выщелачивание, что было подтверждено спектрофотометрически. В отсутствие освещения выщелачивание медленное, аналогично выщелачиванию с поверхности гематита. Однако в

случае анатаза увеличение времени контакта фаз при достижении подвижного сорбционного равновесия с 1 до 19 месяцев не приводит к изменению кинетики выщелачивания. Это свидетельствует об отсутствии эффекта старения $\text{PuO}_{2+x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на поверхности TiO_2 .

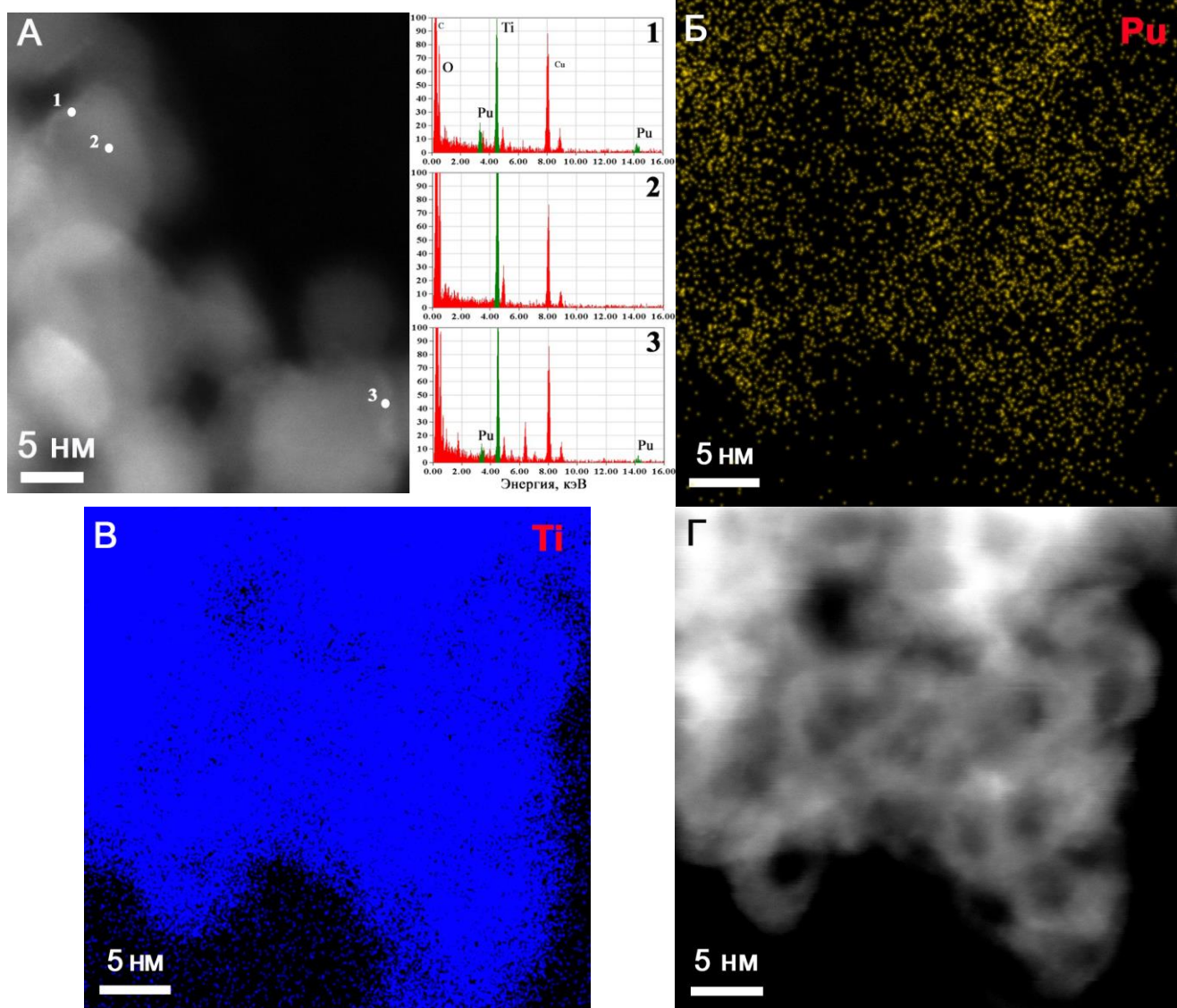


Рисунок 11 - (А) Изображение **образца 3**, полученное методом СПЭМ и соответствующие отмеченным областям спектры ЭДС. Элементные карты (Б) – Pu, (В) – Ti и (Г) – исходное изображение.

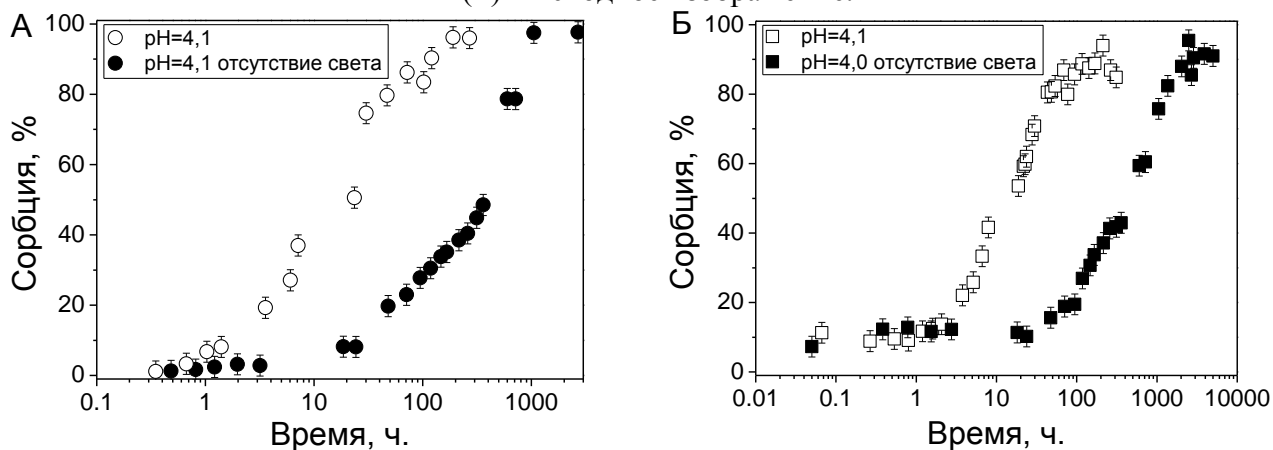


Рисунок 12 – Кинетика сорбции Pu(V,VI) на поверхности анатаза при различной освещенности (А) - $[\text{Pu}] = 2 \cdot 10^{-8}$ моль/л, (Б) - $[\text{Pu}] = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л. $[\text{TiO}_2] = 12$ м²/л.

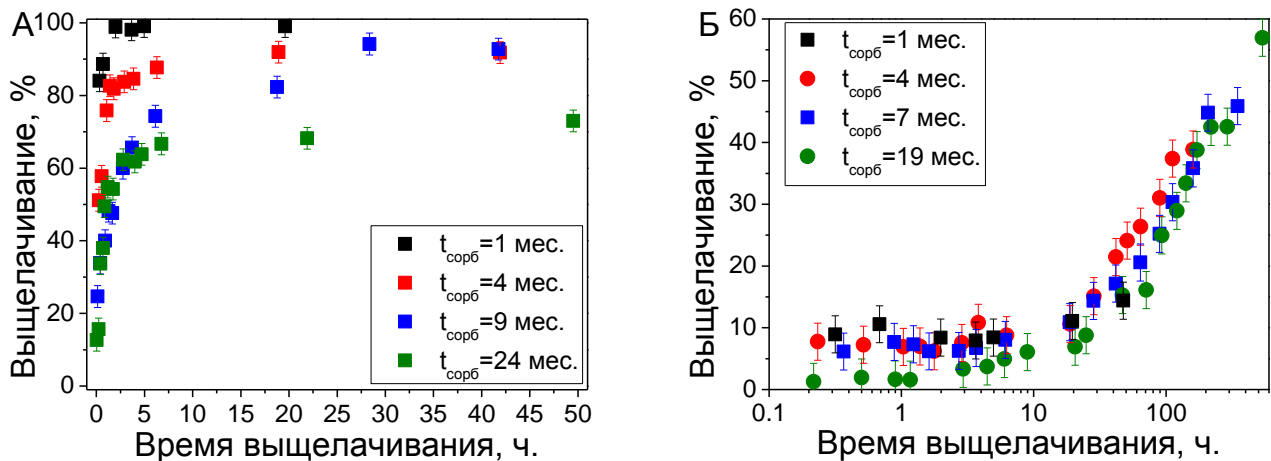


Рисунок 13 – Кинетика выщелачивания Pu(V,VI), сорбированного на поверхности анатаза при микромолярных концентрациях (А) в присутствии и (Б) в отсутствие света.

4. Истинные коллоидные частицы PuO_{2+x} : морфология и поведение в водных растворах

В связи с тем, что при взаимодействии Pu(V,VI) с минеральными частицами в водном растворе образуются кристаллические наночастицы состава PuO_{2+x} , важным вопросом является влияние условий образования подобных наночастиц на их свойства (присутствие минерала, величина pH и пр.). Были синтезированы истинные коллоидные частицы диоксида плутония методом гидролиза Pu(IV) при различных значениях pH. Установлено, что частицы, полученные при pH 6, 9, и 11, имеют схожую морфологию и присутствуют в виде агрегатов, состоящих из наночастиц размером 1-3 нм. Согласно изображениям ПЭМВР, все частицы обладают упорядоченной структурой. На рисунке 14 представлены типичные изображения частиц, полученных при pH 11.

Таким образом, при гидролизе Pu(IV) образуются истинные коллоидные частицы, которые также представляют собой кристаллические наночастицы PuO_{2+x} , аналогичные частицам, образующимся в результате сорбции и окислительно-восстановительных превращений плутония на поверхности гематита.

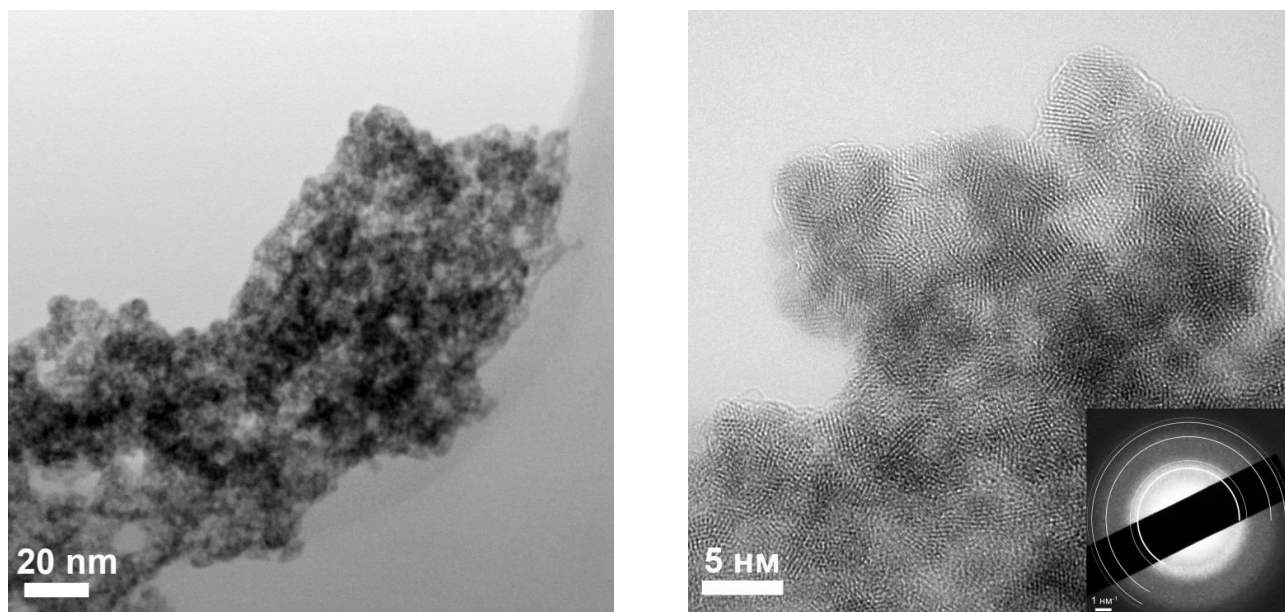


Рисунок 14 - Изображения, полученные методом ПЭМВР истинных коллоидных частиц PuO_{2+x} , образованных при гидролизе Pu(IV) ($[\text{Pu(IV)}] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, pH 11). На врезке представлена дифрактограмма, на которой белыми линиями показано положение рефлексов для PuO_2 .

Была исследована кинетика растворения истинных коллоидных частиц PuO_{2+x} , в условиях, аналогичным условиям выщелачивания плутония с поверхности гематита и анатаза (рН 1,3, HClO_4). Обнаружено, что наночастицы PuO_{2+x} характеризуются крайне медленной кинетикой растворения: подвижное равновесие в системе не достигается даже после 100 суток (рисунок 15). Кинетики растворимости наночастиц PuO_{2+x} не различаются между собой, не было обнаружено влияния значения рН, при котором проводили осаждение частиц. Кинетики растворения частиц PuO_{2+x} и кинетики выщелачивания плутония с поверхности частиц гематита и анатаза (рисунок 15Б) имеют схожий вид, что подтверждает близкие свойства частиц PuO_{2+x} , образовавшихся на поверхности $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и TiO_2 в результате сорбции Pu(V,VI) , и истинных наночастиц PuO_{2+x} .

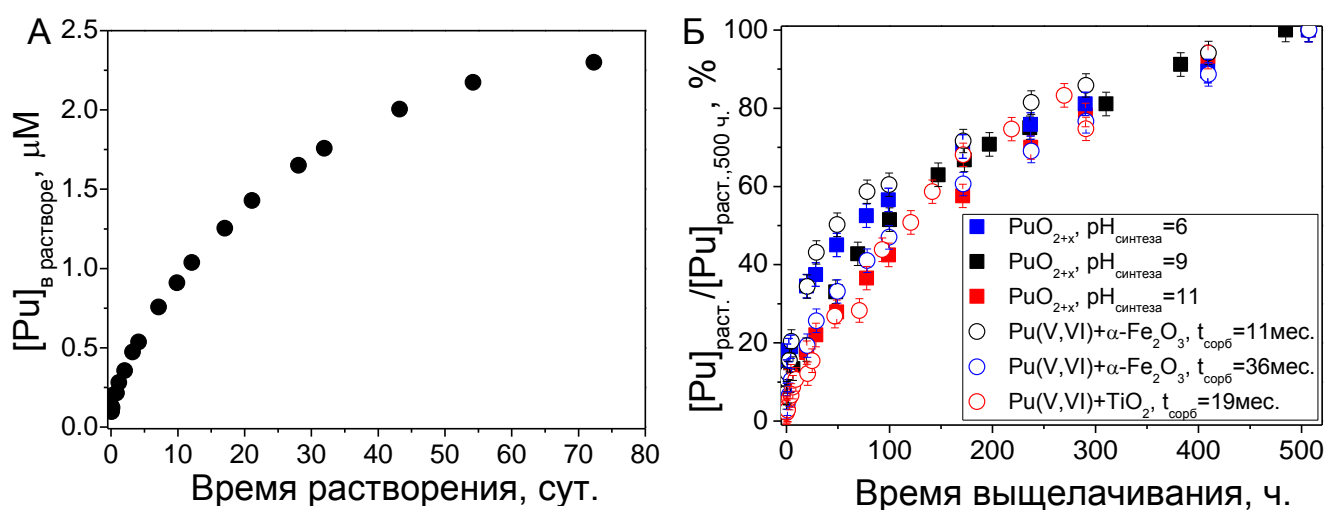


Рисунок 15 – (А) – типичная кинетика растворения истинных коллоидных частиц PuO_{2+x} ; (Б) - сравнение кинетики растворения истинных частиц PuO_{2+x} и кинетики выщелачивания плутония с поверхности $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и TiO_2 ($t_{\text{сорб}}$ – время уравнивания гематита или анатаза с раствором, содержащим плутоний при сорбции).

5. Термодинамическое моделирование поведения плутония в суспензиях $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и TiO_2

Было проведено термодинамическое моделирование сорбции плутония на поверхности $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и TiO_2 с учетом протекания окислительно-восстановительных реакций и образования частиц состава $\text{PuO}_{2+x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Полученные ЛССЭ для сорбции катионов на поверхности гематита и анатаза (см. рисунок 1) были использованы для определения неизвестных констант равновесия сорбционных реакций плутония в различных степенях окисления (таблица 2).

Используя аналогию между реакциями взаимодействия катионов с гидроксильными группами на поверхности минералов и их комплексообразованием в растворе, были построены диаграммы Пурбе для плутония при разных концентрациях (10^{-14} и 10^{-6} моль/л) в суспензиях гематита и анатаза, учитывающие реакции, представленные в таблице 2 (рисунок 16). Видно, что при учёте сорбционных реакций значительно увеличивается область стабильности Pu(IV) .

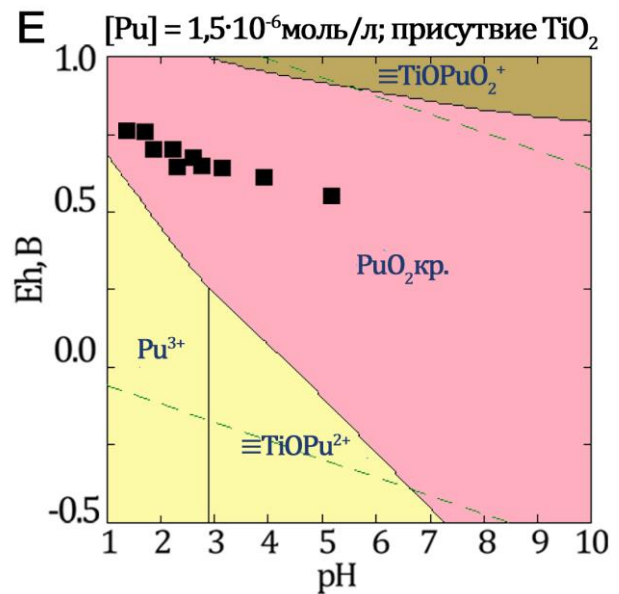
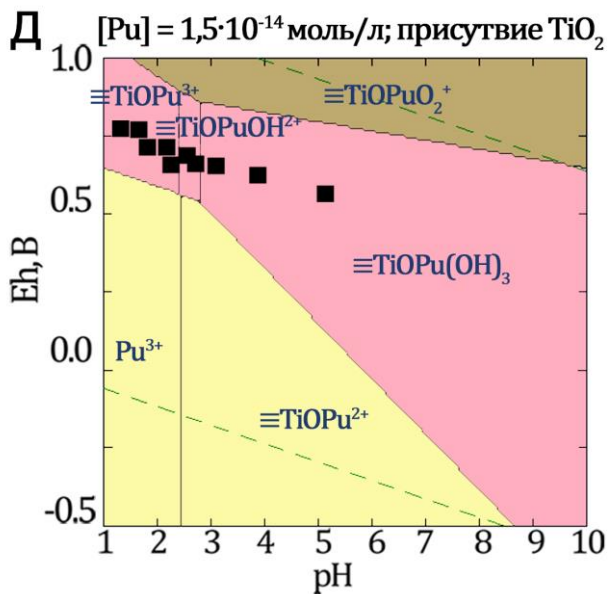
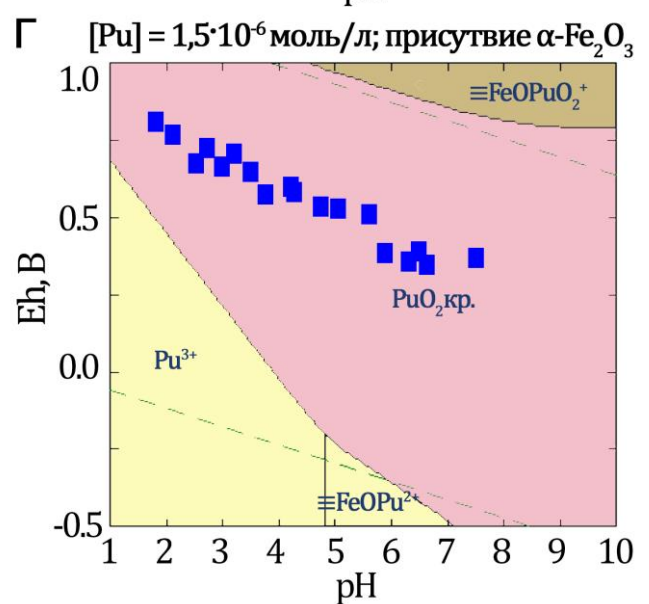
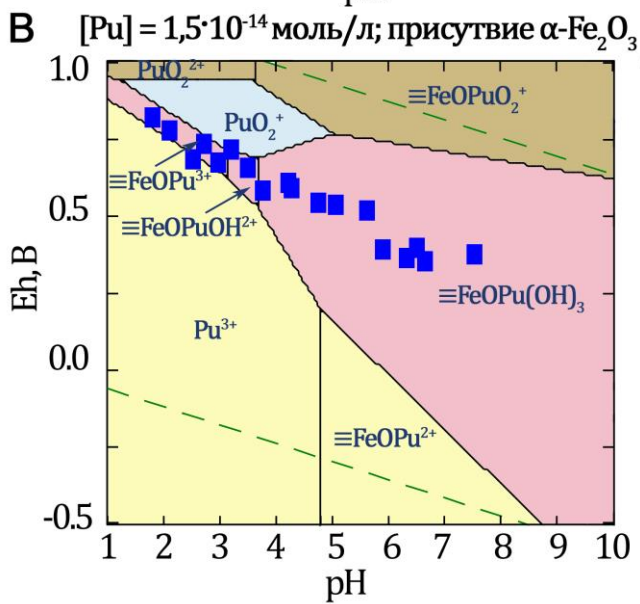
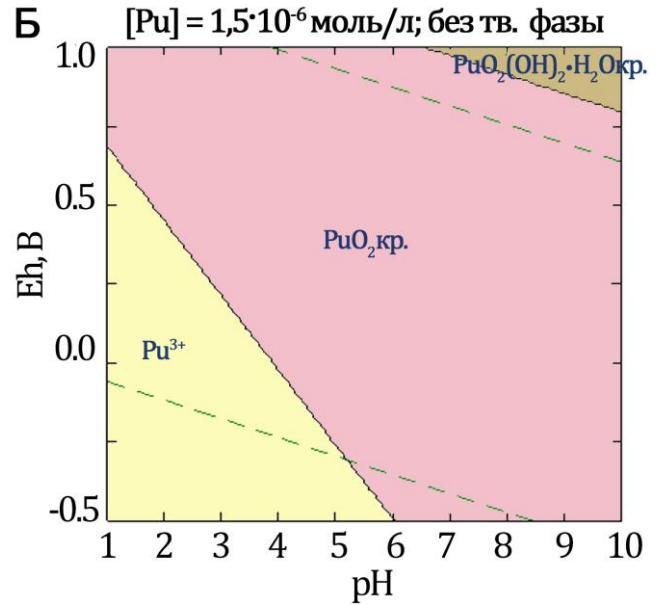
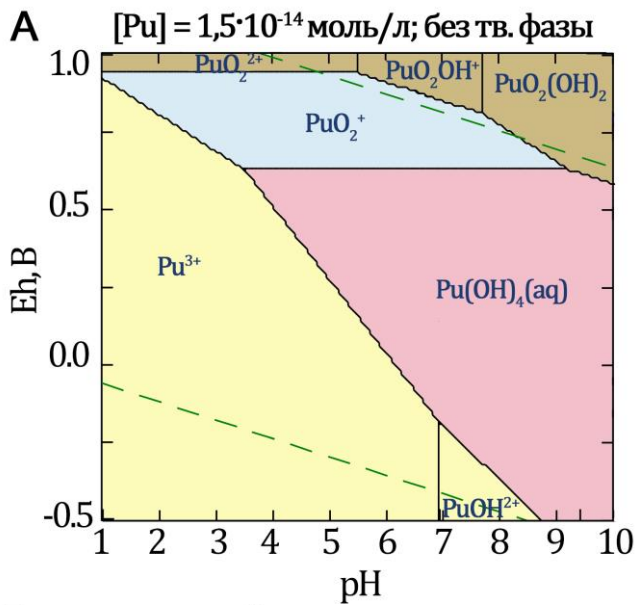


Рисунок 16 - Диаграмма Пурбе для плутония при фемто- и микромолярных концентрациях в присутствии и отсутствии гематита и анатаза ($[=SOH] = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $I = 0,1$ моль/л, $t = 25^\circ\text{C}$). Точками на диаграммах отмечены значения окислительно-восстановительного потенциала, соответствующие экспериментальным условиям данной работы.

Точками на диаграммах обозначены значения окислительно-восстановительного потенциала, соответствующего экспериментальным условиям данной работы. При концентрации $[Pu] = 1,5 \cdot 10^{-14}$ моль/л окислительно-восстановительные условия, наблюдаемые в работе, соответствуют области стабильности хемосорбированного Pu(IV) в виде комплексов $\equiv SOPu^{3+}$, $\equiv SOPuOH^{2+}$, $\equiv SOPu(OH)_2^+$ и $\equiv SOPu(OH)_3$. Это свидетельствует о том, что восстановление Pu(V,VI) при взаимодействии с гематитом и анатазом обусловлено термодинамической стабильностью сорбированного Pu(IV). При концентрации $[Pu] = 1,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л – окислительно-восстановительные условия настоящей работы соответствуют области стабильности кристаллического PuO_2 .

Таблица 2 – Константы равновесия сорбционных реакций ($\lg K^{сорб}$) плутония в различных степенях окисления на поверхности анатаза и гематита, рассчитанные из полученных ЛССЭ

Реакция	Константа равновесия реакции ($\lg K^{сорб}$)	
	на гематите	на анатазе
$\equiv SOH + Pu^{3+} \rightleftharpoons \equiv SOPu^{2+} + H^+$	2,87	2,83
$\equiv SOH + Pu^{4+} \rightleftharpoons \equiv SOPu^{3+} + H^+$	13,27	10,79
$\equiv SOH + Pu^{4+} + H_2O \rightleftharpoons \equiv SOPuOH^{2+} + 2H^+$	10,18	8,42
$\equiv SOH + Pu^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons \equiv SOPu(OH)_2^+ + 3H^+$	6,27	5,43
$\equiv SOH + Pu^{4+} + 3H_2O \rightleftharpoons \equiv SOPu(OH)_3 + 4H^+$	2,87	2,83
$\equiv SOH + PuO_2^+ \rightleftharpoons \equiv SOPuO_2 + H^+$	-1,94	0,85
$\equiv SOH + PuO_2^{2+} \rightleftharpoons \equiv SOPuO_2^+ + H^+$	5,25	4,65
$\equiv SOH + PuO_2^{2+} + H_2O \rightleftharpoons \equiv SOPuO_2OH + 2H^+$	-7,84	-5,36

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что сорбция Pu(IV,V,VI) на $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и TiO_2 сопровождается окислительно-восстановительными реакциями, в результате которых на поверхности частиц стабилизируется Pu(IV). Показано, что причина восстановления Pu(V,VI) до Pu(IV) состоит в термодинамической стабильности сорбированного Pu(IV);
2. Показано, что при концентрации $Pu(V,VI) \geq 10^{-9}$ моль/л в суспензиях $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на поверхности частиц образуются кристаллические наночастицы PuO_{2+x} . При концентрации $Pu(V,VI) \geq 10^{-9}$ моль/л на поверхности частиц TiO_2 также происходит образование наночастиц PuO_{2+x} , равномерно распределенных по поверхности;
3. Найдены константы равновесия сорбционных реакций ионов актинидов на поверхности $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и TiO_2 . Установлены линейные соотношения свободных энергий между реакциями сорбции и гидролиза катионов;
4. Разработана термодинамическая модель, описывающая поведения плутония в различных степенях окисления в суспензиях $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и TiO_2 , с учётом хемосорбции, окислительно-восстановительных реакций и образования PuO_{2+x} .

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Kalmykov S.N., Vlasova I.E., Romanchuk A.Yu., Zakharova E.V., Volkova A.G., Presnyakov I.A. Partitioning and speciation of Pu in the sedimentary rocks aquifer from the deep liquid nuclear waste disposal. // *Radiochimica Acta*. – 2015. – doi: 10.1515/ract-2014-2344.
2. Romanchuk A.Y., Kalmykov S.N. Actinides sorption onto hematite: experimental data, surface complexation modeling and linear free energy relationship. // *Radiochimica Acta*. – 2014. – V. 102. – N.4. – P.303–310.
3. Gracheva N.N., Romanchuk A.Yu., Smirnov E.A., Meledina M.A., Garshev A.V., Shirshin E.A., Fadeev V.V., Kalmykov S.N. Am(III) sorption onto TiO₂ samples with different crystallinity and varying pore size distributions. // *Applied Geochemistry*. – 2014. – V.42. – P.69–76.
4. Romanchuk A.Y., Kalmykov S.N., Egorov A.V., Zubavichus Y.V., Shiryayev A.A., Batuk O.N., Conradson S.D., Pankratov D.A., Presnyakov I.A. Formation of crystalline PuO_{2+x}·nH₂O nanoparticles upon sorption of Pu(V,VI) onto hematite. // *Geochimica Cosmochimica Acta*. – 2013. – V.121. – P.29–40.
5. Romanchuk A.Yu., Kalmykov S.N., Aliev R.A. Plutonium sorption onto hematite colloids onto femto- and nanomolar concentrations. // *Radiochimica Acta*. – 2011. – V.99. – P.137–144.
6. Романчук А.Ю., Калмыков С.Н., Новиков А.П., Захарова Е.В. Закономерности сорбционного поведения ионов актинидов на минеральных коллоидных частицах. // *Российский химический журнал*. – 2010. – Т.LIV. – №3. – С.120–128.
7. Batuk D.N., Shiryayev A.A., Kalmykov S.N., Batuk O.N., Romanchuk A.Yu., Shirshin E.A., Zubavichus Y.V. Sorption and speciation of uranium on silica colloids. // In: *Actinide nanoparticles research* (ed. Kalmykov S.N., Denecke M.A.), Heidelberg, Springer. – 2011. – P.315–332.
8. Романчук А.Ю., Калмыков С.Н. Поведение и физико-химические формы плутония в суспензиях α-Fe₂O₃ и TiO₂. // IX Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ – 2014». – Москва. – 2014. – С.116.
9. Романчук А.Ю., Калмыков С.Н. Поведение и физико-химические формы плутония в коллоидных суспензиях α-Fe₂O₃ и TiO₂. // II Международная научно-техническая конференция «Актуальные проблемы радиохимии и радиоэкологии». – Екатеринбург. – 2014. – С.210.
10. Romanchuk A.Yu., Egorov A.V., Zubavichus Y.V., Kalmykov S.N. Plutonium speciation in inorganic colloidal suspensions: experiments and modeling. // *Plutonium Futures – The Science 2014*. – Las Vegas. – 2014. – С.10–11.
11. Vlasova I.E., Zakharova E.V., Volkova A.G., Romanchuk A.Yu., Presnyakov I.A., Sobolev A.V., Kalmykov S.N. Partitioning and speciation of Pu in the sedimentary rocks aquifer from the deep LNW disposal. 17th Radiochemical Conference. – Mariánské Lázně. – Czech Republic. – 2014. – P.28.
12. Romanchuk A.Yu., Egorov A.V., Zubavichus Y.V., Kalmykov S.N. Leaching behavior of intrinsic colloids and pseudocolloids of plutonium. 16th International Symposium on Solubility Phenomena and Related Equilibrium Processes. – Karlsruhe. – 2014. – P.90.
13. Романчук А.Ю., Плахова Т.В., Калмыков С.Н. Механизмы образования, структура и свойства наночастиц состава MetO_{2+x}·nH₂O (где Met = Pu, Th, Ce). // *Высокотемпературная химия оксидных наносистем*. – 2013. – Санкт-Петербург. – С.14.
14. Romanchuk A.Yu., Smirnov E.A., Gracheva N.N., Egorov A.V., Zubavichus Y.V., Garshev A.V., Kalmykov S.N. Pu(VI) interaction with α-Fe₂O₃ and TiO₂ colloids. // *Plutonium Futures*. – Cambridge. – 2012. – P.29.
15. Романчук А.Ю., Егоров А.В., Зубавичус Я.В., Калмыков С.Н. Взаимодействие Pu(VI) с коллоидными частицами оксидов железа и титана. // VII Российская конференция «Радиохимия-2012». – Димитровград. – 2012. – С.345.
16. Romanchuk A.Yu., Gorchakov D.S., Egorov A.V., Zubavichus Y.V., Shiryayev A.A., Kalmykov S.N. Redox speciation of plutonium in mineral colloid suspensions. // 13th international conference Migration. – Beijing. – 2011. – P.90.
17. Romanchuk A.Yu., Egorov A.V., Zubavichus Y.V., Shiryayev A.A., Kalmykov S.N. PuO_{2+x}·nH₂O nanoparticles formation upon Pu(V,VI) sorption onto hematite. // *Goldschmidt*. – Prague. – 2011. – Mineralogical Magazine. – Vol.75. – С.1745.