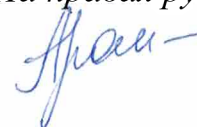


Московский государственный университет
имени М.В.Ломоносова

Химический факультет
Кафедра радиохимии

На правах рукописи



РОМАНЧУК АННА ЮРЬЕВНА

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

02.00.14 – радиохимия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискании ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н. Калмыков С.Н.

Москва
2014

СОДЕРЖАНИЕ

Список сокращений и условных обозначений	4
Введение	5
Литературный обзор	8
1. Описание сорбционных процессов актинидов на поверхности минералов.....	8
2. Окислительно-восстановительные реакции, сопровождающие сорбцию Pu(IV, V, VI) на различных минералах	13
3. Образование, свойства и поведение истинных коллоидных частиц гидратированного диоксида плутония.....	27
4. Миграция плутония в окружающей среде	38
Экспериментальная часть.....	45
5. Синтез и диагностика образцов α -Fe ₂ O ₃ и TiO ₂	45
5.1. Синтез и диагностика образцов α -Fe ₂ O ₃	45
5.2. Синтез и диагностика образцов TiO ₂	45
5.3. Определение фотокаталитической активности образцов α -Fe ₂ O ₃ и TiO ₂	46
6. Проведение сорбционных экспериментов	47
6.1 Приготовление рабочих растворов, содержащих радионуклиды.....	47
6.2 Приготовление раствора ²³⁷ Pu.....	47
6.3 Приготовление растворов Pu(VI).....	48
6.4. Приготовление растворов Pu(V)	49
6.5 Приготовление раствора Pu(IV).....	49
6.6 Определение степени окисления плутония	49
6.7 Методика проведения сорбционных экспериментов.....	50
6.8. Методика проведения экспериментов по выщелачиванию актинидов после сорбции.....	51
6.9. Спектроскопия рентгеновского поглощения.....	51
6.10. Диагностика образцов методом ПЭМВР	51
6.11. Математическое моделирование сорбции радионуклидов	51
7. Синтез и исследование истинных коллоидных частиц плутония.....	52
Результаты и обсуждение.....	53
8. Характеризация минералов.....	53
8.1 Характеристика синтезированного образца гематита	53
8.2 Характеристика синтезированного образца TiO ₂	57
9. Сорбция ионов актинидов на гематите и анатазе.....	60
9.1 Закономерности сорбции актинидов на гематите	60

9.2 Закономерности сорбции актинидов на анатазе.....	65
10. Сорбция Pu(IV,V,VI) на поверхности гематита.....	70
10.1. Окислительно-восстановительные реакции, сопровождающие сорбцию Pu(IV,V,VI) на гематите.....	70
10.2. Кинетика сорбции Pu(IV) и Pu(V/VI) на гематите.....	77
10.3. Определение физико-химических форм плутония, сорбированного на поверхности гематита методами XAFS и ПЭМВР.....	81
10.4 Выщелачивание плутония, сорбированного на поверхности гематита.....	88
11. Сорбция Pu(V,VI) на поверхности анатаза.....	93
11.1. Определение физико-химических форм плутония, сорбированного на поверхности анатаза методами XAFS и ПЭМВР.....	93
11.2. Кинетика сорбции Pu(V,VI) на анатазе. Влияние освещенности.....	97
11.3. Выщелачивание плутония с поверхности диоксида титана. Влияние освещенности.....	99
12. Термодинамическое моделирование поведения плутония в коллоидных суспензиях α -Fe ₂ O ₃ и TiO ₂	102
13. Морфология и поведение в водных растворах истинных коллоидных частиц PuO _{2+x}	115
Заключение.....	122
Список литературы.....	123
Приложение.....	134
Благодарности.....	139

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- АСМ – атомно-силовая микроскопия
- АЭС – атомные электростанция
- БЭТ – теория полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эмметта, Теллера
- ДТА – дифференциальный термический анализ
- Д2ЭГФК – ди (2-этилгексил) фосфорная кислота
- ЖСС – жидкостно-сцинтилляционная спектрометрия
- ИЭТ – изоэлектрическая точка
- ЛИЭС – лазерно-искровая эмиссионная спектрометрия
- ЛССЭ – линейное соотношение свободных энергий
- МСВИ – масс-спектрометрия вторичных ионов
- ОЯТ – отработавшее ядерное топливо
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
- ПЭМВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
- РАО – радиоактивные отходы
- РФА – рентгенофазовый анализ
- μ-РФС – рентгенофлуоресцентная спектроскопия анализ с микронным пространственным разрешением
- РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- РЭМ – растровая электронная микроскопия
- СПЭМ – сканирующая просвечивающая электронная микроскопия
- ТГА – термогравиметрический анализ
- ТНЗ – точка нулевого заряда
- ТОФО – три-*n*-октил-фосфиноксид
- ТТА – теноилтрифторацетон
- ВН – метод Баррета-Джойнера-Халенды
- EXAFS – спектроскопия протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения
- XAFS – рентгеноабсорбционная спектроскопия
- XANES – окологкраевая структура спектроскопии рентгеновского поглощения
- K_d – коэффициент распределения, [л/кг, л/м²]
- pH₅₀ – значение pH, соответствующее 50% сорбции

ВВЕДЕНИЕ

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, 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 загрязненных 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 α -Fe₂O₃ и TiO₂ 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 α -Fe₂O₃ (гематит) и TiO₂ (анатаз) в диапазоне концентраций $10^{-14} < [\text{Pu}] < 10^{-6}$ моль/л;
- Определить спектральными и электронно-микроскопическими методами физико-химические формы плутония при $[\text{Pu}] \geq 10^{-6}$ моль/л на поверхности частиц α -Fe₂O₃ и TiO₂;
- Провести термодинамическое моделирование взаимодействия плутония и других актинидов с частицами α -Fe₂O₃ и TiO₂.

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

- Определены константы равновесия реакции сорбции ионов актинидов на поверхности α -Fe₂O₃ и TiO₂, 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 α -Fe₂O₃ и TiO₂.
- 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 TiO₂ определяют его фотокаталитические свойства.
- Предложено термодинамическое описание взаимодействия плутония в различных степенях окисления с частицами α -Fe₂O₃ и TiO₂, 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

α -Fe₂O₃ и TiO₂ 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 α -Fe₂O₃ и TiO₂.

- 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 радиоэкологии» (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.).

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1. Описание сорбционных процессов актинидов на поверхности минералов

Одним из основных процессов, определяющих поведение актинидов в окружающей среде, является их сорбция на твердых фазах - почвах, горных породах, продуктах коррозии инженерных барьеров и пр. [1-5].

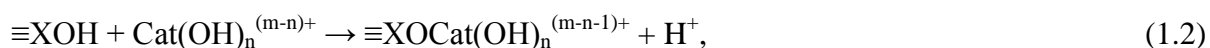
Традиционно для описания сорбционных процессов было принято использование коэффициентов распределения (K_d), определяемого как отношение общих концентраций сорбата в твердой фазе ($C_{мс.}$) и в растворе ($C_{расп.}$):

$$K_d = \frac{C_{мс.}}{C_{расп.}} \quad (1.1)$$

Так для моделирования сорбционного поведения радионуклидов в тех или иных условиях проводятся модельные лабораторные исследования с использованием отобранных в окружающей среде образцов твердых фаз и природных вод, либо их синтетических аналогов, в результате чего могут быть получены значения K_d , которые затем используются для оценки подвижности радионуклидов в окружающей среде. Однако полученные таким образом значения K_d соответствуют строго заданным экспериментальным условиям. Сложность и непостоянство состава твердой фазы и различия в сорбционной способности отдельных минеральных компонентов приводят к крайне неоднородному локальному распределению радионуклидов. Так, например, микропримеси того или иного минерала в составе горной породы способны определять сорбцию и микрораспределение радионуклидов. Кроме того, на сорбционное поведение радионуклидов оказывает сильное влияние рН среды и присутствие комплексообразующих лигандов. Поэтому адекватность применения результатов, полученных в контролируемых лабораторных условиях к реальным геологическим условиям (масштабирование), является ключевой проблемой при оценке миграции радионуклидов.

Становится ясно, что для построения надежной модели поведения радионуклидов в окружающей среде, необходимо понимание механизмов протекающих реакций на молекулярном уровне: данные о физико-химической форме радионуклидов на поверхности, составе комплекса, образующегося на поверхности, типе минерала, ответственном за сорбцию, и прочее.

Для термодинамического описания сорбционных реакций было предложено использовать модель комплексообразования с сорбционными центрами на поверхности (surface complexation modeling):



где Cat^{n+} – катион, An^{k-} – анион, $\equiv SOH$ – гидроксильная группа на поверхности минерала. При этом константа данной реакции (K^{int}) имеет две составляющие: химическую (K^{app}) и кулоновскую [6]:

$$K^{int} = K^{app} \cdot \exp(-\psi F/RT)^{-\Delta z}, \quad (1.4)$$

где ψ – потенциал поверхности, Δz – изменение заряда поверхностных групп в результате сорбционной реакции. Таким образом, константа равновесия, описывающая сорбцию, учитывает кулоновские взаимодействия в двойном электрическом слое. Различные подходы к описанию двойного электрического слоя и соответствующие модели подробно изложены в ряде монографий и обзорных статей и отличаются описанием зависимости потенциала от удаления от поверхности сорбента. Наибольшее распространение получили модели постоянного потенциала, диффузного слоя и тройного слоя.

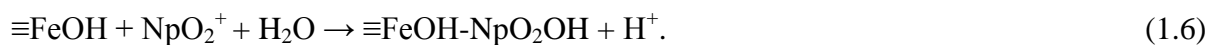
Для гидролизуемых катионов характерна сорбция с образованием химической связи и внутрисферных комплексов. Такое взаимодействие может происходить даже при значениях $pH < pH_{ТНЗ}$, при которых поверхность сорбента заряжена положительно. При таком взаимодействии происходит изменение в гидратной оболочке катиона.

Другим возможным механизмом сорбции, характерным для слабогидролизуемых катионов, является ионный обмен, приводящий к образованию внешнесферных комплексов. Классическим примером реакции ионного обмена является сорбция на слоистых алюмосиликатах, например глинах. Протон не участвует в сорбционной реакции, а сорбция происходит путем обмена межпакетных катионов (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) на Cs^+ , что определяет зависимость его сорбции от ионной силы раствора. При таком взаимодействии гидратная оболочка катиона не изменяется. Уравнение реакции ионного обмена может быть записано в следующем виде:



Расчет констант равновесия реакции сорбции на основе экспериментальных данных превратился в рутинный процесс. Существует программное обеспечение, позволяющие рассчитать константы равновесия сорбционных реакций на основе зависимости сорбции от pH или от концентрации сорбата. Однако одной из наиболее важных задач является выбор реакций, описывающих сорбционное взаимодействие. Авторы многих работ предлагают для описания экспериментальных данных различные гипотезы и подходы, некоторые из которых основываются исключительно на подгонке экспериментальных данных под ту или иную модель (реакцию). Зачастую эти гипотезы не корректны с точки зрения представлений о химических свойствах сорбирующихся ионов. Так, в ряде работ [7-11], описывающих сорбцию ионов актинидов, на основании подгонки под ту или иную реакцию на поверхности, предполагается образование соединений состава $\equiv XOHAn^{n+}$. То есть сорбция протекает без отрыва протона от

гидроксильной группы, что противоречит представлениям об ионном механизме взаимодействия ионов актинидов, которые являются «жесткими» кислотами, а гидроксильные группы поверхности частиц – «жесткими» основаниями. Например, для описания сорбционного взаимодействия Np(V) с ферригидридом, Гирвин и соавторы [8] использовали реакцию:



Кроме того, маловероятно, что в широком диапазоне рН происходит сорбция гидроксидкомплекса Np(V) , который в растворе образуется только при относительно высоких значениях $\text{pH} > 9$.

В работе Навею с соавторами [11] была исследована сорбция Eu(III) , как валентного аналога Am(III) , на гетите при различных ионных силах, создаваемых несколькими электролитами. Авторы описывают сорбцию реакциями, которые в зависимости от фонового электролита и рН приводят к различным соединениям на поверхности, в том числе $\equiv\text{FeOH-Eu}^{3+}$, $\equiv\text{FeOH-EuCl}^{2+}$, $\equiv\text{FeO-Eu(OH)}_2$, $\equiv\text{FeOH-Eu(NO}_3)_2^+$, $\equiv\text{FeO-Eu(OH)}_2$. Согласно приведенным диаграммам распределения форм Eu(III) на поверхности, при рН 6 доминируют соединения, в состав которых входит нитрат и хлорид, в среде соответствующих электролитов, а при бесконечном разбавлении соединение состава $\equiv\text{FeOH-Eu}^{3+}$ доминирует вплоть до рН 10. Существование подобного высокозарядного негидролизованного соединения вплоть до рН 10 кажется крайне маловероятным.

В литературе описаны случаи, когда для одной и той же сорбционной системы в работе одних и тех же авторов может быть использовано несколько сорбционных моделей, что приводит к различному составу комплексов на поверхности, либо к существенному расхождению в значениях констант равновесия для одних и тех же реакций [7].

Установление состава комплекса, образующего на поверхности минерала при сорбции, с использованием спектральных методов является достаточно трудной задачей, поскольку для этого требуются относительно высокие концентрации актинидов (более 10^{-6} М), в то время как в условиях окружающей среды в основном наблюдаются следовые концентрации актинидов и большое количество минерала, доступного для взаимодействия. Поэтому на сегодняшний день остаётся открытым вопрос о возможности использования результатов спектральных исследований при описании систем с большим избытком сорбата. Возможным выходом является описание сорбционного взаимодействия актинидов с минеральными частицами с помощью образования наиболее простых монодентатных комплексов, при этом при увеличении рН возможно последовательное образование гидроксидкомплексов: $\equiv\text{SOCat}^n$, затем $\equiv\text{SOCat}^{n-1}\text{OH}$, затем $\equiv\text{SOCat}^{n-2}(\text{OH})_2$ и т.д. При этом сорбционные эксперименты в различных условиях (варьирование концентраций сорбата и твердой фазы, ионной силы, присутствия лигандов) могут помочь подтвердить предложенные константы.

На данный момент создаются базы данных констант равновесия сорбционных реакций различных катионов на минералах, например RES³T - the Rossendorf Expert System for Surface and Sorption Thermodynamics [12]. Использование констант равновесия сорбции в сочетании с константами комплексообразования катиона в растворе позволяет рассчитать K_d для любой заданной системы.

Для описания сорбции в сложных, многокомпонентных природных системах, таких как почвы и донные осадки, существует два подхода: смешивания компонентов (СК, component additivity) и обобщенного композита (ОК, generalized composite) [13]. Подход СК заключается в описании сорбции на поверхности многокомпонентной смеси как смеси индивидуальных компонентов. Для использования этого подхода необходимо: (1) детальное определение минералогического состава; (2) определение всех минералов, присутствие которых влияет на сорбцию радионуклида; (3) количественное определение концентрации сорбционных центров для данных минералов; (4) сбор литературных или новых экспериментальных сорбционных данных для этих минералов; (5) разработка индивидуальных моделей для сорбции радионуклида на выбранных минералах; (6) объединение вкладов всех отдельных компонентов для формирования сорбционной модели для всей минеральной ассоциации.

Подход ОК предполагает усреднение свойств компонентов в сложной смеси без определения вклада отдельных фаз в сорбцию радионуклидов. Для применения этого подхода необходимо: (1) проведение сорбционного эксперимента с использованием выбранной минеральной ассоциации и интересующего радионуклида в широком диапазоне условий; (2) определение свойств усредненного сорбционного центра; (3) определение концентрации сорбционных центров (концентрация может быть как вычислена на основании экспериментальных данных, так и может быть использовано рекомендованное в литературе значение); (4) моделирование сорбционных данных с использованием по возможности наиболее простой реакции; (5) количество типов сорбционных центров и реакций, протекающих при сорбции, при необходимости может быть увеличено для улучшения моделирования.

Схема, демонстрирующая основы подходов СК и ОК приведена на рисунке 1.1.

При использовании СК-подхода крайне важным является точное определение минерального состава. При этом важным условием является то, что минералы не должны быть покрыты пленками и не должны взаимодействовать между собой, что зачастую невыполнимо для донных отложений и почв.

Для ОК-подхода важным ограничением является то, что моделирование с его использованием возможно лишь в условиях близких к условиям проводимых экспериментов и в большинстве случаев не может быть проведено при сильно отличающихся геохимических условиях.

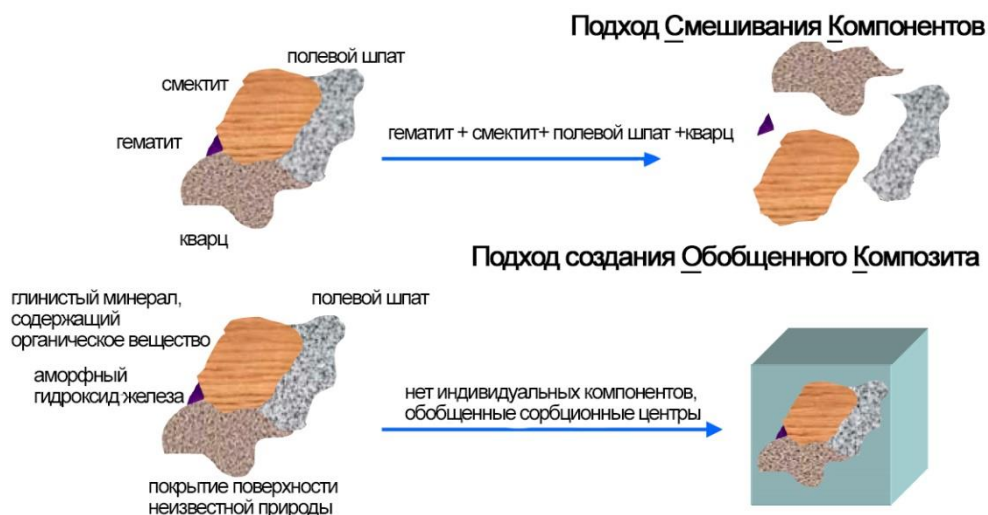


Рисунок 1.1 - Схема, демонстрирующая основы подходов СК и ОК [14].

Вайт с соавторами [15] протестировали применение обоих подходов для описания сорбции U(VI) на природном образце, отобранном вблизи места добычи урановой руды. Было показано, что применение обоих подходов даёт близкие результаты. В результате использования ОК-подхода экспериментальные данные лучше описываются моделью.

Сравнение двух описанных подходов было также проведено в ходе межлабораторного эксперимента. Было задействовано 12 научных групп из восьми стран, перед которыми была поставлена задача моделирования сорбции U(VI) на природном образце минеральной породы [16]. В результате было показано, что все полученные модели отражают характерные особенности сорбции U(VI), такие как зависимость сорбции от pH или влияние CO₂. Однако наблюдается разброс между экспериментальными данными и полученными модельными зависимостями. В ходе этого эксперимента в целом подход ОК показал лучшие результаты, чем СК, что во многом может быть связано со сложностью определения концентрации сорбционных центров. Однако остаётся много проблем при применении обоих подходов, особенно сложным является экстраполяция моделей на другие геохимические условия.

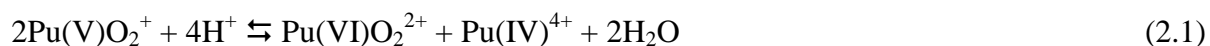
Очевидно, что термодинамическое описание сорбционных реакций позволяет предсказывать поведение катионов на границе раздела минерал / природная вода в различных условиях. Константы равновесия сорбционных реакций должны быть включены в базы данных констант равновесия наряду с реакциями комплексообразования в растворе и образования малорастворимых соединений, что позволит, используя закон действующих масс, рассчитать равновесное распределение радионуклидов.

2. Окислительно-восстановительные реакции, сопровождающие сорбцию Pu(IV, V, VI) на различных минералах

Плутоний выделяется среди других химических элементов крайне сложными физическими и химическими свойствами [17]. Его химическое поведение, как в окружающей среде, так и в технологических процессах, определяется большим числом степеней окисления, которые могут сосуществовать и между которыми он может легко переходить. Сорбционные процессы также могут сопровождаться протеканием окислительно-восстановительных реакций. В литературе неоднократно было показано изменение степени окисления плутония в процессе сорбции, причем как при взаимодействии с редокс-активными, так и редокс-неактивными минералами.

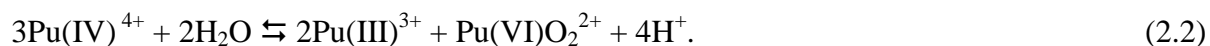
Одними из первых работ, в которых показано изменение степени окисления плутония при сорбции, являются работы Санчез с соавторами [18] и Кини-Кенникатт с соавторами [19]. В обеих работах было показано, что сорбция Pu(V) на поверхности гетита (α -FeOOH) является медленным процессом, в результате которого в условиях подвижного равновесия на поверхности стабилизируется Pu(IV).

Показано, что окислительно-восстановительные реакции, сопровождают сорбцию плутония на редокс-активных минералах. Восстановление Pu(V) при сорбции на поверхности магнетита (Fe_3O_4) было продемонстрировано Пауэллом с соавторами [20]. Авторами было показано, что при pH 5-8 восстановление происходит в приповерхностном слое и сорбция является скоростью-лимитирующей стадией, в растворе при этом изменения степени окисления не происходит. При pH 3 в растворе было обнаружено одновременно окисление плутония до Pu(VI) и его восстановление до Pu(IV) (рисунок 2.1). Авторы предположили, что затем Pu(IV) и Pu(VI) сорбируются на поверхности магнетита. Были выделены три основных гипотезы протекания окислительно-восстановительных реакций с образованием Pu(VI) и Pu(IV) из Pu(V) в растворе. Первая заключается в диспропорционировании Pu(V) при низких значениях pH согласно реакции:



Несмотря на то, что диспропорционирование в системе, не содержащей оксид железа, не наблюдалось, в результате концентрирования плутония в приповерхностном слое, такая реакция становится возможной.

Образование Pu(VI) в растворе по второй гипотезе может объясняться диспропорционированием Pu(IV) по следующей реакции:



Образующийся в данных условиях Pu(III) нестабилен и быстро окисляется до Pu(IV). Третьей гипотезой появления в растворе шести- и четырехвалентного плутония является окисление Pu(V) ионами Fe(III) до Pu(VI) и одновременное восстановление Pu(V) ионами Fe(II) до Pu(IV).

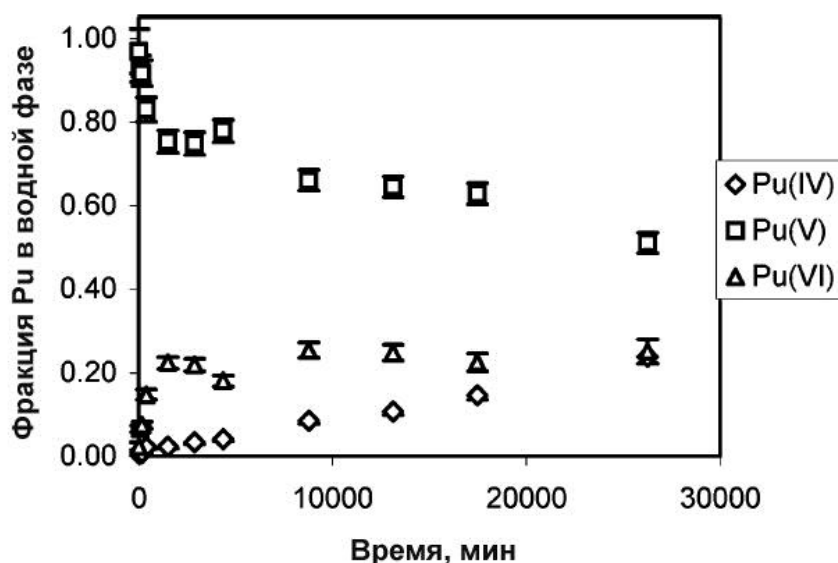


Рисунок 2.1 - Зависимость степени окисления плутония от времени в растворе, находящемся в контакте с магнетитом при pH = 2,85 (исходная степень окисления – Pu(V))[20].

Были проведены эксперименты при различных концентрациях плутония ($6 \cdot 10^{-11}$ М и $1,5 \cdot 10^{-8}$ М), однако полученные результаты очень схожи, что свидетельствует об отсутствии влияния концентрации на скорость и маршруты окислительно-восстановительных реакций в данной системе в данном концентрационном диапазоне. Однако точный механизм протекающих окислительно-восстановительных реакций в работе не был установлен.

Протекание окислительно-восстановительных реакций было обнаружено при сорбции плутония на поверхности Mn-содержащих минералов. Диоксид марганца, в отличие от магнетита, обладает окислительными свойствами. В работе Кини-Кенникатт с соавторами [19] было показано, что после сорбции Pu(IV) на δ -MnO₂, плутоний окисляется до Pu(V) и Pu(VI), что казалось весьма логичным.

Аналогичные результаты были получены Моргенштерном и Чоппиным [21], которые методом жидкостной экстракции исследовали кинетику окисления Pu(IV) при сорбции на пиролюзите (β -MnO₂). Было установлено, что в суспензии диоксида марганца при pH 2-3,5 происходит окисление Pu(IV) до Pu(V,VI), при этом с увеличением pH скорость окисления незначительно увеличивается. При pH 8,1 было обнаружено значительно более низкое содержание Pu(V) в системе с течением времени, чем при низких значениях pH. Такое

поведение авторы связывают с более сильной сорбцией именно Pu(IV) на поверхности, что препятствует его окислению.

В работах американских учёных [22, 23] была исследована сорбция Pu(V) на вулканическом туфе, содержащем оксиды железа и примеси оксидов марганца. В первой работе методом μ -РФС было определено, что Pu(V) предпочтительно связан с оксидами марганца (в частности с рансеитом $(Ca,Mn)OMn^{IV}O_2 \cdot 3H_2O$) и смектитами (рисунок 2.2 А-Г) [22]. XANES спектры сорбированного плутония, измеренные после 1 суток контакта фаз, показали, что плутоний либо остается в форме Pu(V), либо окисляется до Pu(VI). Определение степени окисления после длительного взаимодействия фаз показали наличие окислительно-восстановительных реакций в системе. Через 6 месяцев в образце присутствует Pu(VI), однако через 2 года он переходит в Pu(IV) (рисунок 2.2Д). Таким образом, сорбция Pu(V) сопровождалась в начале окислением до Pu(VI) с последующим медленным восстановлением до Pu(IV) (в течение 2-х лет).

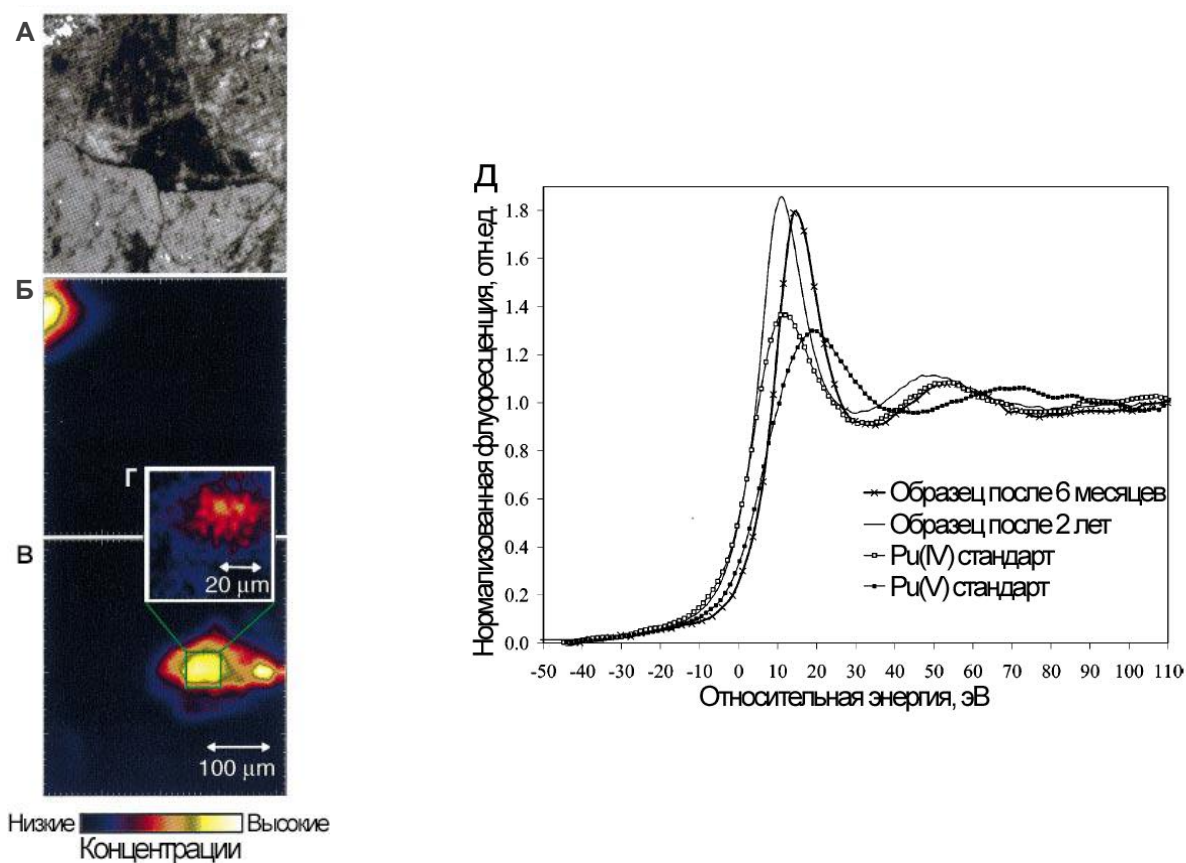


Рисунок 2.2 - (А) Микрофотография исследуемого образца вулканического туфа.

Серебристые частицы в левом верхнем углу представляют из себя гематит, в центральной части находятся оксид марганца, в окружении цеолита. Элементные карты, полученные методом μ -РФС и показывающие распределение (Б) – Fe, (В) – Mn и (Г) – Pu [22]. (Д) – XANES спектры, полученные на L_{III} -крае Pu для Pu(V), сорбированного исследуемом образце через 6 месяцев и 2 года [23].

Для определения механизмов поведения плутония, Пауэллом с соавторами [23] было проведено исследование сорбции Pu(IV) на синтезированном пиролюзите. Методом жидкостной экстракции было установлено, что при pH 2,6 на поверхности минерала происходит постепенное окисление плутония до Pu(V,VI) с последующей медленной десорбцией. При pH 8,2 в первый час наблюдалось незначительное увеличение содержания окисленных форм, Pu(V,VI), которые медленно десорбировались в раствор. За этим следовала их сорбция с одновременным восстановлением на поверхности до Pu(IV). В результате определения степени окисления плутония в суспензии, содержащей пиролюзит, при различных pH (рисунок 2.3) было обнаружено, что, вне зависимости от исходной степени окисления, при pH < 3 он преимущественно стабилизируется в растворе в окисленной форме, Pu(V,VI), в то время как при pH > 3 наблюдается его сорбция в четырехвалентной форме. Авторы указывают на то, что в пиролюзите соотношение O:Mn составляет $1,95 \pm 0,03$, что говорит о присутствии в нем Mn(II) или Mn(III), которые могут обуславливать его восстановительные свойства.

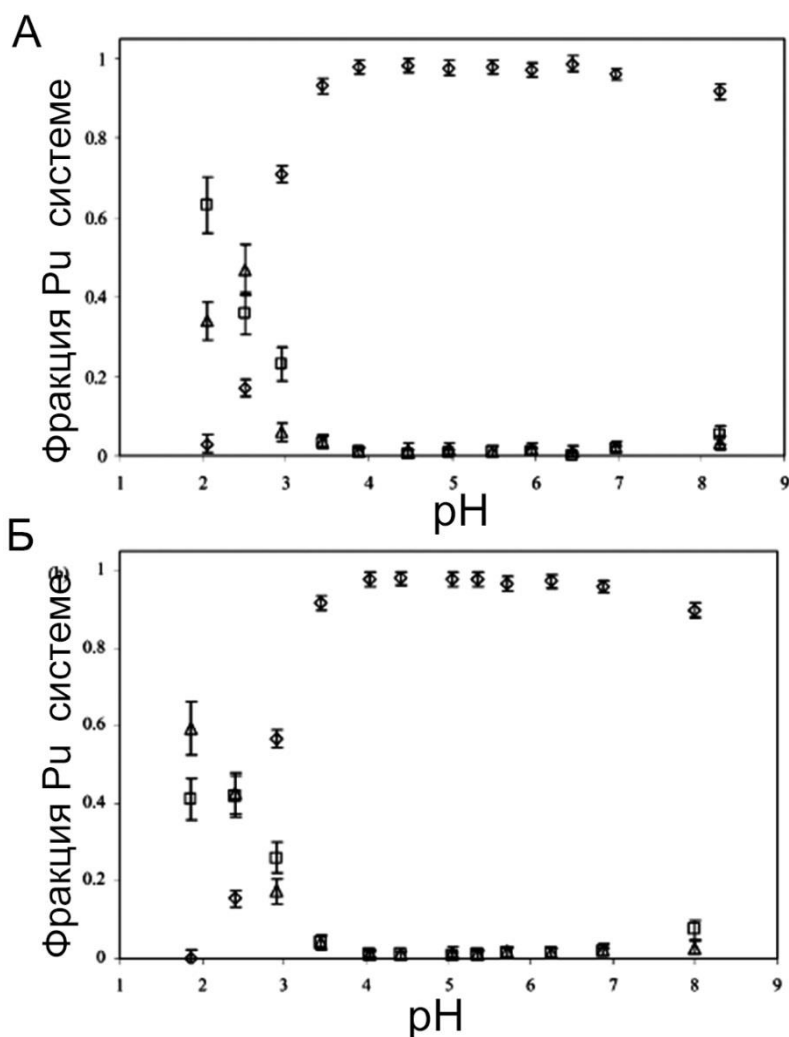


Рисунок 2.3 - Соотношение различных степеней окисления плутония в суспензии (водная + твёрдая фазы) (а) Pu(IV) исходно + пиролюзит, (б) Pu(V) исходно + пиролюзит после 30 дней реакции. (◇) – Pu(IV), (□) – Pu(V), (Δ) – Pu(VI)[23].

При изучении сорбции Pu(VI) на манганите ($MnOOH$) и гаусманите (Mn_3O_4) [24] в диапазоне pH 5-10 методом XANES было также установлено восстановление шестивалентного плутония на поверхности сорбентов до четырехвалентного состояния, тогда как в растворе присутствовал Pu(V). Как и в вышеописанной работе Пауэлла с соавторами, авторы данной работы полагают, что восстановление Pu(VI) на поверхности стало возможным благодаря присутствию Mn(II) в твердой фазе. Исходя из результатов EXAFS, авторы определили, что на поверхности как манганита, так и гаусманита при pH 5, 8 и 10 происходит образование внутрисферных комплексов Pu(IV) с гидроксильными группами поверхности и не происходит поверхностного осаждения PuO_2 .

Аналогичные результаты были получены Керстинг с соавторами [25], которые методами XANES и EXAFS установили, что при сорбции Pu(V) на коллоидных частицах бернессита и пиролюзита происходит его постепенное восстановление до Pu(IV).

В работе Ху с соавторами [26] было показано восстановление Pu(VI) при сорбции на поверхности гетита, в котором атомы Mn были внедрены в его структуру на стадии синтеза. С помощью XANES было показано, что марганец вошел в структуру в виде Mn(III). При взаимодействии Pu(VI) с этими коллоидными частицами, уже после 48 часов на поверхности частиц плутоний находился в форме Pu(IV) (от 35% до 75%) и Pu(V) (от 25% до 65%).

Таким образом, при сорбции Pu(IV,V,VI) на различных Mn-содержащих минералах с различной скоростью происходит стабилизация Pu(IV) на поверхности частиц и Pu(V) в растворе в условиях подвижного равновесия.

Наиболее сложными для описания и объяснения являются случаи протекания окислительно-восстановительных реакций при сорбции плутония на поверхности минералов, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами (не содержащих в своем составе восстановителей), таких как гетит ($\alpha\text{-FeOOH}$), гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и пр.

Пауэлл с соавторами [27], при изучении сорбции Pu(V) на синтезированных гематите и гетите установили, что при $pH \geq 4,5$ на поверхности обоих минералов происходит восстановление Pu(V) до Pu(IV), в то время как в растворе восстановления не происходит. При $pH < 3$ как сорбция, так и окислительно-восстановительные реакции в системе не протекают. Были рассчитаны константы скорости сорбционной реакции и реакции восстановления и определено, что в случае гематита сорбция является скорость-лимитирующей стадией всего процесса в целом. В случае же взаимодействия Pu(V) с гетитом, сорбция протекает быстрее, чем восстановление. Также было установлено, что при увеличении интенсивности освещения увеличивается скорость стабилизации Pu(IV) на поверхности. Возможными причинами восстановления Pu(V) при сорбции на гетите и гематите авторы считают их полупроводниковые свойства, присутствие примесей Fe(II) в исходном минерале, а также

энергетическую выгодность реакции восстановления плутония. Однако к единому объяснению механизма восстановления Pu(V) авторы как этой работы, так и других, не пришли. Выдвигаются несколько гипотез о механизме восстановления Pu(V,VI) при сорбции на оксидах Fe(III), которые обсуждаются ниже.

Одной из возможных причин стабилизации плутония в четырехвалентном состоянии на поверхности оксидов Fe(III) в условиях подвижного равновесия являются относительно медленное диспропорционирование Pu(V) (реакция 2.3) и быстрое восстановление Pu(VI) до Pu(V) по реакции (2.4), которые протекают в двойном электрическом слое:



Протекание реакции диспропорционирования становится возможным благодаря концентрированию Pu(V) в двойном электрическом слое сорбента. Так, при его общей концентрации в растворе $1 \cdot 10^{-10}$ М и содержании коллоидных частиц $10 \text{ м}^2/\text{л}$, при условии количественной сорбции получается, что локальное концентрирование плутония в слое толщиной 1 нм от поверхности сорбента составляет около $1 \cdot 10^{-5}$ М.

Другая возможная причина восстановления Pu(V/VI) может быть связана с эффектом продуктов радиолиза воды [28]. Известно, что α -радиолиз воды может привести к образованию следующих продуктов: $\cdot\text{OH}$, H_3O^+ , $\text{e}^-_{(\text{aq})}$, $\cdot\text{H}$, H_2 , и H_2O_2 [29]. Их концентрация может увеличиваться в приповерхностном слое за счет концентрирования α -излучающих изотопов плутония, что и может повлечь за собой окислительно-восстановительные реакции.

Возможной причиной восстановления Pu(V) при сорбции на оксидах железа является присутствие следовых количеств Fe(II) на поверхности. В работе Брауна с соавторами [30] было выдвинуто предположение о влиянии точечных поверхностных дефектов на свойства оксидов. В частности, на поверхности гематита в анаэробных условиях может возникнуть кислородная вакансия, которая затем может привести к образованию свободных электронов по следующим реакциям:



где O_o - кислород в решетке, V_o - вакансия, содержащая два электрона, V_o^\cdot - вакансия с положительным зарядом в результате потери двух электронов. Таким образом, в результате этой реакции на поверхности гематита может образоваться Fe^{2+} , который может восстанавливать плутоний.

Кроме того, возможно наличие следовых количеств Fe(II) в исходном образце, которое невозможно определить современными спектральными методами, но которое может оказаться достаточным для восстановления Pu(V/VI) при низких концентрациях.

Для установления механизмов восстановления Pu(V) при сорбции редокс-неактивными минералами Хиксоном с соавторами [31] была исследована его сорбция на поверхности грунтов, отобранных на территории ядерного полигона в Саванна Ривер, (Южная Каролина, США), подвергнутых различной химической обработке. При сорбции Pu(V) наблюдается его медленное восстановление на поверхности до Pu(IV). При этом в растворе стабильной формой является Pu(V), что указывает на то, что восстановление происходит исключительно в результате взаимодействия с поверхностью грунтов. Сорбция Pu(V) на образцах, обработанных дитионитно-цитратно-карбонатной смесью (которая применялась для удаления оксидов железа, посредством восстановления Fe(III) до Fe(II)), восстановление плутония происходит быстрее, при этом аналогично, в растворе стабильной формой остается Pu(V). Такое поведение авторы объясняют более высоким содержанием Fe(II), которое образовалось во время обработки и затем сорбировалось на поверхности оставшейся твердой фазы. Таким образом, восстановление Pu(V) при сорбции на всех исследуемых образцах объясняется наличием следовых количеств Fe(II).

Влияние дневного света на кинетику восстановления Pu(V) при сорбции на поверхности гематита и гетита исследовалось в работах Пауэлла с соавторами [27], Кини-Кениката с соавторами [19] и Маккабина с соавторами [32], которые связывают протекание окислительно-восстановительных реакций с полупроводниковыми свойствами этих оксидов железа. Гематит и гетит являются типичными полупроводниками с шириной запрещенной зоны 2,2 и 2,06 эВ соответственно [33]. Такая запрещенная зона соответствует свету с длиной волны 550-600 нм, что говорит о том, что под воздействием видимого света в гематите и гетите возможен перенос электронов из валентной зоны в зону проводимости. О возможности переноса электрона на поверхность полупроводниковых материалов (таких как оксиды железа, пирит и галенит) свидетельствует также работа Беккера с соавторами [34]. Исследование процесса было проведено с использованием квантово-механических расчетов и сканирующей туннельной микроскопии. Таким образом, другой возможной причиной восстановления ионов при сорбции является полупроводниковая природа сорбента.

Однако восстановление Pu(V) до Pu(IV) было также обнаружено при его сорбции на поверхности других минералов, **не** являющихся полупроводниками и не обладающими окислительно-восстановительными свойствами.

Например, в работе Керстинг с соавторами [25] была исследована сорбция Pu(V) на поверхности бернессита ($\text{Na}_{0,3}\text{Ca}_{0,1}\text{K}_{0,1}\text{Mn}^{4+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$), кальцита (CaCO_3), монтмориллонита $((\text{Ca},\text{Na}\dots)(\text{Mg},\text{Al},\text{Fe})_2[(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$, клиноптилолита $((\text{Na},\text{K},\text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al},\text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O})$, гетита и диоксида кремния. XANES спектры плутония, сорбированного на поверхности этих минералов, показывают стабилизацию четырехвалентного

плутония (рисунок 2.4) в условиях подвижного равновесия. В случае минералов, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами и не являющихся полупроводниками, таких как диоксид кремния и клиноптилолит, авторами была отмечена крайне медленная кинетика восстановления и сорбции. Так в случае клиноптилолита сорбция растет даже после 77 дней контакта фаз. Таким образом, в случае минералов, не проявляющих восстановительные и полупроводниковые свойства, сорбция и восстановление также происходит, однако протекает значительно медленнее.

Заварин с соавторами [35] также подтвердили медленное восстановление Pu(V) при его сорбции на кальците (CaCO_3).

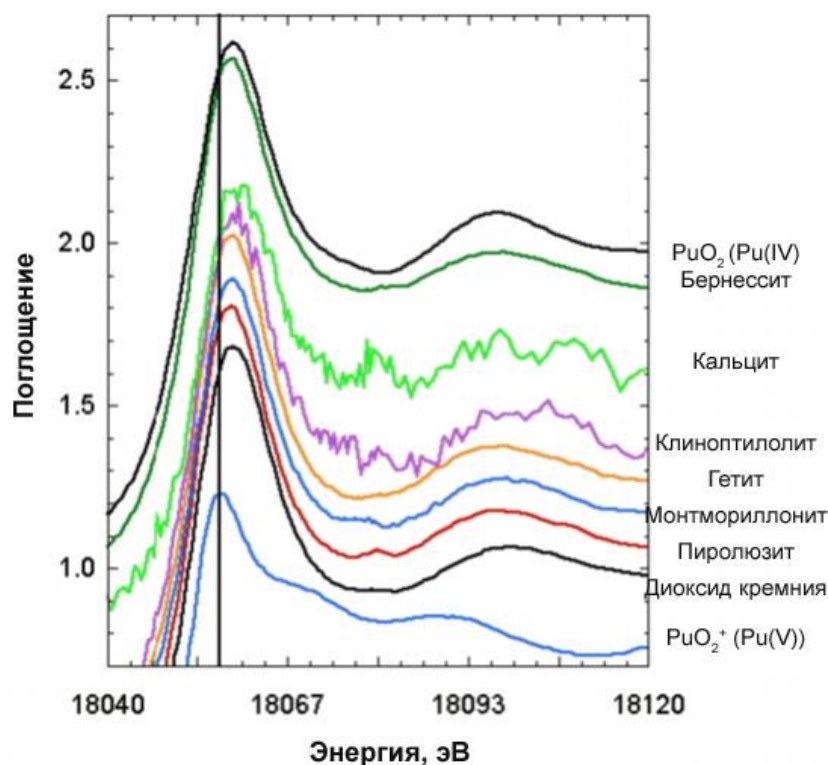


Рисунок 2.4 - XANES спектры Pu(V), сорбированного на различных минералах при pH 8,4 [25].

Многими научными группами было проведено исследование взаимодействия плутония с глинистыми минералами. При взаимодействии Pu(V) с монтмориллонитом [36] было показано медленное (более 2 месяцев) восстановление плутония. При этом в отсутствие твердой фазы была показана высокая кинетическая стабильность Pu(V) в растворе. Авторы предполагали возможность образования следовых количеств Fe(II), ответственного за восстановление плутония, при растворении монтмориллонита, однако полученные ими зависимости сорбции от pH и ионной силы раствора не подтвердили данного предположения. Поэтому основной причиной восстановления Pu(V) при взаимодействии с монтмориллонитом авторы считают

высокую термодинамическую стабильность Pu(IV), которая определяется уравнением Нернста. Авторами работы была подробно исследована кинетика сорбции, в результате чего было установлено, что с увеличением рН происходит замедление сорбции, что отличается от проделанных ранее работ по сорбции Pu(V) на оксидах железа (магнетит, гематит, гетит), где с увеличением рН кинетика сорбции увеличивалась [20, 27]. При этом при $\text{pH} < 5$ скорость сорбции сильно зависит от ионной силы: с увеличением ионной силы скорость сорбции уменьшается. Все это позволило сделать следующий вывод: при $\text{pH} < 5$ сорбция происходит по механизму ионного обмена, в то время как при более высоких значениях рН происходит сорбция по механизму комплексообразования с сорбционными центрами на поверхности. Оставшийся в растворе плутоний, так же как и в работах, описанных выше, был в форме Pu(V).

Концентрация плутония, с которой проведено большинство описанных работ ($>10^{-10}\text{M}$) выше, чем те концентрации плутония, которые зачастую встречаются на загрязненных территориях и выше уровня глобальных выпадений ($[\text{Pu}] < 10^{-12}\text{M}$). Поэтому для установления влияния концентрации плутония на механизм процесса в работе Бегг с соавторами [37] была исследована сорбция Pu(IV) и Pu(V) на монтмориллоните в широком диапазоне концентрация плутония ($10^{-6} - 10^{-16}\text{M}$). Были получены изотермы сорбции, демонстрирующие отсутствие различий в поведении плутония в широком диапазоне концентраций (рисунок 2.5). Было показано, что сорбция Pu(IV) на монтмориллоните выше, чем Pu(V), после 30 дней взаимодействия. Однако через год взаимодействия сорбция Pu(V) достигает тех же значений, что и Pu(IV), что свидетельствует о медленном восстановлении Pu(V) при его взаимодействии с монтмориллонитом. Восстановление плутония в данной работе авторы объясняют наличием следовых количеств минералов, содержащих Fe(II).

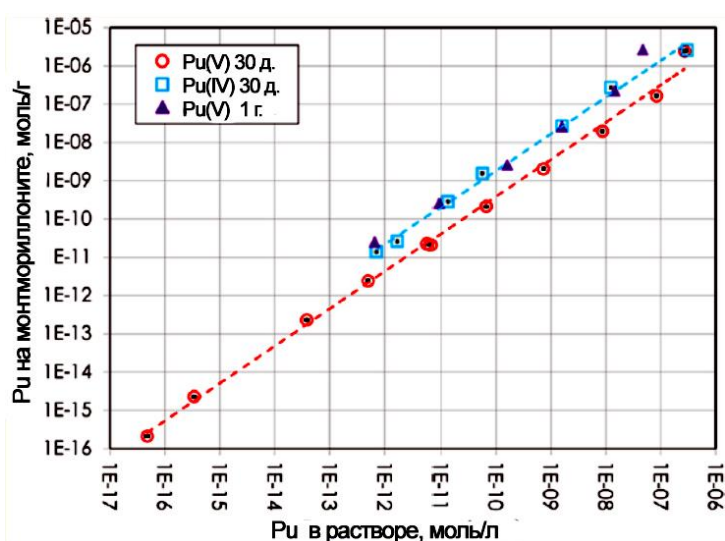


Рисунок 2.5 - Изотермы сорбции Pu(V) и Pu(IV) на монтмориллоните через разные промежутки времени [37].

Авторы данной работы также проводят сравнение скоростей сорбции Pu(V) на различных минералах (рисунок 2.6). Видно, что скорость взаимодействия с минералами, содержащими Fe и Mn, значительно превышает скорость взаимодействия с остальными минералами (корунд, диаспор, гиббсит, монтмориллонит и кварц). Таким образом, при взаимодействии Pu(V) с монтмориллонитом замедление сорбции и восстановления, по-видимому, связано, с низкой концентрацией Fe-содержащих фаз.

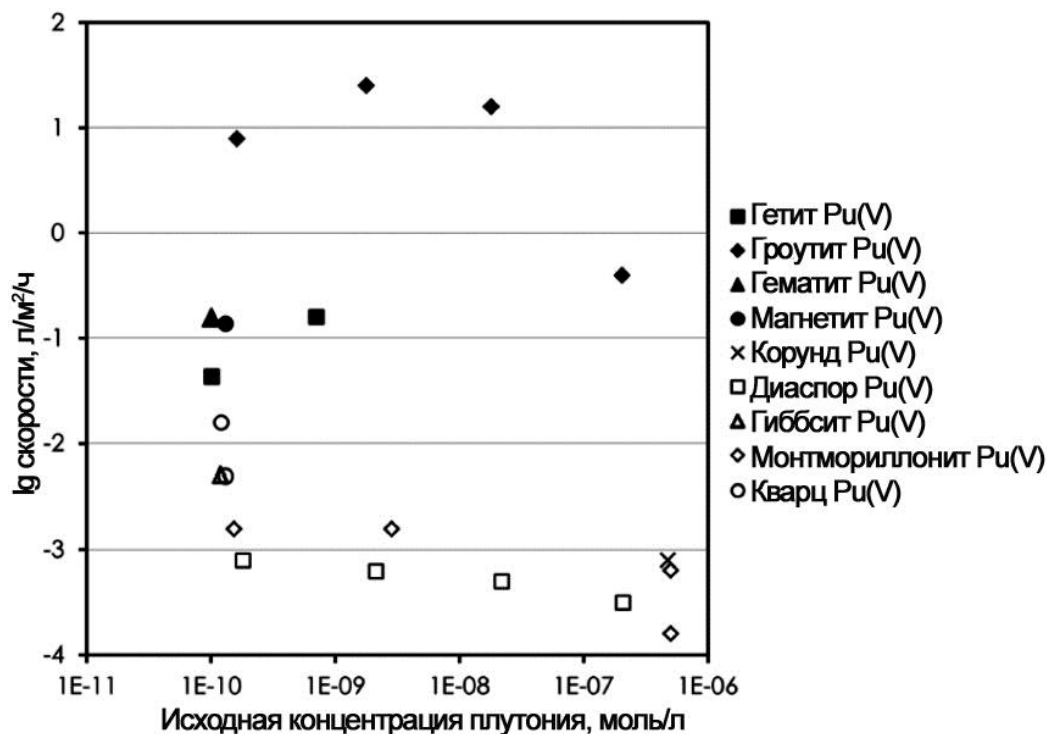


Рисунок 2.6 - Зависимость скорости сорбции Pu(V) на различных минералах, нормализованной с учетом свободной удельной поверхности, от общей концентрации плутония [37].

Детальное исследование взаимодействия Pu(V) с высокочистым кварцем, свободным от примесей других фаз, было проведено Хиксон с соавторами [38]. Как и в предыдущих случаях, было показано, что со временем Pu(V) восстанавливается до Pu(IV) на поверхности. Подвижное равновесие в суспензии достигается более чем через 1 год контакта фаз. Авторами были использованы различные изотопы плутония (^{238}Pu и ^{242}Pu) для определения влияния продуктов α -радиолиза на процесс восстановления. Было показано, что влияние от α -радиолиза незначительно, что позволяет сделать вывод о том, что продукты радиолиза, по-видимому, не могут быть причиной восстановления Pu(V) при его сорбции на кварце. Было показано, что реакции диспропорционирования плутония не могут определять восстановление Pu(V) при сорбции. Таким образом, авторы делают вывод о том, что основной причиной восстановления

Pu(V) при сорбции на кварце является энергетически выгодной реакцией образования Pu(IV) на поверхности твердой фазы.

Авторами был приготовлен образец, содержащий относительно высокую концентрацию плутония ($1,76 \cdot 10^{-5}$ М ^{242}Pu) при pH 6 и концентрации кварца 2,5 г/л. Данный образец был исследован методами XAFS и ПЭМБР. XAFS показала, что уже после 10 дней взаимодействия образец содержит около 66 % Pu(IV). ПЭМБР показала наличие плутоний-содержащих частиц на поверхности кварца (рисунок 2.7).

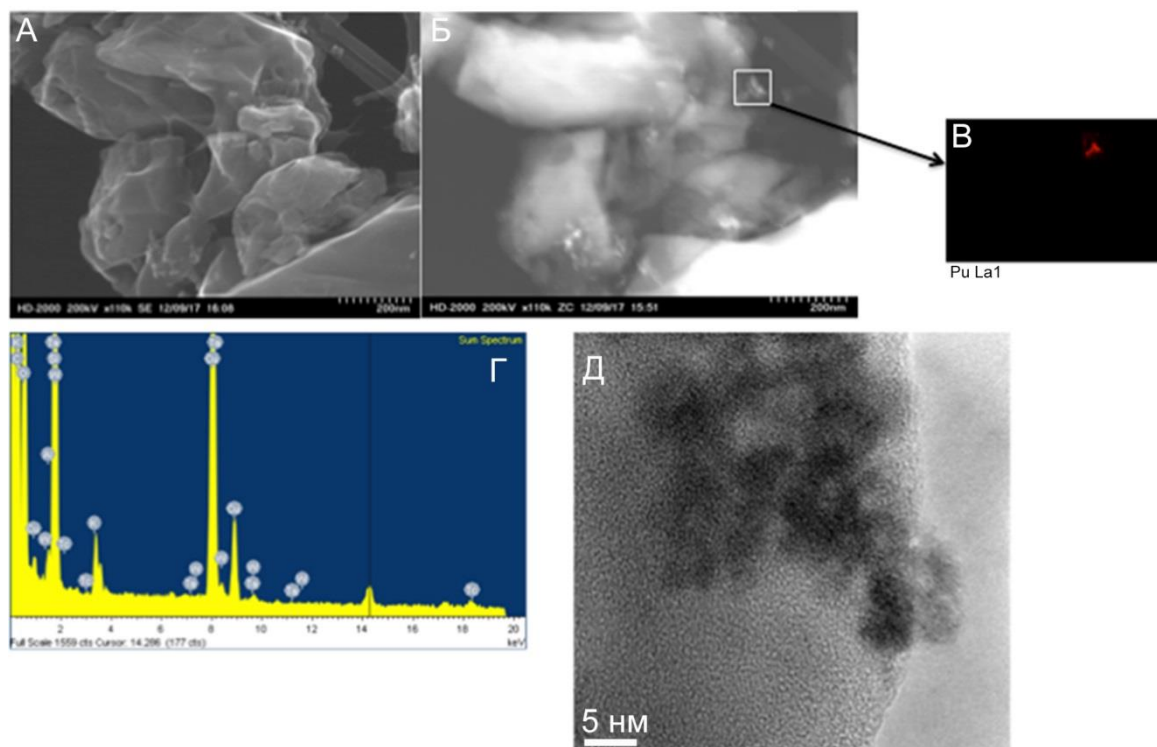


Рисунок 2.7 – Изображения плутоний-содержащих осадков на поверхности кварца, полученные методами (А) – РЭМ в режиме регистрации вторичных электронов, (Б) – РЭМ в режиме регистрации обратно рассеянных электронов. (В) - карта распределения плутония, (Г) – соответствующий спектр ЭДС и (Д) – изображение, полученное методом ПЭМБР для выделенной области [38].

Полученные данные по восстановлению Pu(V,VI) до Pu(IV) на поверхности чистых минералов хорошо согласуются с результатами экспериментов, проведенными с реальными образцами почв. В своей работе Пауэлл с соавторами [39] провели динамические колоночные эксперименты по удержанию Pu(V) и Pu(IV) почвами с территории завода Саванна-Ривер. В результате было показано, что Pu(V) проходит через колонку, в то время как Pu(IV) необратимо связывается с почвами. При увеличении pH, доля прошедшего Pu(V) уменьшается, что связано с восстановлением его до Pu(IV). Авторы делают вывод, что равновесное распределение плутония в окружающей среде в присутствии твердой фазы определяется Pu(IV), связанным с

поверхностью, и Pu(V), находящимся в растворе. Таким образом, восстановление Pu(V) до Pu(IV) является фактором, определяющим миграцию плутония в окружающей среде.

Все приведённые выше эксперименты были проведены в условиях доступа кислорода, соответствующих относительно высоким значениям Eh. Плутоний – химический элемент чувствительный к окислительно-восстановительным условиям, поэтому при работе с ним значение окислительно-восстановительного потенциала в системе является определяющим. Несмотря на это, в большинстве работ по сорбции, эта информация, к сожалению отсутствуют.

Взаимодействие Pu(V) и Pu(III) с магнетитом (Fe_3O_4), чукановитом ($\text{Fe}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) и маккиновитом (FeS) в восстановительных условиях ($-0,50 \text{ мВ} < E_h < 0,25 \text{ мВ}$) исследовалась в работе Кирш с соавторами [40]. Образцы были исследованы методом XAFS. Из-за ограничений данного метода были приготовлены образцы с относительно высокими концентрациями плутония (10^{-5} М). В случае магнетита, вне зависимости от исходной степени окисления плутония, на поверхности минерала стабилизируется Pu(III). В случае чукановита и маккиновита основной формой плутония является PuO_2 с возможной примесью Pu(III). В случае чукановита доля Pu(III) может достигать 30%. Таким образом, в восстановительных условиях возможно восстановление плутония до Pu(III).

В последнее время стали появляться свидетельства образования поверхностных осадков гидратированного оксида плутония на поверхности минералов. Это может быть связано с низкой растворимостью кислородных соединений Pu(IV), который стабилизируются на поверхности минералов в результате окислительно-восстановительных реакций, сопровождающих сорбцию. Такое явление косвенно было предположено в ряде работ, описанных выше. Кумар с соавторами [41] обнаружил замедление кинетики сорбции Pu(IV) на поверхности смектита, что также объяснил медленным образованием полиядерных комплексов плутония.

Пауэл с соавторами [42] в своей работе показал образование 2-5 нм частиц, содержащих плутоний, при добавление раствора Pu(IV) к суспензиям гетита (рисунок 2.8) и кварца. При этом было показано, что в случае гетита на поверхности образуются наночастицы Pu_4O_7 , в то время как на поверхности кварца – PuO_2 . Авторы объясняют образование частиц состава Pu_4O_7 эпитаксиальным ростом соответствующего оксида плутония на поверхности гетита, вызванным близостью параметров решеток. Важно отметить, что описанные эксперименты заключались в добавлении раствора Pu(IV) при относительно высоких концентрациях ($\sim 10^{-6} \text{ М}$) и pH 8. При этом даже в отсутствие минеральных коллоидных частиц, Pu(IV) осаждается.

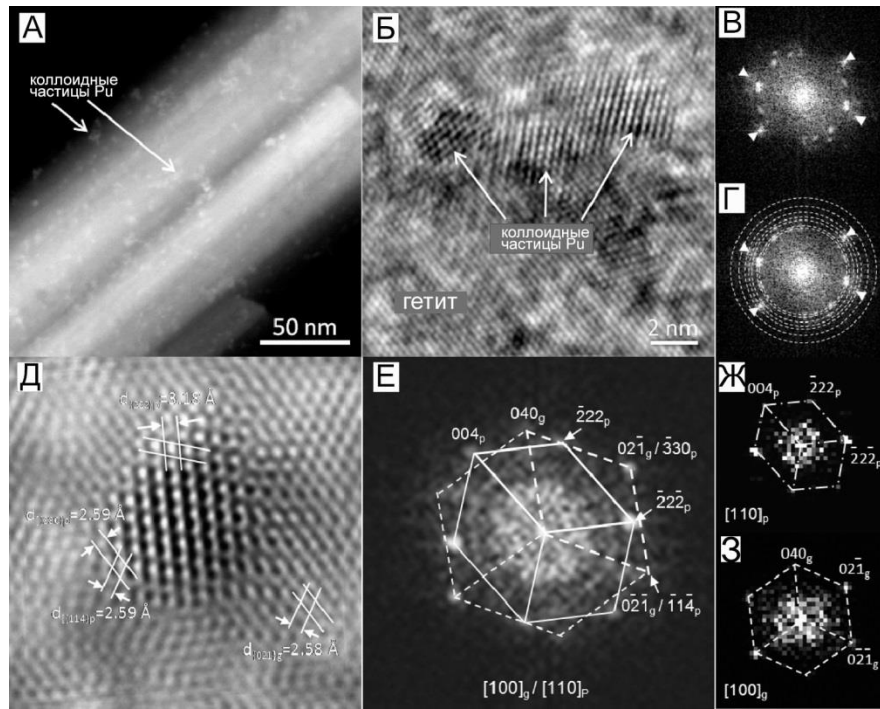


Рисунок 2.8 - ПЭМ изображение наночастиц Pu_4O_7 на поверхности гетита [42].

(А) – СПЭМ изображение, на котором видны коллоидные частицы плутония на поверхности частиц гетита, (Б) ПЭМВР наночастиц Pu_4O_7 на поверхности гетита, (В,Г) – преобразование Фурье изображения Б, на которых стрелками показаны рефлексы гетита, а кругами показаны рефлексы, соответствующие Pu_4O_7 структуре. (Д) – ПЭМВР изображение отдельной частицы Pu_4O_7 , (Е) – соответствующее ей преобразование Фурье и выделенные части, относящиеся к (Ж) - Pu_4O_7 и (З) – гетиту.

Шмидт с соавторами [43] показали образование оксидных наночастиц плутония на поверхности мусковита. Несмотря на то, что исходно плутоний был в трехвалентном состоянии, при взаимодействии с поверхностью мусковита происходит его окисление и образование оксидных частиц (рисунок 2.9). Было установлено, что в отсутствии твердой фазы, стабильной формой плутония остается Pu(III) . Однако в данной работе как и в предыдущей, концентрации плутония в эксперименте были достаточно высоки $\sim 10^{-3}$ М.

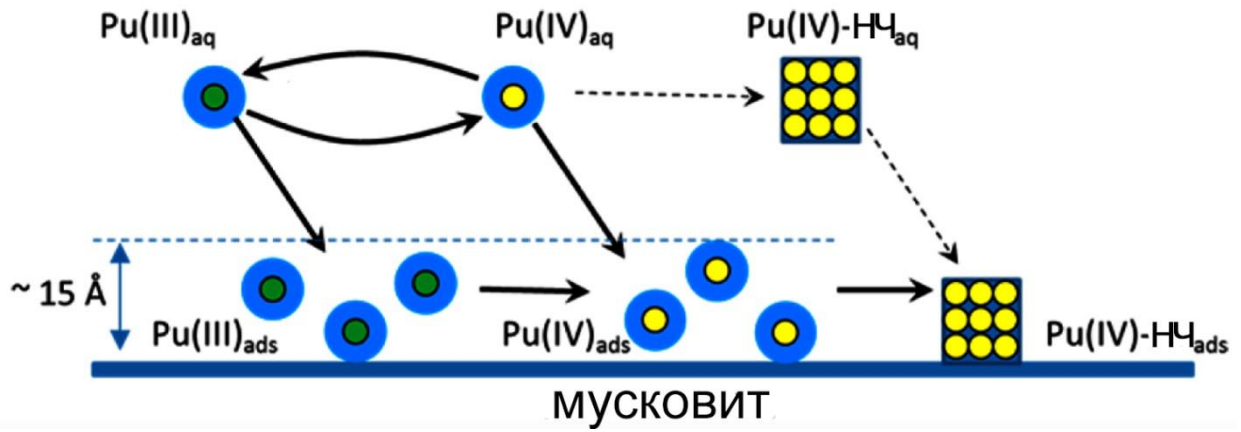


Рисунок 2.9 - Схематическое представление механизма образования плутоний-содержащих наночастиц на поверхности мусковита. Черными стрелками показано основной предполагаемый путь реакции, пунктирными стрелками обозначен возможный альтернативный путь реакции [43].

Таким образом, в данной главе показано, что степень окисления играет определяющую роль в поведении плутония в окружающей среде и сорбционные реакции плутония сопровождаются окислительно-восстановительными реакциями. В большинстве описанных в литературе случаев происходит стабилизация Pu(IV) на поверхности твердой фазы, однако механизм данных реакции и соответствующие константы равновесия до сих пор не известны. При этом протекание окислительно-восстановительных реакций при сорбции плутония сильно осложняют возможности её термодинамического описания.

3. Образование, свойства и поведение истинных коллоидных частиц гидратированного диоксида плутония

Актиниды в низших степенях окисления, An(III) и An(IV), а также в значительной степени An(VI), склонны к гидролизу [17]. Тенденция к гидролизу возрастает в ряду: $\text{Pu}^{4+} \gg \text{PuO}_2^{2+} \approx \text{Pu}^{3+} \gg \text{PuO}_2^+$, то есть гидролиз в наибольшей степени важен для четырехвалентного плутония. В течение полувека неоднократно было показано, что Pu(IV) гидролизуется с образованием так называемых полимерных или коллоидных частиц гидратированного диоксида плутония. Однако их структура и свойства остаются малоизученными.

Триаи с соавторами [44] в своей работе методом фотонно-корреляционной спектроскопии показали, что размер истинных коллоидных частиц гидратированного диоксида плутония варьируется в диапазоне от 1 до 370 нм в зависимости от метода получения. На рисунке 3.1 представлено соответствующее распределение по размерам для истинных коллоидных частиц гидратированного диоксида плутония. Авторы предполагают существование смеси коллоидных частиц со средними размерами 1,5 и 33 нм, однако возможно, что больший размер соответствует агрегатам первичных наночастиц.

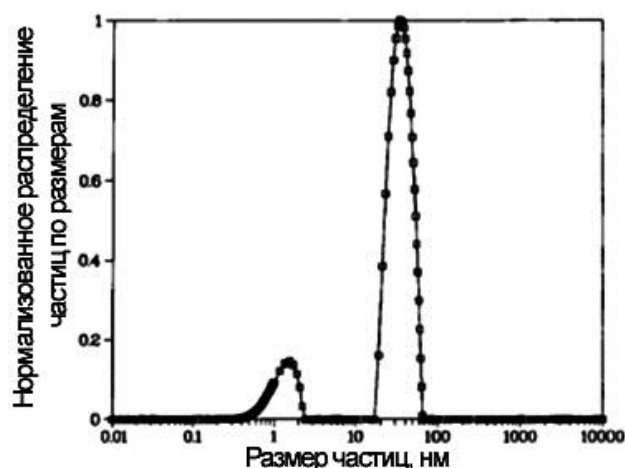


Рисунок 3.1 - Распределение по размерам истинных коллоидных частиц гидратированного диоксида плутония [44].

Сиягараян с соавторами [45] методом малоуглового нейтронного рассеяния определили, что коллоидные частицы гидратированного диоксида плутония представляют собой стержневидные частицы с размером $4,7 \pm 0,2$ нм на 190 ± 20 нм. Методом рентгеновской дифракции было показано, что они обладают структурой, аналогичной PuO_2 .

В работе Рундберга с соавторами [46] были получены коллоидные частицы увеличением pH кислого раствора, содержащего плутоний. Методом фотонно-корреляционной спектроскопии было показано, что средний размер, образовавшихся коллоидных частиц составляет 2 нм (рисунок 3.2). Рентгенофазовый анализ показал, что пики в образце

соответствуют пикам PuO_2 , при этом уширение линий также свидетельствует о среднем размере частиц, равном 2 нм. Для исследуемого образца было установлено распределение частиц по размерам через два года, в результате чего было показано, что средний размер составляет 180 нм.

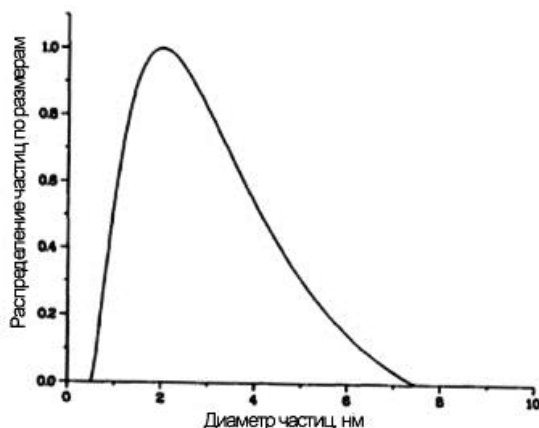


Рисунок 3.2 - Распределение истинных коллоидных частиц плутония по размерам в работе Рундберга с соавторами [46].

Хаир с соавторами [47] исследовали коллоидные частицы плутония методом ПЭМ. Было показано образование кристаллических наночастиц с диаметром менее 2,5 нм (рисунок 3.3), при этом старение в водных растворах не приводило к увеличению размера частиц. При нагревании средний размер частиц увеличивался до 10 нм.

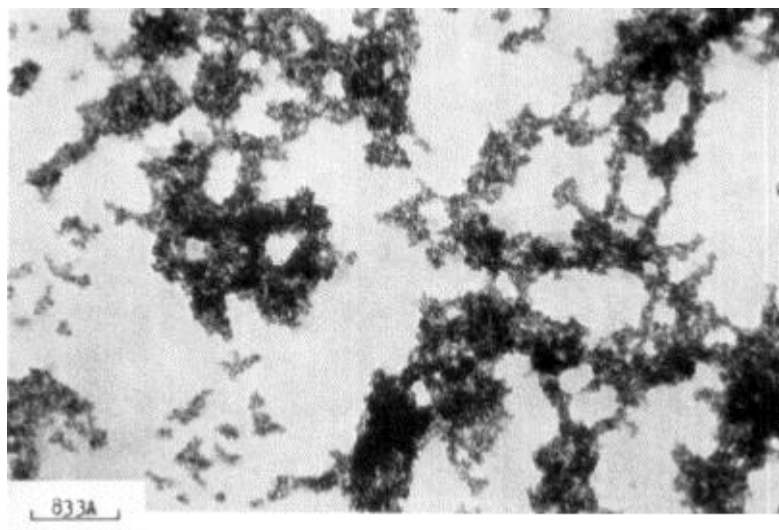


Рисунок 3.3 - Изображения истинных коллоидных частиц гидратированного диоксида плутония, полученные методом ПЭМ [47].

В работе Юсова с соавторами [48] были проведены исследования коллоидных частиц гидратированного диоксида плутония, синтезированных при прямом и обратном смешивании раствора Pu(IV) с NaOH . Авторами была определена концентрация Na в осадке на предмет

возможного образования фаз $\text{Na}_z\text{Pu}(\text{OH})_{4+z}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, подобно образующимся Np-содержащих фазам. Отсутствие Na в осадке и данные РФА показывают, что при осаждении образуется фаза состава $\text{PuO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Было обнаружено отсутствие влияния последовательности смешивания реагентов при синтезе на морфологию и состав образующегося осадка. С помощью ТГА было определено значение n , которое варьировалось в диапазоне от 1,2 до 3,0 в зависимости от концентрации NaOH и способа сушки образца. В случае гидротермальной обработки осадка значение n становится ниже – от 0,6 до 2,5. Согласно ДТА наблюдается плавный эндотермический пик при 110°C, величина пика пропорциональна n . РФА показал, что отжиг осадка $\text{PuO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ в течение 2 часов при температурах до 800°C приводит к увеличению размера частиц от 2,5 до 7 нм.

В работе Делегарда [49] исследовалось образование коллоидных частиц при добавлении азотнокислого раствора Pu(IV) или Pu(VI) к NaOH и последующее их старение. Осадки были охарактеризованы методом РФА. Было показано, что во всех случаях наблюдается образование наноразмерных частиц $\text{PuO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Для определения размера частиц рентгенограммы обрабатывались с использованием уравнения Шеррера. Результаты представлены в таблице 3.1. Из приведенных результатов видно, что наблюдается медленный рост частиц при старении. В случае исходного Pu(VI) средний размер частиц больше, что автор объясняет тем, что в данном случае первой стадией является осаждение коричневого осадка Pu(VI), который затем переходит в $\text{PuO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Кроме того, было показано незначительное влияние концентрации NaOH на размер частиц и закономерность их старения. Автор объясняет это тем, что скорость роста частиц определяется квази-равновесием низкой концентрации $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{aq})$ ($\sim 4\cdot 10^{-11}$ М при pH 8-13) с твердой фазой и не зависит от общей концентрации плутония в растворе, которая отличается в данных экспериментах более чем на три порядка.

Таблица 3.1 - Размер частиц $\text{PuO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$, определенный по данным РФА [49]

Условия	Старение, дней	Размер частиц, рассчитанный с использованием уравнения Шеррера для 2θ	
		28,63°	47,63°
Pu(IV) + 5 М NaOH	4	1,8 нм	1,9 нм
	168	2,3 нм	2,5 нм
	432	2,1 нм	2,5 нм
	1188	2,9 нм	2,7 нм
Pu(VI) + 1М NaOH	291	10,7 нм	8,5 нм

В работе Экберга с соавторами [50] напротив было показано, что после пяти лет старения в маточном растворе размер коллоидных частиц гидратированного диоксида плутония уменьшается, что было определено методом EXAFS. В данной работе $0,19 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaOH}$ был добавлен к $0,19 \text{ моль/дм}^3$ раствору Pu(IV) в $1 \text{ моль/дм}^3 \text{ HCl}$. Величина pH после добавления щелочи не измерялось, но, по всей видимости, оно было значительно ниже, чем в работе Делегарда [49], что и могло повлиять на различие в результатах этих работ.

Развитие современных спектральных методов позволило получить более детальную информацию о структуре и свойствах частиц $\text{PuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Так в работе Рот с соавторами [51] было исследовано образование истинных коллоидных частиц гидратированного диоксида плутония методами ЛИЭС и EXAFS. Методом ЛИЭС было зафиксировано присутствие наночастиц. Спектры EXAFS имеют форму, схожую со спектрами микрокристаллического PuO_2 , однако межатомное расстояние Pu-Pu менее выражено в случае коллоидных частиц. Также кислородное окружение несколько отличается от объёмных частиц в случае коллоидных частиц плутония. Однако авторы отмечают, что все же кислородное окружение в наибольшей степени соответствует связи $-\text{Pu}-\text{O}-\text{Pu}$ нежели гидроксильным группам в Pu(OH)_4 . На рисунке 3.4 представлены идеальная структура флюорита из 45 атомов и искажённая дефектная структура и соответствующие им EXAFS спектры, что, по мнению авторов, и наблюдается в полученных коллоидных частицах плутония.

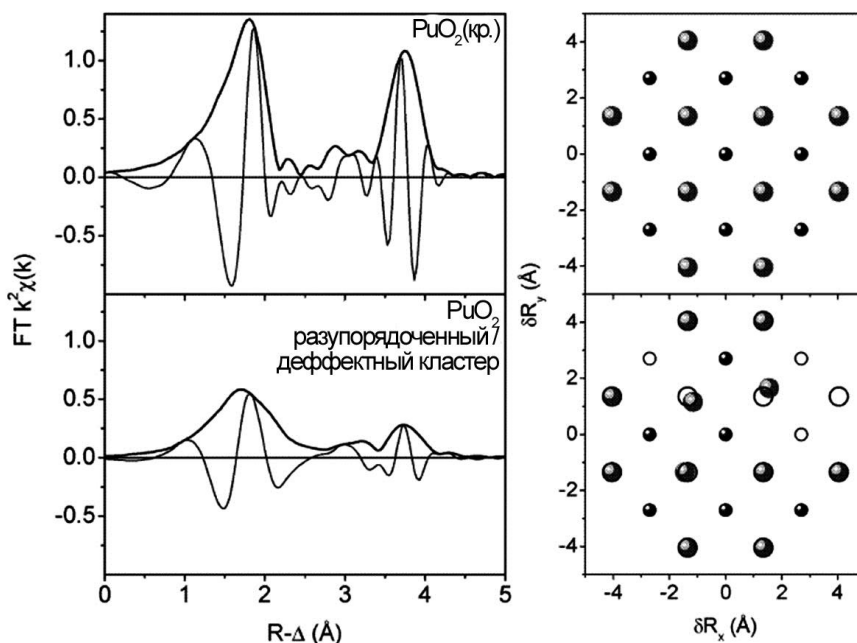


Рисунок 3.4 - Идеальная структура флюорита из 45 атомов и структура, полученная при искажении и наличии дефектов и соответствующие им EXAFS спектры [51].

На основании результатов XAFS, ЛИЭС и спектрофотометрии, авторами была предложена модель образования коллоидных частиц гидратированного диоксида плутония путем конденсации $\text{Pu}_n\text{O}_p(\text{OH})_{4n-2p}(\text{H}_2\text{O})_z$ олигомеров (рисунок 3.5).

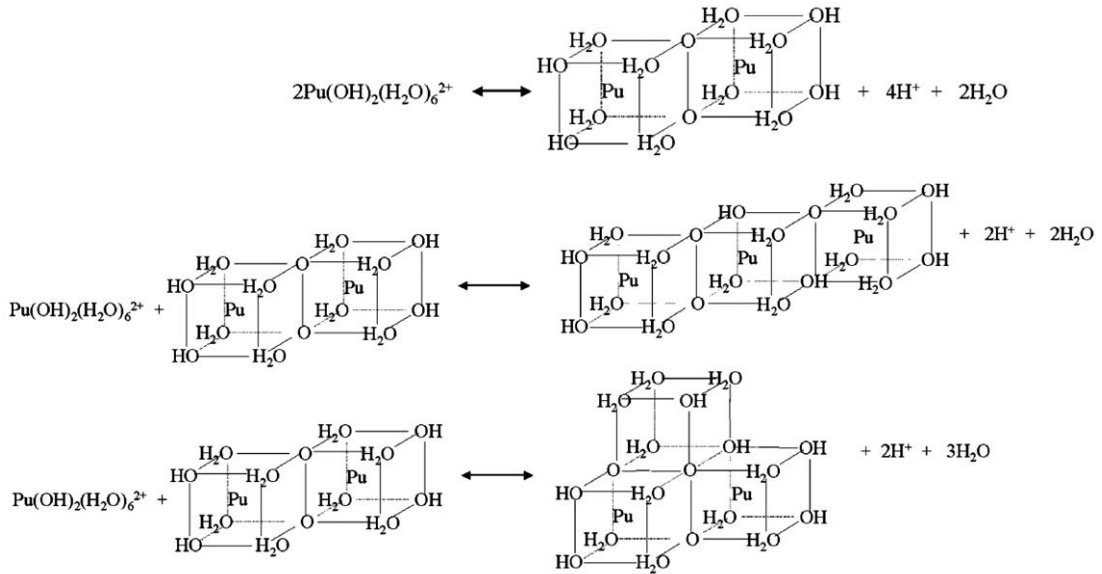


Рисунок 3.5 - Модель образования коллоидных частиц плутония [51].

Схожая модель образования PuO_2 была предложена Фудживара с соавторами [52] (рисунок 3.6).

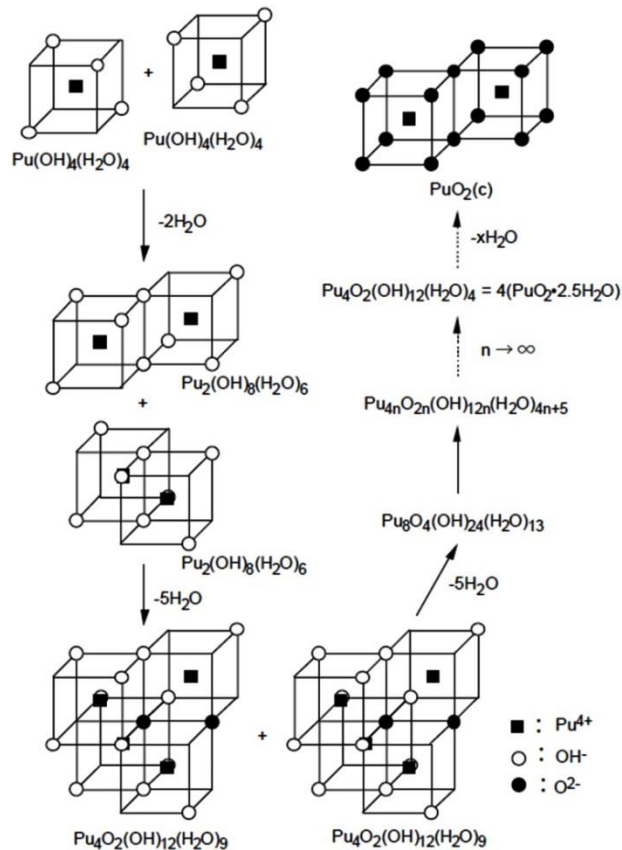


Рисунок 3.6 - Модель образования коллоидных частиц плутония [52].

Вальтер с соавторами [53] попытался использовать время-пролётную масс-спектрометрию с ионизацией в электроспрее для определения полиядерных форм Pu(IV) в растворе, для установления механизма образования коллоидных частиц плутония. Несмотря на более успешное применение этого метода для исследования гидролиза Th(IV) и Zr(IV), где основными формами были обнаружены $\text{Th}_5(\text{OH})_{17}^{3+}$ [54] и $\text{Zr}_4(\text{OH})_8^{8+}$ [55], соответственно, для Pu(IV) точного определения состава полиядерных комплексов, из которых в дальнейшем образуются кластеры и коллоидные частицы, провести не удалось. Авторами было показано большое разнообразие различных полиядерных комплексов. Кроме того, было показано образование димеров, тримеров и тетрамеров, содержащих как Pu(III) так и Pu(V), однако механизма их образования авторы не приводят.

Открытым остается вопрос о составе коллоидных частиц гидратированного диоксида плутония. В работах Содерхолм с соавторами [56-58] были синтезированы кластеры, содержащие плутоний, состава $\text{Li}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{20}[\text{Pu}_{38}\text{O}_{56}\text{Cl}_{54}(\text{H}_2\text{O})_8]$ и $\text{Li}_2[\text{Pu}_{38}\text{O}_{56}\text{Cl}_{42}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Обе эти структуры содержат в своем составе ядро $[\text{Pu}_{38}\text{O}_{56}]^{40+}$, представленное на рисунке 3.7. В этом ядре 38 8-координированных катионов Pu(IV) связанных посредством кислородных связей, в результате чего данное ядро обладает структурной топологией аналогичной объемной PuO_2 . Поверхность ядра декорирована хлорид ионами и молекулами воды. Приведенные выше кластеры отличаются в декорировании поверхности, а именно в количестве хлорид ионов и соответственно общем заряде катиона.

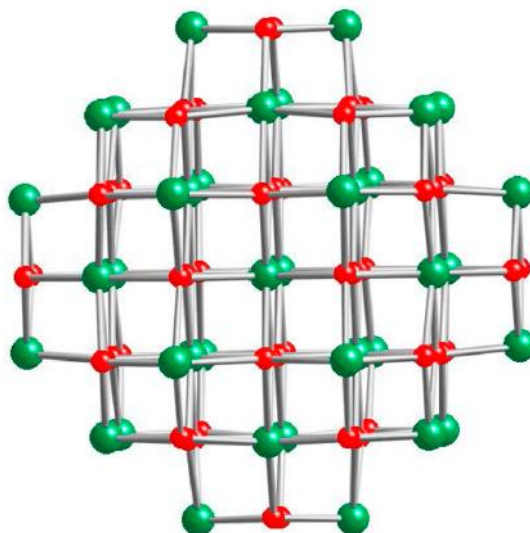


Рисунок 3.7 - Кластер $[\text{Pu}_{38}\text{O}_{56}]^{40+}$, наблюдающийся в структурах $\text{Li}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{20}[\text{Pu}_{38}\text{O}_{56}\text{Cl}_{54}(\text{H}_2\text{O})_8]$ и $\text{Li}_2[\text{Pu}_{38}\text{O}_{56}\text{Cl}_{42}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ [56].

Важным открытием было обнаружение нестехиометричного оксида PuO_{2+x} , где $x \leq 0,27$ [59]. В своей работе Хашке с соавторами показали образование этого оксида в результате взаимодействия PuO_2 с водой по реакции (рисунок 3.8):



По аналогии с UO_{2+x} авторы предположили, что PuO_{2+x} образуется в результате замещения $\text{Pu}(\text{IV})$ на $\text{Pu}(\text{VI})$, а дополнительные атомы кислорода помещаются в кислородные октаэдрические вакансии. Выводы об образовании PuO_{2+x} авторы делают исходя из данных образования H_2 и O_2 при взаимодействии PuO_2 с водяными парами. Однако Владимирова и Куликов [60] показали, что скорость выделения кислорода и водорода при выдержке PuO_2 , содержащего сорбированную воду, при комнатной температуре пропорциональны мощности дозы излучения плутония, то есть оба газа имеют радиолитическую природу. Также было показано, что с ростом концентрации сорбированной воды происходит увеличение скорости образования H_2 и O_2 . Поэтому процессы, происходящие при взаимодействии водяных паров с PuO_2 , сложнее, чем было предложено Хашке с соавторами.

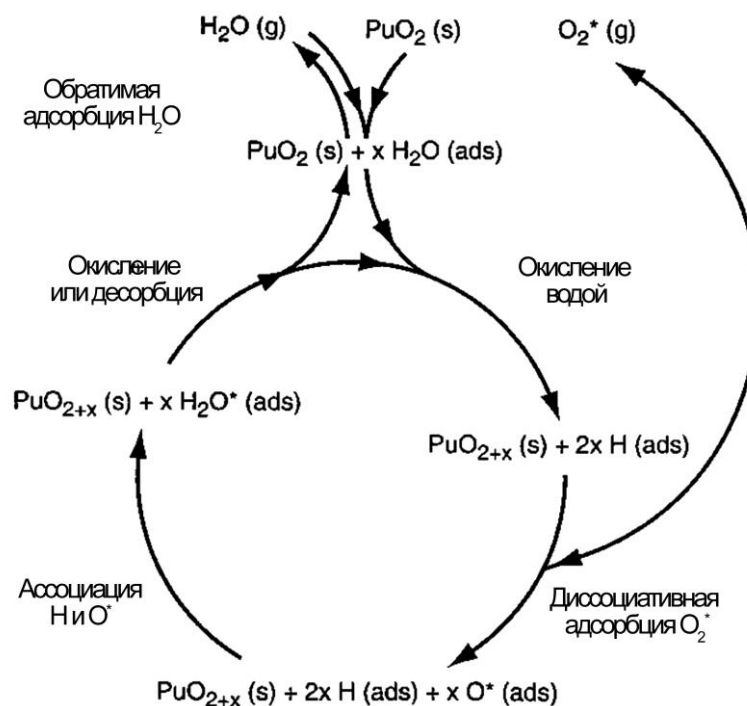


Рисунок 3.8 - Схема взаимодействия PuO_2 с водой, предложенная Хашке с соавторами [59].

Продолжая эти исследования, Конрадсон с соавторами [61], использовали метод XAFS для исследования образцов диоксида плутония различной природы. Авторы пришли к выводу, что в нестехиометричном PuO_{2+x} присутствуют $\text{Pu}(\text{V})$, а не $\text{Pu}(\text{VI})$, как было предположено Хашке. В работе Фарр с соавторами [62] методом РФЭС также было показано, что при

взаимодействии водяных паров с диоксидом плутония происходит образование нестехиометричного оксида PuO_{2+x} , в котором присутствует Pu(V) (около 10%).

Важнейшим этапом исследования коллоидных частиц плутония является определение их поведения в водных растворах: растворимости, устойчивости к окислительно-восстановительным реакциям, агрегации и др.

В работе Абдель-Фатах с соавторами [63] была исследована агрегативная устойчивость коллоидных частиц гидратированного диоксида плутония, которые были синтезированы с использованием золь-гель метода. Азотнокислый раствор Pu(IV) был медленно нейтрализован аммиаком до $\text{pH} \sim 9$, в результате чего образовался зеленый осадок, который был отделен, промыт и нагревался до кипения в течение 8 часов при $\text{pH} 4,26$. Было определено, что $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ полученных таким образом коллоидных частиц гидратированного диоксида плутония составляет 8,6 (рисунок 3.9А). Также было показано, что с увеличением ионной силы, устойчивость суспензии заметно уменьшается (рисунок 3.9Б). На основании экспериментальных данных и теории Дерягина, Ландау, Вервея, Овербека авторами было установлено, что коллоидные частицы гидратированного диоксида устойчивы к агрегации при ионных силах менее 0,08 М и $\text{pH} < 5$.

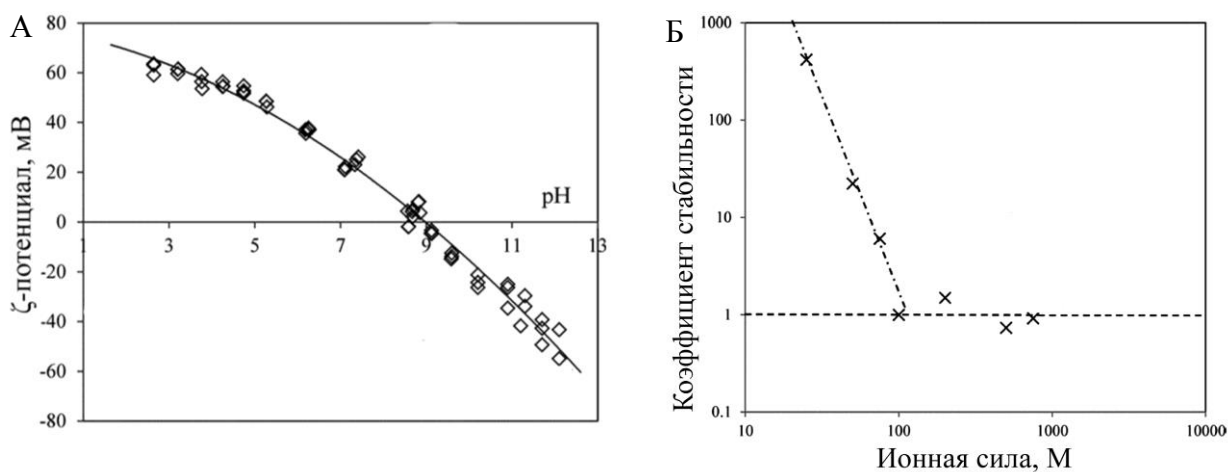


Рисунок 3.9 - (А) – Зависимость ζ -потенциала от pH и (Б) – коэффициент стабильности для истинных коллоидных частиц плутония [63].

Похожее значение $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ было показано в работе Гребенщикова и Давыдова [64]. Авторы исследовали образование истинных коллоидных частиц гидратированного диоксида плутония при его общей концентрации $2 \cdot 10^{-5}$ М при различных значениях pH . Было установлено, что при $\text{pH} > 1,5$ наблюдается образование коллоидных частиц. В области $1,5 < \text{pH} < 4,5$ и при $\text{pH} > 10,5$ образуются частицы размером от 1-3 до 30-40 нм. В области pH от 4,5 до 10,5 размер частиц превышает 30-40 нм. Авторы предполагают, что в данной области pH происходит агрегация частиц. Методом электрофореза, было показано, что при $\text{pH} 7,5-8$

истинные коллоидные частицы гидратированного диоксида плутония имеют положительный заряд, а затем при $\text{pH} \sim 8$ происходит перезарядка и частицы приобретают отрицательный заряд, что позволяет определить $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ равным 8,0-8,5.

В работах Куляко с соавторами [65, 66] было исследовано поведение плутония в различных степенях окисления в водных растворах при $\text{pH} \sim 8$. Авторы показывают стабильность коллоидной формы Pu(IV) в течение длительного времени (более 120 суток). При наличии Pu(VI) в системе, содержащей истинные коллоидные частицы Pu(IV) , авторы предполагают встраивание Pu(VI) в структуру частиц Pu(IV) . Данные выводы основываются на экспериментах по фильтрованию растворов плутония с различным диаметром пор во времени. В случае раствора, содержащего исходно Pu(III) показано быстрое (менее 5 дней) образование Pu(OH)_3 с последующим его окислением до полимерного Pu(IV) . При хранении раствора Pu(V) авторами показан переход плутония в форму коллоидных частиц, при этом время этого перехода зависит от концентрации: с увеличением концентрации скорость образования частиц увеличивается. Авторы предполагают, что изменения физико-химической формы в случае исходного Pu(V) происходит за счет диспропорционирования его на полимерный Pu(IV) и на Pu(VI) , которые затем вместе образуют единую полимерную структуру, мало изменяющуюся со временем.

Важным при определении свойств коллоидных частиц гидратированного диоксида плутония, является определение их растворимости и ее термодинамическое описание. Нек с соавторами подробно исследовали растворимость гидрокси/оксида Pu(IV) при различных окислительно-восстановительных условиях [67-69]. Во всех случаях было показано, что в растворе над твердой фазой присутствует плутоний в различных степенях окисления. Так в восстановительных условиях, в растворе наряду с Pu(IV) присутствует значительная доля Pu(III) . В данном случае авторы указывают на протекание восстановительного растворения, согласно которому идет следующая реакция:

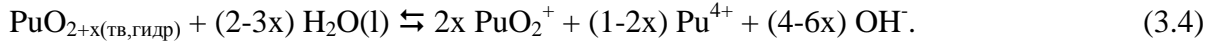


В инертной атмосфере, в которой присутствуют лишь следовые количества кислорода, в растворе присутствуют Pu(III) , Pu(IV) и Pu(V) (рисунок 3.10). В присутствии кислорода в растворе наблюдаются Pu(IV) и Pu(V) . В присутствии кислорода в системе, авторы говорят о различных механизмах растворения гидрокси/оксида Pu(IV) при различных значениях pH . Так при $\text{pH} 1-3$ экспериментальные данные хорошо согласуются с гипотезой окислительного растворения, которое может быть описано следующим уравнением:



При более высоких значениях pH (от 3 до 10) экспериментальные данные по растворимости в инертной атмосфере и на воздухе совпадают, несмотря на разницу в E_h , что не

позволяет описать данные реакцией окислительного растворения. Поэтому авторы предполагают, что растворимость в этом диапазоне может быть объяснена наличием смешанно-валентного диоксида PuO_{2+x} , содержащего как Pu(IV) так и Pu(V) , что определяется следующей реакцией:



Также при $\text{pH} > 4$ авторы указывают на существенное влияние на растворимость гидроксида плутония коллоидных частиц PuO_2 размером 1,5-2,0 нм.

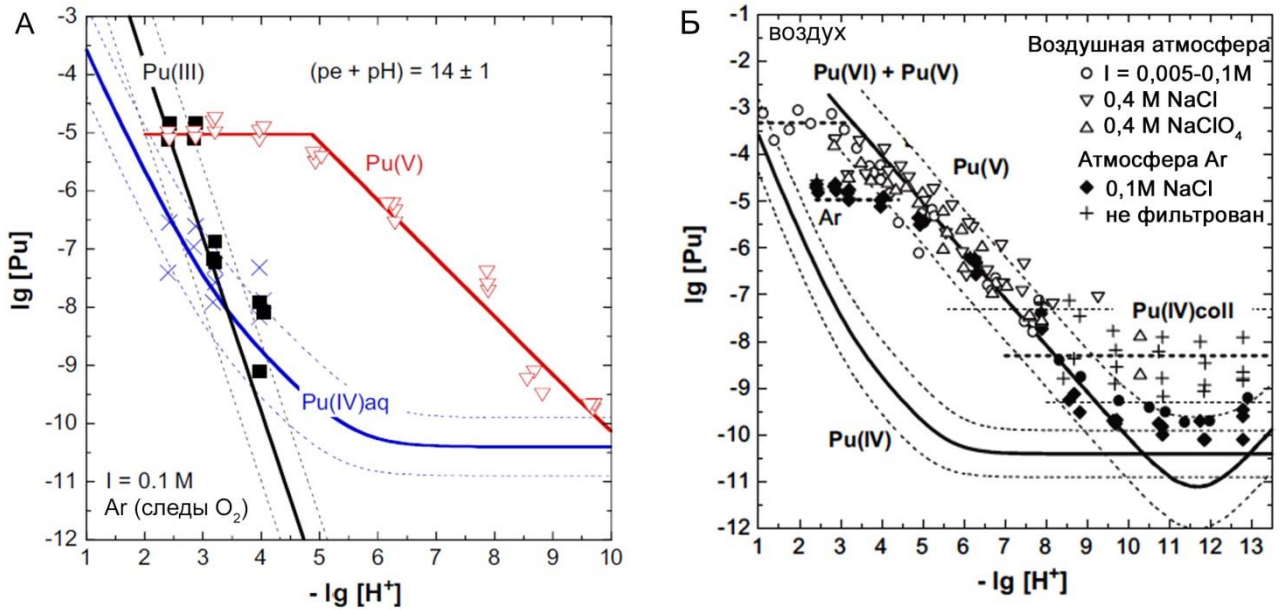


Рисунок 3.10 - Растворимость гидратированного оксида Pu(IV) : (А) – в инертной атмосфере, (Б) – в присутствии кислорода [67].

Важным пробелом в работах Нека с соавторами является отсутствие характеристики твердой фазы, как до, так и после установления подвижного равновесия в процессах растворимости. Авторы получали твердую фазу для своих экспериментов по следующей методике: к раствору Pu(IV) в 1 M HClO_4 медленно добавляли $0,1 \text{ M NaOH}$ до образования зеленого осадка [69]. Авторы называют образующийся осадок аморфным гидратированным PuO_2 , однако обзор работ, приведённый выше, свидетельствует о том, что образующийся осадок, по-видимому, состоит из наночастиц диоксида плутония.

Условная схема растворения гидратированного диоксида Pu(IV) , предложенная Неком с соавторами, представлена на рисунке 3.11.

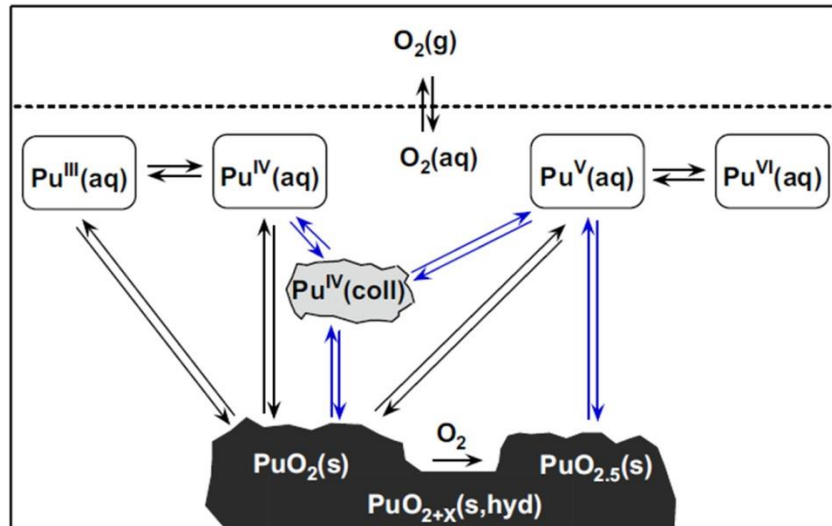


Рисунок 3.11 - Обобщенная схема растворения диоксида плутония в присутствии кислорода [67].

4. Миграция плутония в окружающей среде

Источниками плутония в окружающей среде являются испытания ядерного оружия, аварии на АЭС, а также деятельность радиохимических производств. Существует ряд территорий, значительно загрязненных радионуклидами, в том числе, плутонием. В то же время, накопились большие объёмы РАО, требующих захоронения, что является потенциальным источником поступления плутония в окружающую среду. Однако, как для разработки надежных хранилищ РАО, так и для эффективной реабилитации загрязненных территорий, необходима информация о физико-химических формах плутония, определяющих закономерности его поведения в окружающей среде. По этой причине, территории, загрязненные плутонием, представляют значительный интерес и интенсивно исследуются.

В данной главе дано краткое описание территорий, загрязненных плутонием и приведенные в работах сведения о его физико-химических формах и поведении.

Невадский испытательный полигон – один из крупнейших ядерных полигонов США, на территории которого было произведено 828 подземных, и 100 надземных ядерных взрывов на протяжении с 1956 по 1992 годы. По оценкам около $3,1 \cdot 10^{16}$ Бк плутония находится на полигоне, свыше 95 % этого плутония содержится в остеклованной массе в полостях взрывов [70]. Полигон находится на территории Невадской пустыни. Большинство взрывов было проведено в аллювиальных и риолитных вулканических породах. Подземные воды на полигоне находятся глубоко, более 250 метров ниже поверхности, содержат бикарбонат натрия, обладают низкой минерализацией, низким содержанием органического углерода (0,2 мг/л) и величиной рН около 8. В работе Керстинг с соавторами [71] было обнаружено, что плутоний на данном полигоне мигрировал на расстояние около 1,3 км от источника загрязнения (полости взрыва), что было доказано исследованием его изотопных соотношений. Было показано, что плутоний ассоциирован с коллоидными частицами глин и цеолитов.

В отличие от подземных вод, находящихся в аллювиальных и риолитных вулканических породах, воды в туннеле Райнер Меса, одном из основных регионов ядерных испытаний на Невадском полигоне, характеризуются высоким содержанием органического вещества, в результате антропогенной активности при создании туннеля. Содержание органического вещества в воде составляет 15-19 мг/л. При этом содержание плутония в данных водах находится в диапазоне $2 - 3,3 \cdot 10^{-4}$ Бк/л. Было показано, что в данном регионе менее 10 % плутония было связано с неорганическими коллоидными частицами, состоящими также из цеолитов и глин [72]. Большая же часть плутония находится во фракции, способной проходить через фильтр с диаметром пор 20 нм, в результате чего авторы делают заключение о том, что плутоний присутствует в виде комплексов с органическими веществами.

Завод по производству оружейного плутония в **Рокки Флэтс** был основан 1951 году, в период с 1952 по 1989 годы на заводе было выделено и очищено более 100 тонн плутония. В 1989 году завод был закрыт. За время работы комбината вследствие неправильной утилизации загрязненных материалов, разрывов и протечек труб, пожаров и нарушений условий хранения РАО, значительные территории оказались загрязнены актинидами. Согласно историческим данным [73] на комбинате произошло пять аварий, которые привели к выбросам плутония в окружающую среду, в том числе два крупных пожара в перчаточных боксах.

Для разработки методов реабилитации загрязненных территорий были исследованы образцы почвы, в результате чего было показано неравномерное распределение плутония и присутствие так называемых «горячих» частиц [73]. Было обнаружено, что около 90% плутония и америция, обнаруженных в почве, находятся в верхних 12 см почвы. Частицы почв, содержащие плутоний были исследованы методом XAFS. Было показано, что плутоний преимущественно присутствует в крайне труднорастворимой форме PuO_2 . Поскольку для подобных частиц характерна весьма медленная эрозия, для реабилитации данной территории завода было принято решение удалить верхний слой почв.

Рокки Флэтс находится на полупустынной равнине. На территории присутствуют три типа вод: глубинные подземные воды (глубина 200-300 метров), приповерхностные (глубина около 30 метров) и поверхностные воды. При этом приповерхностные и поверхностные воды связаны между собой и образуют поверхностные водоемы. Анализ поверхностных вод показал, что они характеризуются относительно высокой концентрацией растворенного органического вещества (3,6 – 14 мг/л), значение pH находится в диапазоне 7,5-9,5. Концентрация плутония при этом составляет $7,8 \cdot 10^3$ - $2,2 \cdot 10^3$ Бк/л [70]. Сантчи с соавторами [74, 75] показали, что более 90% плутония в поверхностных водах находится в составе наночастиц органического происхождения (>6 кDa, > 1 нм).

Радиохимический комбинат в Хэнфорде был основан в 1943 году для производства оружейного плутония. В течение 1944-1989 гг. на комбинате в Хэнфорде было получено 54,5 тонны оружейного плутония [49]. Располагается комбинат в полупустыне в районе речных и озерных отложений (песок, гравий и ил) толщиной 30-122 метра [70]. Рядом протекает река Колумбия. Поскольку на территории происходило как наработка плутония в реакторах, так и его радиохимическое выделение, то поступление плутония в окружающую среду происходило в различных формах и по различным сценариям. Отходы, содержащие плутоний, поступали в окружающую среду из емкостей, в которых они хранятся, и могут быть разделены на 2 типа: низкосолевые близкие к нейтральным и высокосолевые, кислотные, содержащие органические лиганды [76]. Во втором случае значительная доля плутония мигрирует вглубь почв, максимальная концентрация плутония достигает глубины 60 м. Фронт миграции компонентов

РАО характеризуется незначительным увеличением рН за счет растворения основных минералов (карбонаты и полевые шпаты) и, вследствие этого, происходит осаждение малорастворимых соединений, содержащих плутоний. Плутоний в этих осадках по данным XAFS может присутствовать как в форме оксида PuO_2 так и в составе фосфатов (рисунок 4.1А), а также фосфатов/силикатов плутония. Источником фосфатов для осаждения плутония могут быть продукты деградации ТБФ (моно- и дибутилфосфат). Также методом МСВИ были обнаружены частицы полевого шпата, содержащие плутоний [70] (рисунок 4.1Б). Элементные карты свидетельствуют об ассоциации Pu с Fe, Al и Si. Авторы отмечают невозможность миграции столь крупной частицы на глубину отбора пробы, поэтому механизм образования таких частиц остается неясным. Физико-химические формы плутония в данном случае также остаются не ясны: является ли плутоний сорбированным на минеральной поверхности, либо он присутствует в форме истинных коллоидных частиц, которые агрегировали на поверхности микрочастиц полевого шпата

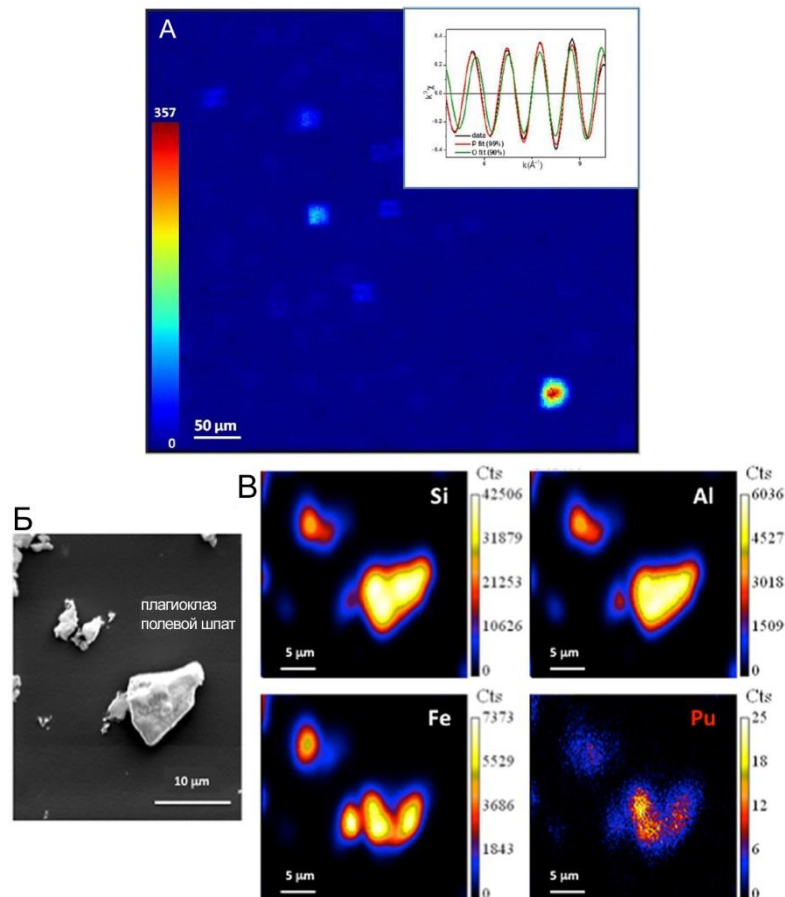


Рисунок 4.1 - Pu-содержащие частицы, обнаруженные в почвах с территории Хэнфордского завода. (А) – Элементные карты Pu, обнаруженного в образце почвы на поверхности. На врезке представлен EXAFS спектр и его моделирование с учетом взаимодействия Pu-O (в предположении образования оксидных частиц) и Pu-P (в предположении образования фосфатов)[76]. (Б) Изображения и (В) РЭМ изображения и МСВИ элементные карты плутония, связанного с полевым шпатом, обнаруженного на глубине ~19,5 метров.[70].

Саванна Ривер является еще одним радиохимическим заводом на территории США. Он был построен в 1950 для производства ядерного оружия, однако сейчас все реакторы на его территории остановлены. В настоящее время на заводе проводят переработку и хранение РАО.

В работе Кси с соавторами [77] было исследовано взаимодействие Pu(IV) и Pu(V) при концентрациях 10^{-14} М с почвами с различным содержанием природных органических веществ с площадки завода Саванна Ривер. Авторами было показано, что большая часть плутония связана с твердой фазой, при этом исходная степень окисления плутония слабо влияет на сорбцию, что объясняется восстановлением Pu(V) до Pu(IV). Было установлено, что в обогащенных органическим веществом почвах происходит увеличение доли плутония, связанного с коллоидным органическим веществом (3 кDa – 450 нм), при этом, когда плутоний исходно находился в степени окисления Pu(IV), то доля фракции, связанной с органическим веществом, была выше, чем в случае исходного Pu(V). Таким образом, авторы предполагают, что Pu(IV) может стать более подвижным в окружающей среде, чем окисленный Pu(V), в результате образования органических коллоидных частиц (рисунок 4.2).

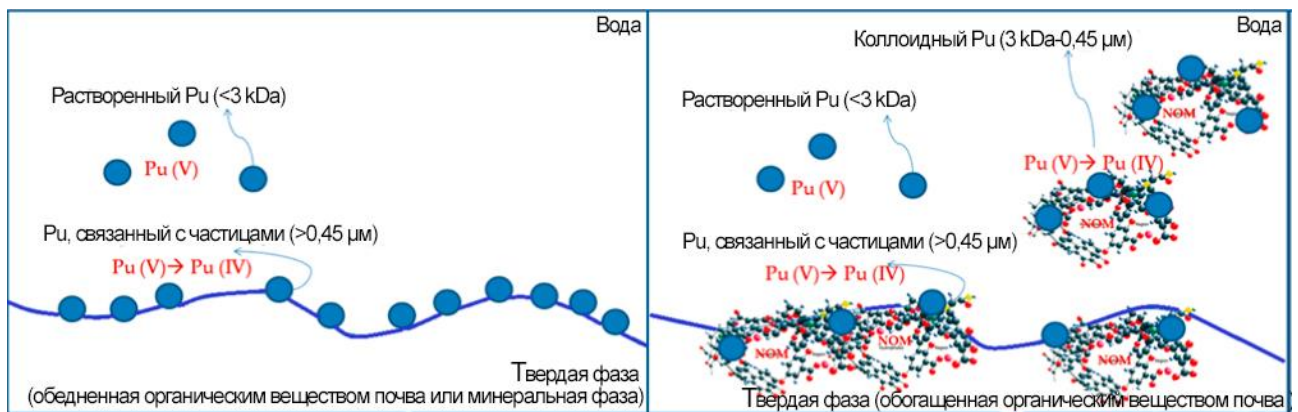


Рисунок 4.2 - Физико-химические формы плутония в присутствии твердой фазы [77].

На территории Великобритании, на побережье Ирландского моря находится ядерный комплекс **Селлафилд**. В разные годы на нем производили оружейный плутоний, изготавливалось и перерабатывалось ядерное топливо, работала АЭС. В течение продолжительного времени и по настоящее время с территории Селлафилда происходило поступление радионуклидов в Ирландское море. В своей работе Нельсон и Ловетт [78] провели определение содержания плутония и его степени окисления в пробах на побережье и в открытой части Ирландского моря. Было показано, что основная часть плутония связана с частицами, превышающими 210 нм, в которых плутоний находится в степени окисления III или IV (авторы не различают Pu(III)/Pu(IV) и Pu(V)/Pu(VI)). Основная часть плутония, которая не была связана с частицами (фракция, прошедшая через фильтры с диаметром пор 210 и 25 нм) представляет из себя «окисленный» плутоний - Pu(V)/Pu(VI).

Одним из крупнейших российских радиохимических комбинатов является **ПО «Маяк»**, основанный в 1947 году для производства оружейного плутония. На сегодняшний день экологическая обстановка на территории ПО «Маяк» достаточно сложная по причине ряда аварий на производствах и сброса РАО в открытые водоёмы, в особенности в озеро Карачай. За время сбросов в озеро Карачай накопилось более 120 млн. Ки РАО. Состав воды озера Карачай определяется высоким солевым фоном (16-145 г/л) и значением pH от 7,9 до 9,3 [79]. Новиковым с соавторами [79] было установлено, что плутоний способен мигрировать на относительно дальние расстояния из озера Карачай с подземными водами. Так на расстоянии около 4 км от источника было обнаружено содержание плутония, равное 0,1 Бк/л. Подземные воды в данном регионе характеризуются окислительными значениями Eh в диапазоне 50-480 мВ и pH в диапазоне 6-8. Было установлено, что в данном случае 70-90 % плутония связано с коллоидными частицами с размерами < 15 нм. С помощью методов ПЭМВР и МСВИ было установлено, что плутоний в основном связан с коллоидными частицами аморфного ферригидрита (рисунок 4.3).

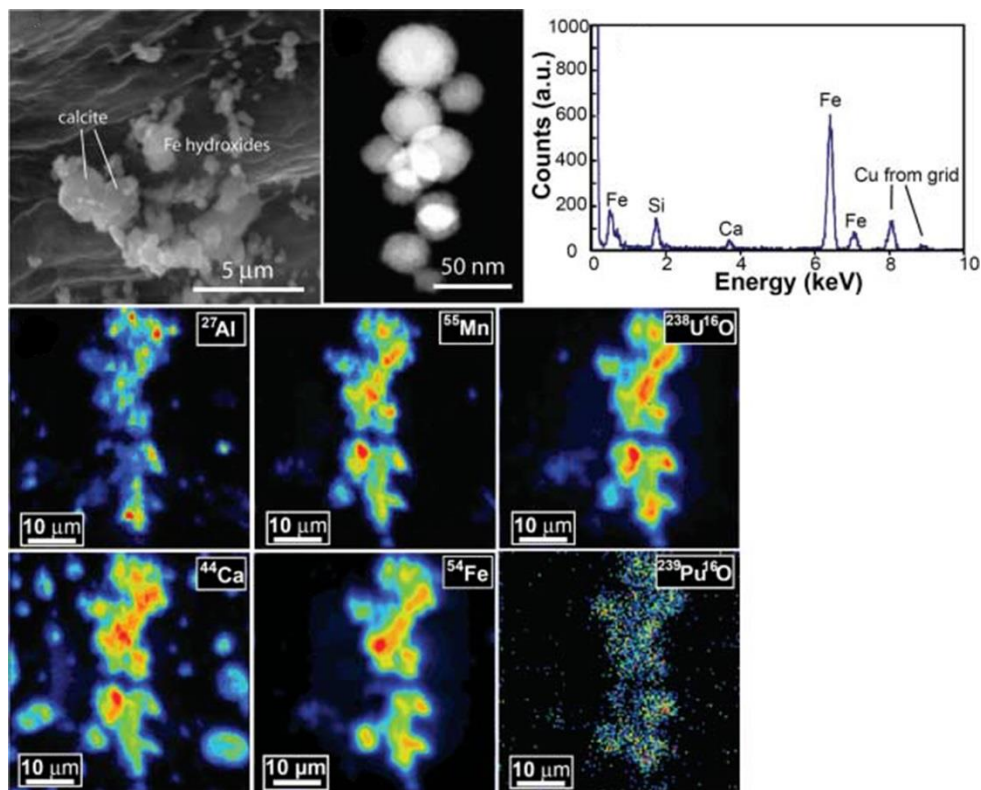


Рисунок 4.3 – Изображения и элементные карты, полученные методами ПЭМВР и МСВИ, плутоний-содержащих коллоидных частиц, отобранных в районе ПО «Маяк» [79].

Скипперуд с соавторами [80] были определены физико-химической формы плутония в **реках Енисей и Обь**. Эти реки имеют ряд потенциальных источников загрязнения радионуклидами: деятельность ПО «Маяк», ОАО «Сибирский химический комбинат» (СХК),

ФГУП «Горно-химический комбинат» (ГХК) и Семипалатинский испытательный полигон. Был проведен отбор проб донных отложений этих рек и проведено последовательное выщелачивание плутония. Было определено, что большая часть плутония находится во фракциях, растворимых в H_2O_2 (мягкий окисляющий реагент) и HNO_3 . Однако авторы показывают наличие плутония в нерастворимом остатке, по-видимому, в составе «горячих» частиц. Было установлено, что, как в случае реки Обь, так и в случае реки Енисей большая часть плутония вымывается с помощью H_2O_2 . Авторы предполагают, что плутоний связан с органическим веществом. В устье обеих рек увеличивается доля трудновыщелачиваемого плутония. Такой эффект авторы объясняют вымыванием плутония из органически-связанной фракции при взаимодействии с морской водой с большей соленостью и рН и последующей сорбцией плутония на аморфных Fe/Mn оксигидроксидах с образованием трудновыщелачиваемых форм.

Семипалатинский испытательный полигон является первым и одним из крупнейших ядерных полигонов СССР. За период с 1949 по 1989 годы на его территории было проведено 456 испытаний ядерного оружия, из них 116 атмосферных (30 поверхностных и 86 воздушных) и 340 подземных. Наполес с соавторами [81] исследовали образцы грунтов, отобранных в различных областях семипалатинского полигона: в непосредственной близости к эпицентру взрывов на «Опытном поле», в окружающих отвалах озера «Балапан» и «Телькем 1» и в центральной точке озера «Телькем 2» (рисунок 4.4А). В результате последовательного выщелачивания (рисунок 4.4Б) было установлено, что в большинстве проб (за исключением пробы, отобранной в области «Телькем 2») плутоний находится в нерастворимом остатке (то есть, не растворяется после кипячения с 8 М HNO_3 при температуре 90°C в течение 2 часов). Распределение плутония по фракциям в различных образцах может быть связано с различной температурой огненного шара, который охватывает породы в момент детонации и после нее, а также с различиями в месте отбора проб. Последнее может быть особенно важно в случае проб «Телькем 1» и «Телькем 2», так как условия взрывов в этих областях были очень схожими. Однако более детальной характеристики проб в данной работе не приводится, что не позволяет определить физико-химические формы плутония в пробах.

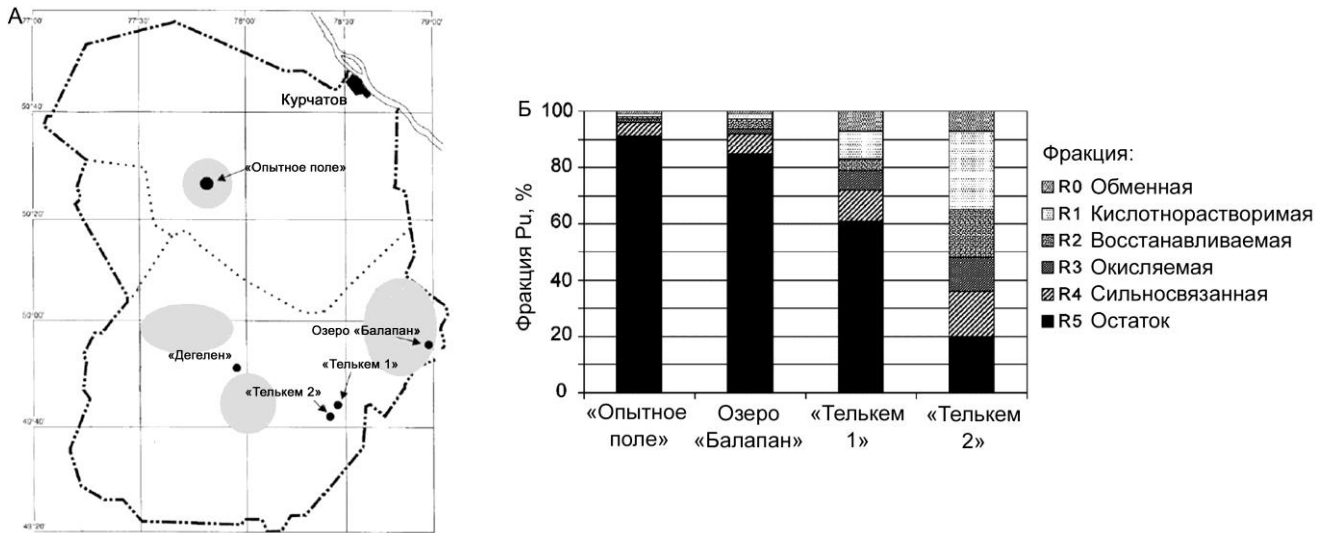


Рисунок 4.4 - (А) – Карта Семипалатинского испытательного полигона с отмеченными на ней точками отбора проб. (Б) – Результаты последовательного выщелачивания плутония из отобранных проб.

Основываясь на обзоре доступных данных по физико-химическим формам плутония в окружающей среде, можно сделать следующие выводы:

- Для плутония возможна миграция на дальние расстояния в составе коллоидных частиц различной природы (как органических, так и минеральных).
- Выделяются три наиболее распространенные формы плутония, присутствующие в различных объектах: плутоний, связанный с неорганической фракцией (окси/гидроксиды Fe и Mn, глины, цеолиты и др.), плутоний, связанный с органическими лигандами, а также в виде PuO_2 .
- Присутствие органического вещества оказывает значительное влияние на поведение плутония. Наблюдается образование комплексов плутония с органическими веществами, что увеличивает его потенциальную подвижность в окружающей среде.
- Незначительная доля плутония, не связанная с частицами различного происхождения и горными породами, находится в окисленной форме ($Pu(V)$ или $Pu(VI)$). При этом плутоний, связанный с частицами даже в окислительных условиях находится в форме $Pu(IV)$.
- Для плутония характерна крайне высокая устойчивость к вымыванию из почв и донных осадков.
- В результате взрывов и пожаров образуются крайне малорастворимые «горячие» частицы, в основном состава PuO_2 .

Однако важно отметить, что до сих пор нет единого представления о влиянии как сценария поступления плутония, так и геохимических особенностей окружающей среды на физико-химические формы и закономерности миграции плутония.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

5. Синтез и диагностика образцов α - Fe_2O_3 и TiO_2

5.1. Синтез и диагностика образцов α - Fe_2O_3

Образец гематита синтезирован по методике, описанной в работе Бурухина [82]. Для этого к 900 мл нагретой до 90-100°C дистиллированной воды добавляли 0,24 мл концентрированной HCl и 9,5 мл 3 М раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.). Затем раствор тщательно перемешивали, помещали в закрытый тефлоновый сосуд и нагревали при 100°C в течение недели. Полученный осадок промывали дистиллированной водой несколько раз и высушивали при 70 °С.

Полученный образец характеризовали методами РФА (Rigaku D/MAX 2500) с использованием $\text{Cu K}_{\alpha\text{cp}}$ ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$) излучения и ПЭМ (JEOL-2100F, ускоряющее напряжение 100 кВ). Свободная удельная поверхность препарата определялась по адсорбции азота при 77 К с обработкой полученных данных с использованием уравнения БЭТ. Измерения проводили на автоматическом сорбтометре ASAP 2010N, Micrometrics (США).

Для определения значения рН раствора, соответствующего $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$, и констант протонирования K_{a1} и депротонирования K_{a2} гидроксильных групп на поверхности гематита, проводили потенциометрическое титрование с использованием растворов NaOH и HClO_4 точно установленной концентрации в растворах с различной ионной силой с помощью рН – метра (Metrohm, 713) и автоматического титратора (Metrohm, Titrino). В качестве первичного стандарта использовался коммерческий раствор NaOH ($0,0997 \pm 0,006 \text{ М}$). Концентрация кислоты определялась с помощью предварительного титрования щелочью. Ионная сила создавалась NaClO_4 (о.с.ч.). В суспензию твердой фазы известной концентрации в растворе NaClO_4 вносили точную аликвоту стандартизованного раствора HClO_4 и титровали щелочью. Эксперимент проводили при постоянной температуре (25 °С) и при непрерывном барботировании суспензии Ar для предотвращения попадания углекислого газа.

Мессбауэровские спектры поглощения получали на экспрессном мессбауэровском спектрометре МС1104Ем производства МНПП «МосТек» (г. Ростов-на-Дону). Источником γ -излучения служил ^{57}Co в матрице металлического родия активностью 20 мКи производства ЗАО «Циклотрон» (г. Обнинск). Химические сдвиги приведены относительно α - Fe . Точность термостатирования образцов составила ± 1 град. Полученные спектры обрабатывали с помощью соответствующего программного обеспечения (Univem MS 4.02b, НИИ физики РГУ, Ростов-на-Дону) методом наименьших квадратов.

5.2. Синтез и диагностика образцов TiO_2

Синтез микросфер диоксида титана проводили путём контролируемого гидролиза *n*-бутилата титана в среде абсолютизированного этилового спирта. Гидролиз *n*-бутилата титана можно описать следующим уравнением реакции:



После завершения реакции, осадок отделяли от маточного раствора путём центрифугирования, затем промывали абсолютизированным спиртом для удаления остатков реагентов. Далее коллоидную взвесь переносили в чашку Петри и сушили при комнатной температуре до постоянной массы. В качестве постсинтетической обработки материала была выбрана гидротермальная обработка, которую проводили в водной среде при температуре 170°C в течение 1 часа.

Образцы TiO_2 до и после гидротермальной обработки были охарактеризованы методом РФА (Rigaku D/MAX 2500) с использованием $\text{Cu K}_{\alpha\text{cp}}$ ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$) излучения. Морфология образца TiO_2 была исследована методами РЭМ (Carl Zeiss Supra 50 VP) и ПЭМ (JEOL JEM-2000FXII и Carl Zeiss Libra 200 and FEI Tecnai G2).

Свободная удельная поверхность препарата определялась по адсорбции азота при 77 К (NOVA 4200e Quantachrome, USA) с использованием уравнения BET и ВЖН. Для определения значения рН раствора, соответствующего $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$, проводили потенциометрическое титрование суспензий TiO_2 с использованием растворов NaOH и HClO_4 точно установленной концентрации и различной ионной силой с помощью автоматического титратора (Mettler Toledo Excellence T50) с комбинированным электродом (DGi111-SC). Ионная сила создавалась NaClO_4 . В суспензию твердой фазы известной концентрации в растворе NaClO_4 вносили точную аликвоту стандартизованного раствора HClO_4 и титровали щелочью. Эксперимент проводили при постоянной температуре (25°C). Все растворы перед титрованием были барботированы азотом для предотвращения попадания углекислого газа в систему.

5.3. Определение фотокаталитической активности образцов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и TiO_2

Для измерения фотокаталитической активности полученных образцов использовалась измерительная установка, собранная на основе коммерчески доступного кварцевого реактора фирмы AceGlass Inc. Установка состоит из кварцевого реактора, в рабочую зону которого помещается суспензия исследуемого образца и краситель (в данном случае метиловый оранжевый). Рабочая зона реактора освещается цилиндрической ртутной лампой высокого давления, электрическая мощность лампы 5,5 Вт. Во время всего измерения происходило охлаждение лампы и, одновременно, термостатирование суспензии до температуры $40 \pm 5^\circ\text{C}$. Во время эксперимента из реактора производится непрерывный отбор проб при помощи перистальтического насоса, поток реакционной смеси проходит через U-образную кювету, в которой измеряется её спектр поглощения. Для измерения спектров поглощения суспензии использовалась ксеноновая лампа HRX-2000, спектрофотометр OceanOptics QE65000, система фирменных световодов OceanOptics и кюветный отсек, позволяющий работать со значениями поглощения от 0,1 до 3. Спектры поглощения снимались каждые 5 секунд с момента начала

эксперимента, каждый сохранённый спектр был получен в результате усреднения более чем десяти измеренных.

Измерения проводились следующим образом: навеску образца массой 2,5-3,5 мг помещали в 8 мл буферного раствора, обрабатывали ультразвуком в течение 3 мин для удаления крупных агрегатов, затем помещали в рабочую зону реактора. Через 20-30 минут, когда суспензия стабилизировалась и её спектр поглощения переставал заметно меняться, добавляли 7 мл раствора метилового оранжевого (100 мг/л). Затем, также через 20-30 минут, после окончания перемешивания суспензии и адсорбции красителя, включали УФ-лампу, после чего проводили измерение кинетики разложения красителя в течение 3-6 часов.

При обработке полученных спектров строилась зависимость интенсивности максимума поглощения метилового оранжевого от времени, при этом учитывался исходный спектр поглощения твёрдой фазы. В работе использовались буферные растворы со значениями pH 1,65, 6,86 и 9,18. Следует отметить, что присутствие буферного раствора оказывает неоднозначное воздействие на измеряемую фотокаталитическую активность. С одной стороны, присутствие сторонних ионов в растворе может способствовать понижению фотокаталитической активности, с другой — в ходе разложения метилового оранжевого может наблюдаться небольшое изменение pH, которое будет способствовать изменению положения и интенсивности пика поглощения метилового оранжевого, находящегося в растворе, что затруднит определение его концентрации. Кроме того, необходимо учитывать влияние значения pH на стабильность суспензии исследуемого образца.

В качестве образца сравнения использовался коммерческий образец анатаза Degussa P 25 (Degussa AG).

6. Проведение сорбционных экспериментов

6.1 Приготовление рабочих растворов, содержащих радионуклиды

В сорбционных экспериментах использовались азотнокислые растворы плутония (^{239}Pu , ^{238}Pu , ^{237}Pu), урана (^{232}U , ^{233}U), нептуния (^{237}Np) и америция (^{241}Am) (НИИАР, г. Димитровград). Изотопный состав исходных растворов определялся методом α -спектрометрии с использованием спектрометрической системы с полупроводниковым ион-имплантированным кремниевым детектором (СНИИП-ПЛЮС, Россия). Измерение радиоактивности проводили методом ЖСС (TriCarb 2700TR, Canberra Packard Ind., США).

^{234}Th был выделен из раствора ^{238}U методом ионного обмена (хроматографическая колонка, заполненная DOWEX 1×8 (Serpa)).

6.2 Приготовление раствора ^{237}Pu

Для получения ^{237}Pu , 50 мг порошка $^{235}\text{U}_3\text{O}_8$ (обогащение 99,999% по ^{235}U), завернутого в молибденовую фольгу было облучено α -частицами с энергией 30 МэВ (циклотрон У-120,

НИИЯФ МГУ) в течение 2 часов. Затем облученная мишень была растворена в концентрированной хлорной кислоте и упарена досуха. Упаренный осадок был растворен в нескольких миллилитрах 8М HNO_3 . Из полученного раствора плутоний отделялся от продуктов деления и урана экстракцией в 0,1 М раствор ТОФО в толуоле, а затем реэкстрагировался в водную фазу 10% раствором аскорбиновой кислоты в 0,1М HCl [83]. Полученный раствор был снова упарен с окислением оставшихся следов органической фазы добавлением концентрированной азотной кислоты. После этого, для окончательной очистки, 2М HNO_3 раствор, содержащий плутоний, был пропущен через хроматографическую колонку с твёрдофазным экстрагентом октил-фенил-*n,n*-диизобутил-карбамоил-фосфиноксид (TRU-resin, Triskem) и промыт 2М HNO_3 . Плутоний элюировали 0.1 М раствором гидрохинона в 4 М HCl , после чего элюат упаривали и окисляли концентрированной HNO_3 . Изотопная чистота полученного ^{237}Pu проверялась с помощью α - и γ -спектрометрии (рисунок 6.1).

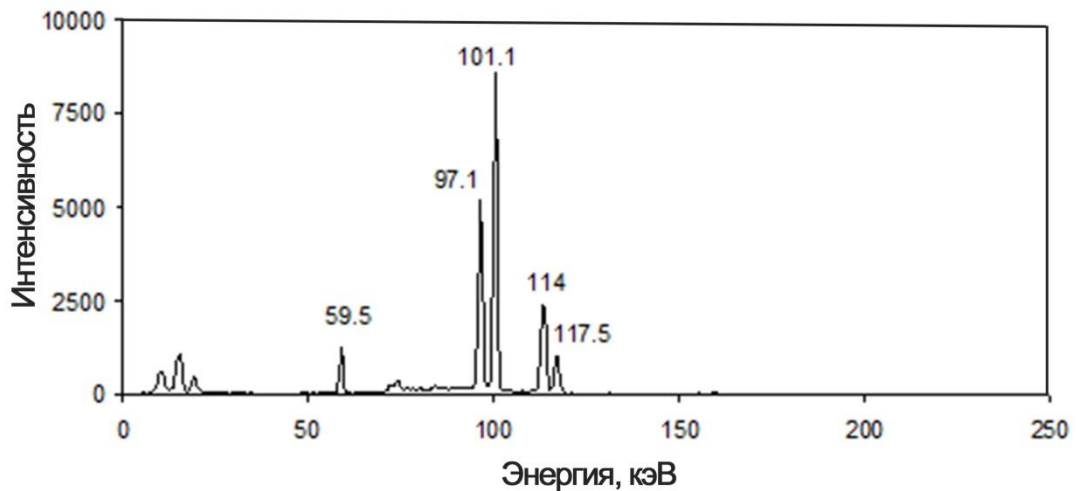


Рисунок 6.1 - γ -спектр полученного ^{237}Pu . Все отмеченные в спектре линии (в кэВ) соответствуют ^{237}Pu .

6.3 Приготовление растворов Pu(VI)

Растворы Pu(VI) готовили по методике, описанной ранее [83]. Для этого исходный раствор плутония окисляли до Pu(VI) кипячением с HClO_4 в течение нескольких часов. Полноту окисления контролировали спектрофотометрически (по полосе поглощения 830 нм [84], рисунок 6-2).

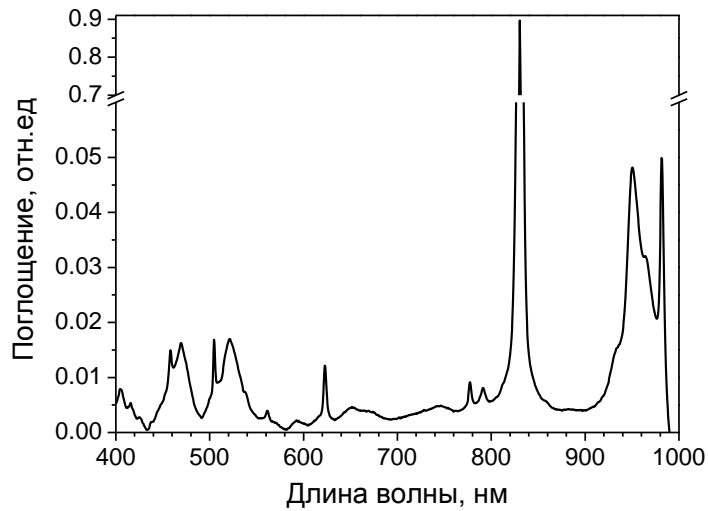


Рисунок 6.2 - Спектр поглощения раствора Pu(VI) в 1M NaClO₄, [Pu] = 1,3 · 10⁻³ М.

6.4. Приготовление растворов Pu(V)

Для приготовления Pu(V), раствор Pu(VI) разбавляли деионизованной водой до 20 мл, нейтрализовали добавлением NaOH до pH ~4, добавляли 2-3 капли 30%-го раствора H₂O₂ и оставляли на 1ч. Полноту восстановления контролировали спектрофотометрически по уменьшению полосы поглощения при 860 нм и методом жидкостной экстракции с использованием 0,05 М раствора Д2ЭГФК (“MERCCK-Schuchardt”, Германия) в толуоле [84]. В сорбционных экспериментах использовали свежеприготовленные растворы Pu(V).

6.5 Приготовление раствора Pu(IV)

Для получения раствора Pu(IV) к азотнокислому раствору плутония добавляли небольшое количество NaNO₂ (х.ч.) [85]. Полноту восстановления контролировали методом жидкостной экстракции 0,5 М раствором ТТА (“Lancaster”, Англия) в толуоле [84]. Рабочие растворы Pu(IV) хранили в виде разбавленного азотнокислого раствора для предотвращения образования истинных коллоидных частиц.

6.6 Определение степени окисления плутония

Для определения степени окисления плутония в растворе при его концентрациях менее ~10⁻⁵ М использовали метод жидкостной экстракции [86]. В данной работе экстракцию проводили по методике, описанной Моргенштерном [21], схема которой приведена на рисунке 6.3.

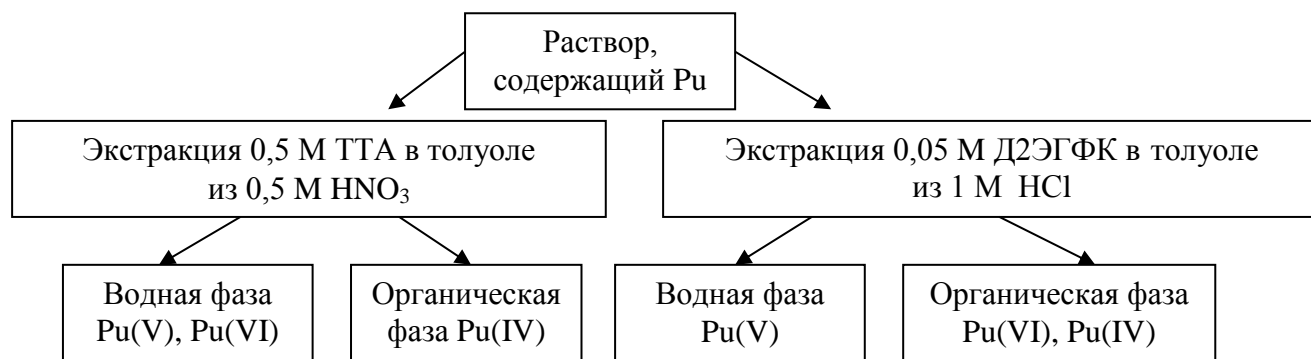


Рисунок 6.3 - Схема жидкостной экстракции для разделения степеней окисления плутония.

Для определения степени окисления плутония, сорбированного на поверхности твёрдой фазы, проводили его выщелачивание, для чего к образцам добавляли HClO_4 до pH 1,3 и тщательно перемешивали в течение 15 мин. После этого проводили жидкостную экстракцию из раствора по аналогичной схеме. При этом распределение степеней окисления плутония на поверхности сорбента определялось согласно уравнению:

$$[\text{Pu}]_{\text{всего}} = [\text{Pu(IV)}]_{\text{невывелаченный}} + [\text{Pu(VI)}]_{\text{в растворе}} + [\text{Pu(V)}]_{\text{в растворе}} + [\text{Pu(IV)}]_{\text{в растворе}}$$

6.7 Методика проведения сорбционных экспериментов

Сорбционные эксперименты проводились при комнатной температуре. В качестве фонового электролита использовался 0,1 М NaClO_4 (о.с.ч.). Сорбционные эксперименты проводились в пластиковых флаконах объемом 20 и 50 мл. Параллельно был проведён эксперимент в отсутствие твёрдой фазы для исследования устойчивости степеней окисления плутония в условиях эксперимента, а также для определения сорбции актинидов на стенках флаконов. Было установлено отсутствие значимой сорбции актинидов на используемых пластиковых флаконах (полиэтилен высокого давления). Измерение pH проводилось комбинированным стеклянным электродом InLab Expert Pro (Mettler Toledo) с использованием иономера (SevenEasy pH S20-K (Mettler Toledo)).

Измерение окислительно-восстановительного потенциала (E) проводилось с использованием платинового индикаторного электрода и хлор-серебряного электрода сравнения. При этом измеренные значения пересчитывались в значения окислительно-восстановительного потенциала относительно стандартного водородного электрода (Eh) по следующей формуле: $E_h = E + 208 \text{ мВ}$. Стандартизация электрода производилась путём измерения раствора Зобеля [87].

Гематит и анатаз в сорбционных экспериментах использовали в виде суспензий, для приготовления которых к раствору электролита заданной ионной силы добавляли навеску твёрдого препарата и оставляли при непрерывном перемешивании на шейкере на 10 часов.

Далее к суспензии твёрдой фазы добавляли аликвоту раствора, содержащего исследуемый радионуклид, и устанавливали необходимое значение pH с помощью разбавленных растворов NaOH и HClO₄.

Через определенные промежутки времени раствор отделяли от твердой фазы высокоскоростным центрифугированием при 40000 g в течение 20 минут (Allegra 64R, Beckman coulter) и определяли радиоактивность радионуклидов в растворе методами ЖС-спектрометрии (в случае ²³⁹Pu, ²³⁸Pu, ²³²U, ²³³U, ²³⁷Np, ²⁴¹Am, ²³⁴Th) и γ-спектрометрии (в случае ²³⁷Pu).

6.8. Методика проведения экспериментов по выщелачиванию актинидов после сорбции

Для исследования кинетики выщелачивания актинидов после их сорбции на поверхности гематита, к суспензиям была добавлена аликвота HClO₄ до pH ~1,3. Через определенные промежутки времени, аналогично описанным выше экспериментам по сорбции, раствор отделяли от твердой фазы и определяли концентрацию радионуклидов.

6.9. Спектроскопия рентгеновского поглощения

Спектры EXAFS и XANES образцов гематита и анатаза с сорбированным на них плутонием при различных значениях pH получали на L_{III}-крае поглощения плутония (E= 18 кэВ). Измерения проводили на станции Структурного материаловедения в «Курчатовском центре синхротронного излучения». Параметры работы накопительного кольца «Сибирь-2»: энергия электронов 2,5 ГэВ, ток кольца 50-80мА. Измерения проводили при комнатной температуре с использованием двухкристального монохроматора типа «бабочка» Si(220). Спектры были получены в режиме флуоресценции. В качестве стандарта, для калибровки по энергии, использовали металлический Zr.

Моделирование полученных EXAFS спектров проводилось с использованием программного обеспечения IFEFFIT.

6.10. Диагностика образцов методом ПЭМВР

Для установления изменений в морфологии образцов в результате сорбции была использована ПЭМВР (JEOL-2100F, ускоряющее напряжение 200 кВ). Образцы были исследованы в режиме ПЭМВР и СПЭМ. Также были получены данные об элементном составе с помощью ЭДС (детектор JED 2300). Препараты для ПЭМВР готовили выкапыванием суспензии на медные сетки с проводящим углеродным покрытием.

6.11. Математическое моделирование сорбции радионуклидов

Для моделирования сорбционных реакций, протекающих на поверхности коллоидных частиц гематита и расчета констант равновесия этих реакций, проводили математическое моделирование с использованием компьютерной программы FITEQL 4,0, которая базируется на минимизации разницы между рассчитанными значениями мульти-компонентного равновесия и

экспериментальными значениями [88]. Для получения распределения физико-химических форм актинидов в растворе и построения диаграмм Пурбе использовали программы HYDRA[89] и MEDUSA [90]. Для построения распределения физико-химических форм на поверхности твёрдой фазы использовали программу ChemEQL [91].

7. Синтез и исследование истинных коллоидных частиц плутония

Для синтеза истинных коллоидных частиц плутония был использован раствор Pu(IV) с заданной концентрацией, приготовленный в предварительно профильтрованной через фильтр с диаметром пор 200 нм 1М HClO₄. К полученному раствору добавлялась аликвота 7,8 М NaOH, который был также приготовленном в отфильтрованной воде. Конечное значение pH контролировалось с помощью pH-метра. Образование коллоидных частиц контролировалось спектрофотометрически, по изменению в спектре (рисунок 7.1). Для промывки, полученные частицы отделялись центрифугированием в течение 30 минут при 40000 г.

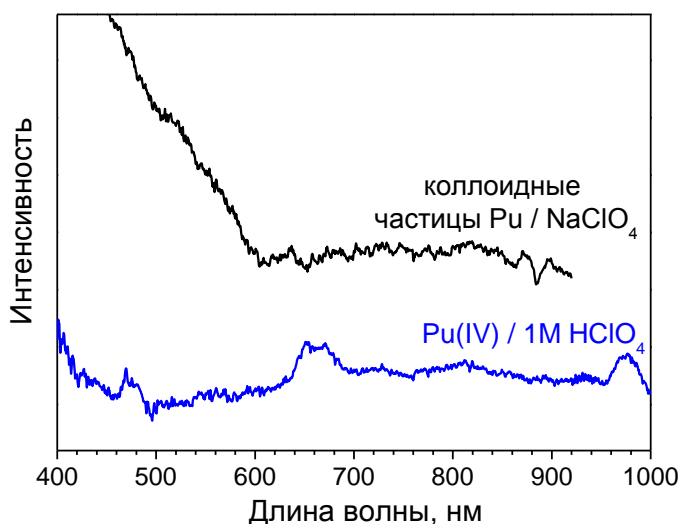


Рисунок 7.1 - Спектры поглощения исходного раствора Pu(IV) и полученных из него методом гидролиза коллоидных частиц.

Спектры EXAFS и XANES для образца истинных коллоидных частиц получали аналогично плутонию, сорбированном на анатазе и гематите.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

8. Характеризация минералов

8.1 Характеристика синтезированного образца гематита

Для синтеза коллоидных частиц гематита использовали метод принудительного гидролиза, который используется для синтеза моодисперсных коллоидных частиц оксидов переходных металлов. Ранее было показано, что химический состав исходной соли влияет на размер образующихся частиц гематита [92, 93]. Так, в работе Кандори и Ишикавы [93], были синтезированы частицы гематита при варьировании соотношения анионов хлорид/нитрат в растворе, что позволило получить частицы со средним размером от 35 до 500 нм.

В данной работе гематит был синтезирован гидролизом $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, что позволяет получить частицы диаметром менее 50 нм.

Методом РФА было определено, что полученный образец гематита не содержит примесей других фаз (рисунок 8.1). С использованием полученной рентгенограммы были определены параметры решетки, хорошо согласующиеся с литературными данными ($a = 5,031(1) \text{ \AA}$, $c = 13,78(1) \text{ \AA}$). С использованием ПЭМ определено, что частицы имеют близкую к ромбической форму (рисунок 8.2). Средний размер частиц составляет 30 нм.

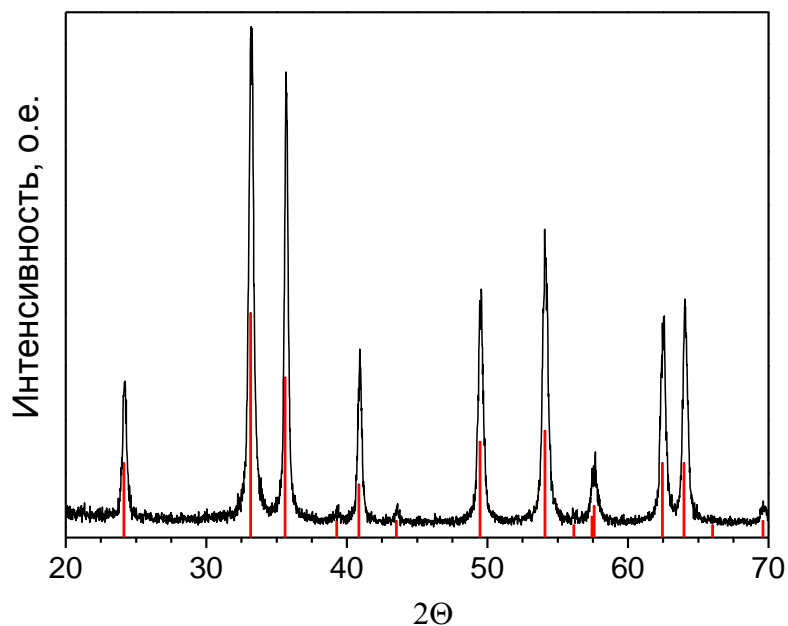


Рисунок 8.1 – Дифрактограмма синтезированного образца гематита.

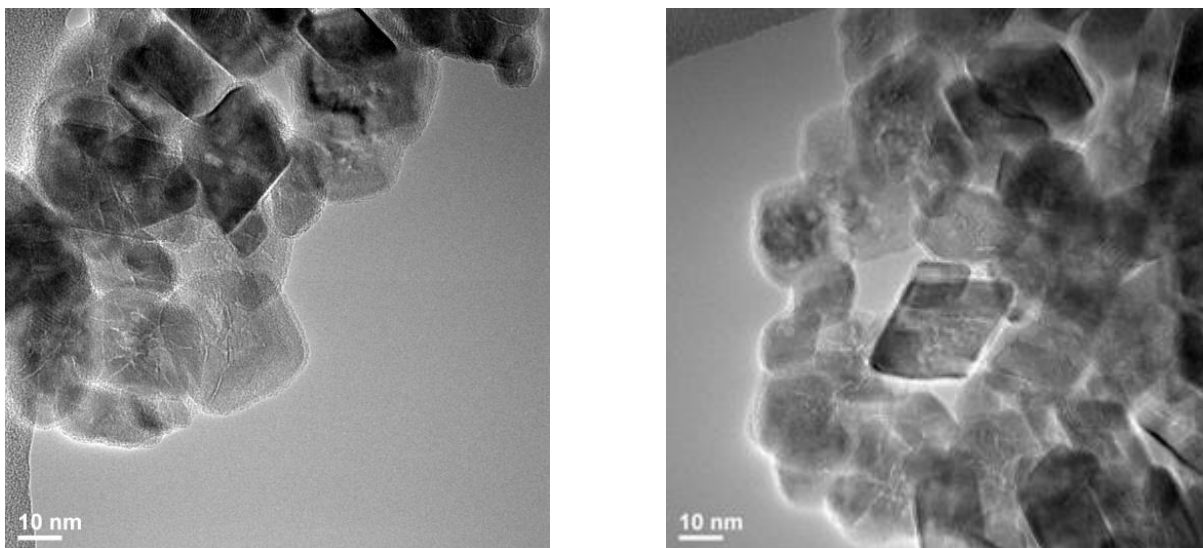


Рисунок 8.2 – Изображения гематита, полученные методом ПЭМ.

Фазовый состав синтезированного в работе гематита дополнительно определялся методом мессбауэровской спектроскопии. Мессбауэровский спектр исследуемого образца при температурах 298 К и 78 К представлен на рисунке 8.3. Полученные спектры хорошо описываются суперпозицией двух секстетов (таблица 8.1) с близкими значениями таких мессбауэровских параметров, как изомерный сдвиг и квадрупольное расщепление, и различающихся только величиной магнитного расщепления и шириной линий. Значения химического и квадрупольного сдвига обоих секстетов соответствуют литературным данным для гематита [33, 93]. Величина магнитного расщепления для полученного в работе образца чуть ниже приведенных в литературе данных, что связано с наноразмерным состоянием вещества и, как следствие, недостаточным числом атомов железа для насыщения магнитного поля на атомах железа до величины, характерной для вещества в объёме. Кроме того, секстет с меньшим значением магнитного расщепления имеет резонансные линии большей ширины, и соответствует атомам на поверхности гематита, доля которых для наноразмерных частиц соизмерима с долей атомов железа в объёме частиц. Аналогичные данные описаны ранее в литературе для наночастиц гематита, также изученных методом мессбауэровской спектроскопии [94]. Авторы полагают, что различие в параметрах двух секстетов связано с различием в окружении атомов железа на поверхности частиц и атомов железа, находящихся в объёме гематита. Эта гипотеза получила подтверждение в работе Лемайна с соавторами [95], в которой проводилось исследование изменения параметров мессбауэровских спектров гематита в зависимости от размера частиц. В работе показано, что с увеличением доли наночастиц в образце, а, следовательно, и увеличением доли атомов железа на поверхности, увеличивается площадь второго секстета, характеризующегося меньшими значениями магнитного поля.

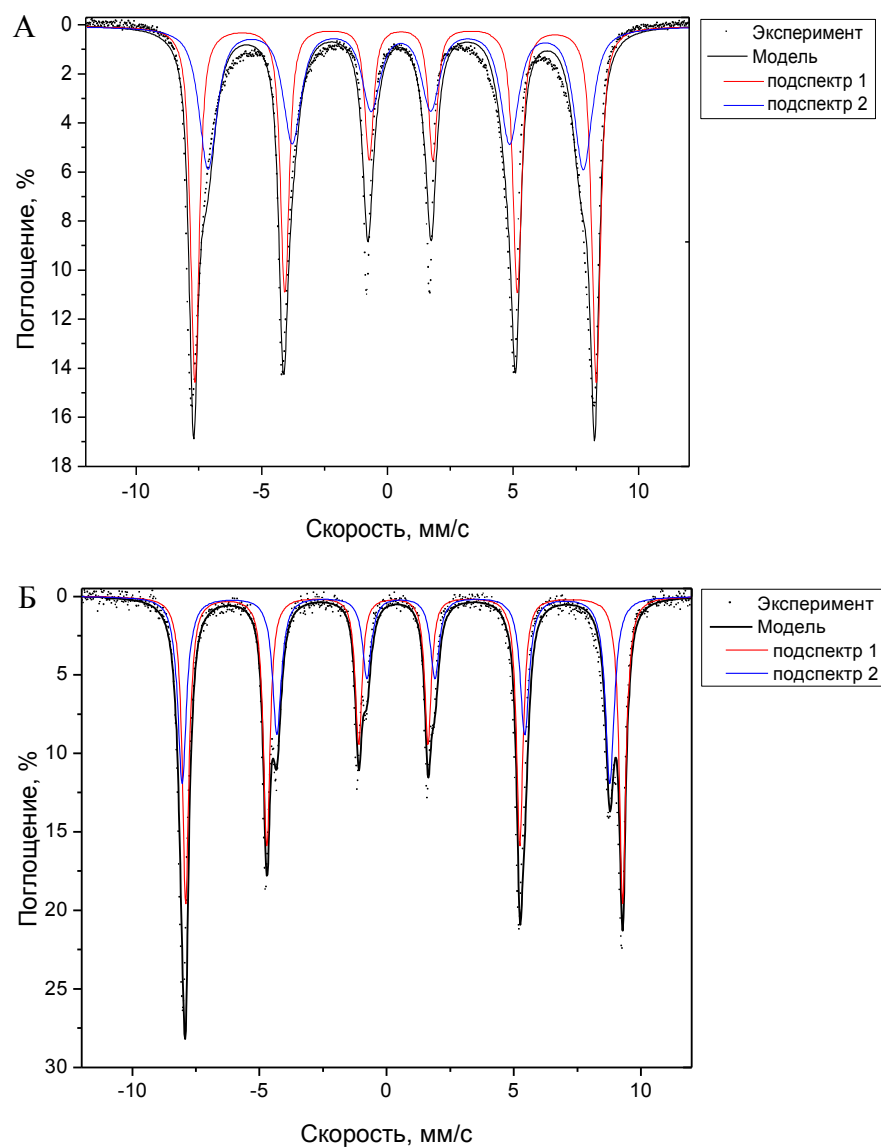


Рисунок 8.3 – Мессбауэровские спектры синтезированного образца гематита, полученные при (А) $T = 298$ К и (Б) $T = 78$ К.

Из данных мессбауэровской спектроскопии, полученных при 78 К, следует, что переход Морина (при температуре 263 К), связанный с переориентацией магнитных моментов железа относительно оси симметрии кристаллической решетки, осуществляется только для части атомов (таблица 8.1, подспектр 1, $T = 78$ К). Другая часть атомов железа сохраняет отрицательное значение величины квадрупольного расщепления (таблица 8.1, подспектр 2, $T = 78$ К), соответствующее исходному высокотемпературному направлению магнитных моментов атомов железа. Очевидно, что первый подспектр соответствует атомам железа в объеме частиц гематита, а второй – поверхностным атомам (или атомам в частицах очень малого размера).

Наличие в исследуемом образце возможных примесей других оксидов, таких как магнетит (Fe_3O_4) и маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), по данным мессбауэровской спектроскопии, полученным при комнатной температуре и температуре жидкого азота, не обнаружено.

Таблица 8.1 Параметры мессбауэровских спектров образца гематита

Температура	Подспектр	Изомерный	Квадрупольное	Магнитное	Ширина резонансной линии - Γ , мм/с	Площадь подспектра, %
		сдвиг - δ , мм/с	расщепление - Δ , мм/с	поле - H , кЭ		
298 К	1	0,37	-0,22	495,0	0,42	53
	2	0,37	-0,21	463,5	0,86	47
78 К	1	0,48	0,43	533,8	0,31	57
	2	0,47	-0,19	522,6	0,42	43

Таким образом, на основе данных мессбауэровской спектроскопии показано, что исследуемый образец представляет собой наноразмерный гематит - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, свободный от примесей других оксидов железа.

Свободная удельная поверхность образца, определенная по данным по адсорбции азота при 77 К и обработкой с использованием уравнения БЭТ, составила $35 \text{ м}^2/\text{г}$.

Результаты потенциометрического титрования синтезированного образца гематита при различных ионных силах представлены на рисунке 8.4. Определено, что значение $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ составляет $8,0 \pm 0,1$. Для каждой зависимости с помощью программы FITEQL был выполнен расчёт констант протонирования и депротонирования, согласно реакциям:

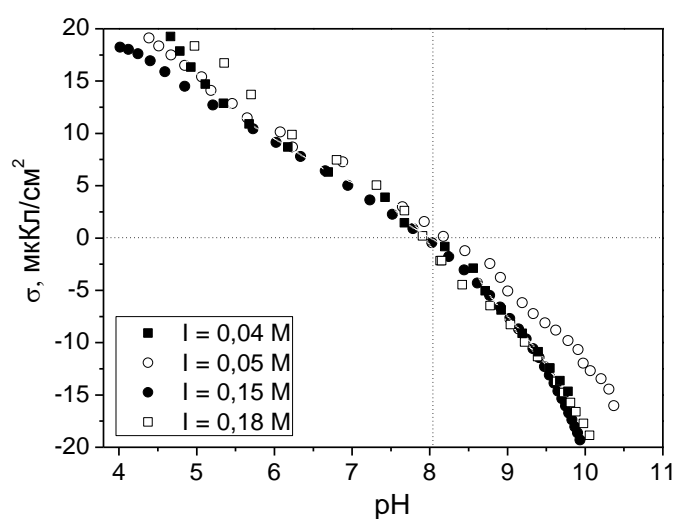


Рисунок 8.4 – Потенциометрическое титрование коллоидных суспензий гематита при различных ионных силах. Электролит – NaClO_4 .

Для определения стандартного значения константы протонирования и депротонирования был использован закон Дебая-Хюккеля (таблица 8.2).

Таблица 8.2 - Величины констант протонирования и депротонирования гидроксильных групп на поверхности гематита, полученные в результате потенциометрического титрования

Ионная сила, М	$\lg K_{a1}$	$\lg K_{a1}^{\circ}$	$\lg K_{a2}$	$\lg K_{a2}^{\circ}$
0,04	7,53	7,58	-8,82	-8,87
0,05	7,41	7,48	-8,89	-8,95
0,15	7,04	7,15	-8,60	-8,71
0,18	7,36	7,48	-8,47	-8,59
Среднее		$7,42 \pm 0,16$		$-8,78 \pm 0,17$

На основе полученных констант протонирования и депротонирования была построена диаграмма распределения форм на поверхности гематита (рисунок 8.5).

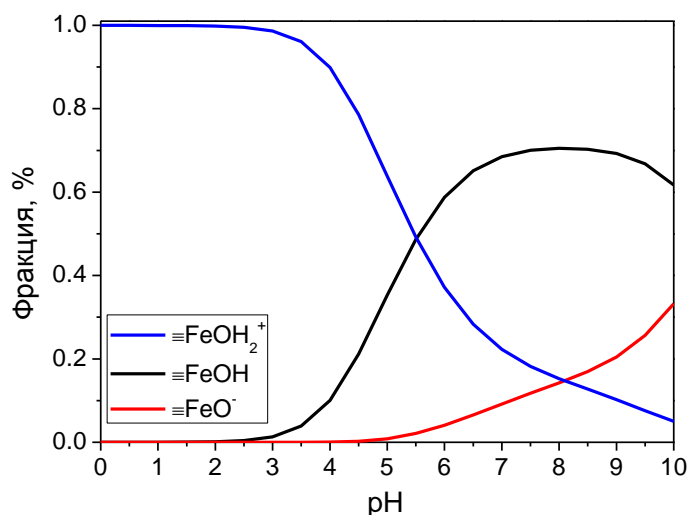


Рисунок 8.5 – Распределение протонированных и депротонированных форм на поверхности гематита в зависимости от pH ($I = 0,1 \text{ M NaClO}_4$).

8.2 Характеристика синтезированного образца TiO_2

Для получения кристаллического образца диоксида титана исходный аморфный образец был подвергнут постсинтетической гидротермальной обработке в водной среде при температуре 170°C в течение 1 часа.

Методом РФА (рисунок 8.6) было установлено, что гидротермальная обработка приводит к изменению кристалличности образца: исходный аморфный диоксид титана переходит в кристаллический (90% анатаз, 10% брукит).

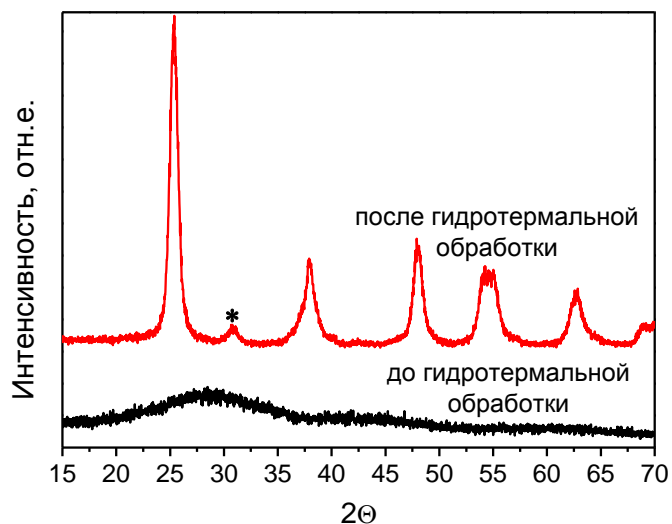


Рисунок 8.6 – РФА микросфер диоксида титана до и после гидротермальной обработки. Пик, отмеченный звездочкой, соответствует структуре брукита, все остальные соответствуют структуре анатаза.

По данным ПЭМ и РЭМ (рисунок 8.7), полученный образец представляет из себя микросферы диаметром около 1 мкм с развитой поверхностью.

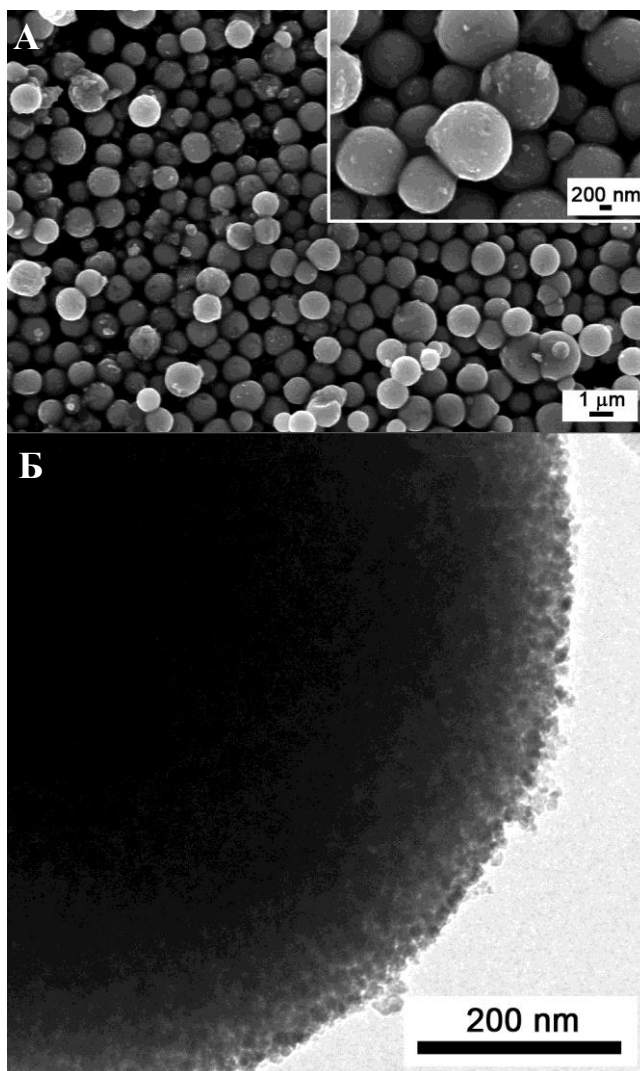


Рисунок 8.7 – Изображения образа TiO_2 , полученные методами (А) – РЭМ и (Б) ПЭМ.

Свободная удельная поверхность образца, определенная по адсорбции азота при 77 К, составила $120 \text{ м}^2/\text{г}$. Анализ ВЖН показал, что образец является мезопористым, средний диаметр пор составляет 9 нм.

Методом потенциометрического титрования было определено значение $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ для образца (рисунок 8.8), которое составило $7,50 \pm 0,10$. Данное значение несколько выше описанных в литературе, что может быть связано с эффектом кривизны поверхности, играющей значительную роль в случае наночастиц [96-98]. Так, для образцов маггемита со средним размером частиц $12,0 \pm 3,0$, $7,5 \pm 2,0$ и $3,5 \pm 0,5$ нм значения $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ равны 6,3, 7,0 и 8,4, соответственно [96].

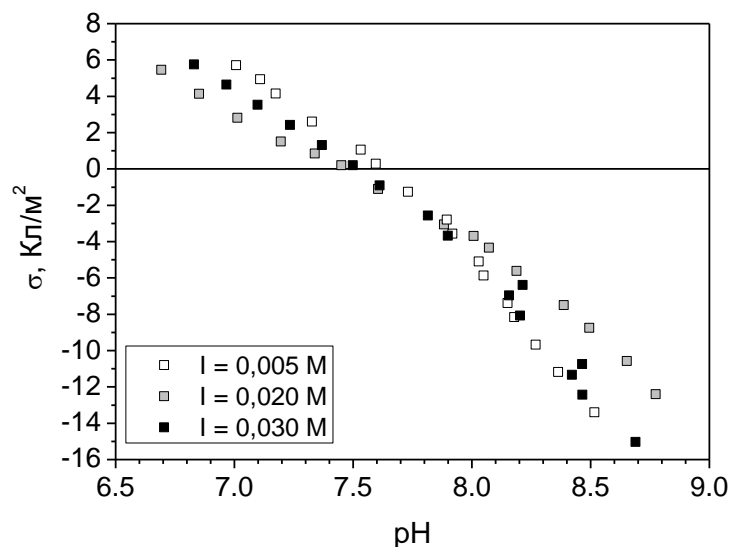
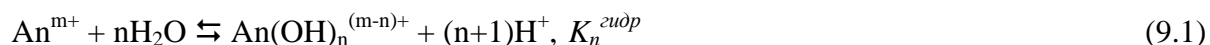


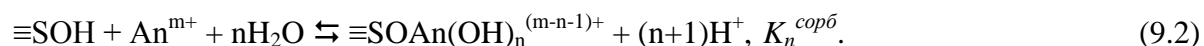
Рисунок 8.8 – Результат потенциометрического титрования TiO_2 при различных ионных силах. Электролит – NaClO_4 .

9. Сорбция ионов актинидов на гематите и анатазе

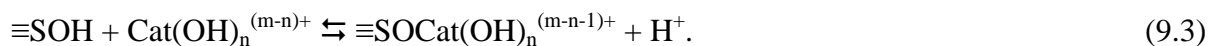
Для обобщения данных по сорбции ионов на поверхности минералов возможно использовать линейное соотношение свободных энергий (ЛССЭ). Ранее такие соотношения уже были получены для сорбции катионов на поверхности иллита [99], монтмориллонита [100], α - Al_2O_3 [101], α - FeOOH [102], и SiO_2 [103]. Наличие корреляции возможно только для реакций, проходящих по одинаковому механизму. В основе корреляции лежит аналогия реакций гидролиза катиона:



и реакции взаимодействия катиона с гидроксильными группами на поверхности минерала ($\equiv\text{SOH}$):



Для описания реакции хемосорбции в данной работе использовалось следующее уравнение:



Подобные ЛССЭ во-первых, показывают надежность полученных констант и во-вторых, позволяют рассчитать константы, которые не были получены экспериментальным путем либо получение которых затруднено.

9.1 Закономерности сорбции актинидов на гематите

Для определения ЛССЭ при сорбции катионов на поверхности гематита были получены зависимости сорбции актинидов: Am(III), Th(IV), Np(V), U(VI) от pH (рисунок 9.1). Все полученные зависимости имеют S-образный вид, характерный для сорбции катионов [2], однако они различаются положением по оси абсцисс. Это определяется плотностью заряда катиона. В работе Чоппина предложена следующая последовательность возрастания заряда в зависимости от степени окисления актинидов: $\text{An(V)} < \text{An(III)} \sim \text{An(VI)} < \text{An(IV)}$ с зарядами +2,2, +3, +3,3 и +4 соответственно [104]. Эти данные хорошо объясняют экспериментальные результаты по сорбции. На рисунке 9.2 представлена зависимость pH_{50} (значение pH, соответствующее 50% сорбции) от заряда на центральном атоме катиона. Видно, что наблюдается линейная корреляция между зарядом и положением зависимости сорбции от pH.

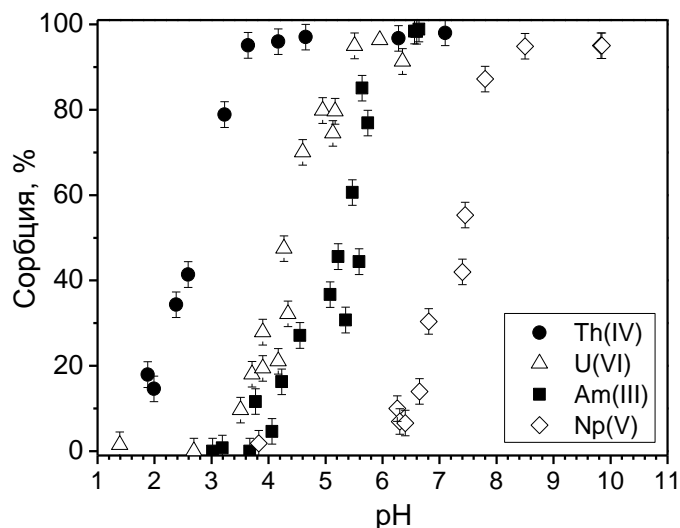


Рисунок 9.1 – Сорбция Am(III), Th(IV), Np(V) и Th(IV) на поверхности гематита ($[\text{Th(IV)}] = 3,9 \cdot 10^{-10} \text{ M}$, $[\text{U(VI)}] = 7,9 \cdot 10^{-8} \text{ M}$, $[\text{Am(III)}] = 1,9 \cdot 10^{-10} \text{ M}$, $[\text{Np(V)}] = 7,7 \cdot 10^{-7} \text{ M}$).

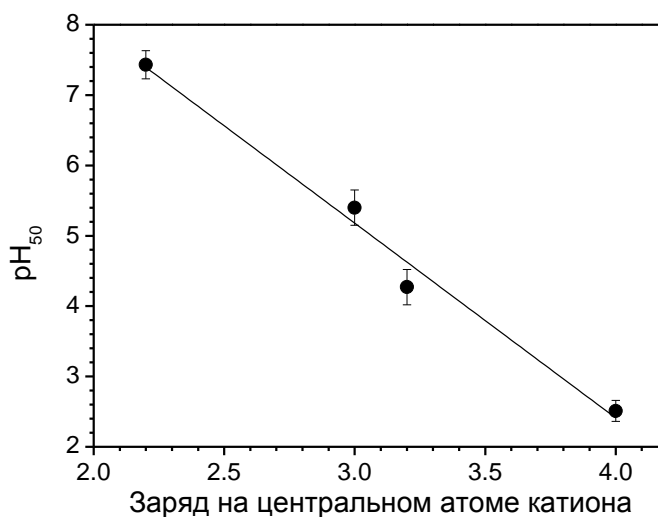


Рисунок 9.2 – Зависимость pH_{50} от заряда на центральном атоме катиона для сорбции U(VI), Np(V), Th(IV) и Am(III) ($\text{pH}_{50} = -2,8 \cdot z + 13,5$, $R^2 = 0,98$).

На основе полученных экспериментальных данных и представлении о формах актинидов в растворе, с использованием программы FITEQL были рассчитаны константы равновесия сорбционных реакций (рисунок 9.3). Для описания двойного электрического слоя использовалась модель диффузного слоя. Полученные константы равновесия сорбционных реакций представлены в таблице 9.1.

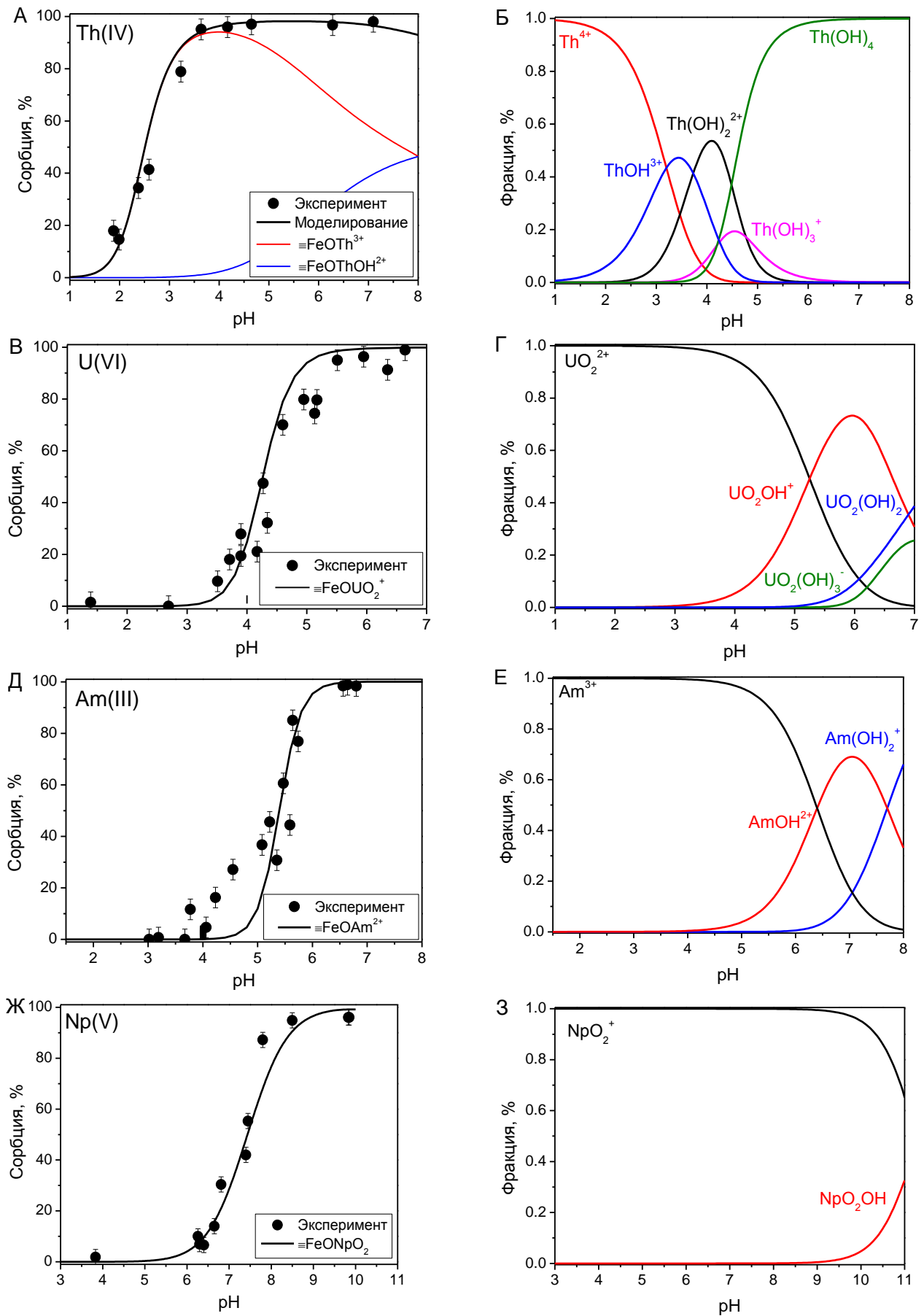


Рисунок 9.3 – (А, В, Д, Ж) - Экспериментальные данные по сорбции актинидов на гематите и результат моделирования; (Б, Г, Е, З)- физико-химические формы актинидов в растворе.

Таблица 9.1 – Константы равновесия сорбционных реакций Th(IV), Am(III), U(VI) и Np(V) на поверхности гематита

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

Для получения ЛССЭ были использованы константы, полученные в данной работе, а также литературные данные. При этом значения констант равновесия сорбционных реакций для K(I), Li(I), Na(I), Ag(I), Tl(I), Eu(III) и Sr(II) были напрямую взяты из литературы, а константы для La(III), Co(II), Cu(II) и Ga(III) были рассчитаны, основываясь на экспериментальных данных, представленных в указанных работах.

В работе Мармье и Фромаж [10] сорбция La(III) была описана в предположении образования двух типов комплексов на поверхности гематита: $\equiv\text{FeOHLa}^{3+}$ и $\equiv\text{FeOLa}^{2+}$. Однако, поскольку катионы La(III) является относительно «жесткой» кислотой, а гидроксильные группы поверхности гематита – «жесткими» основаниями, то их взаимодействие должно происходить с отрывом протона от гидроксильной группы. Основываясь на таком предположении, из модели был исключен комплекс состава $\equiv\text{FeOHLa}^{3+}$, образующийся без отрыва протона и сделан пересчет констант равновесия сорбционных реакций. Следует отметить, что константа равновесия образования комплекса $\equiv\text{FeOLa}^{2+}$ полученная при таком пересчете (уравнение 9.4) близка к значению аналогичной константы полученной Мармье и Фромаж. Пикок и Шерман [105] использовали EXAFS для определения физико-химической формы Cu(II), сорбированной на поверхности гематита. Однако данные были получены при достаточно высоком насыщении поверхности (близко к 50%). Авторы использовали эти данные для интерпретации сорбционных данных при низком насыщении поверхности и описали их, предполагая образование тридентатных димерных комплексов.

Наиболее вероятно, что образование димерных комплексов происходит только при высоком насыщении поверхности, поэтому их сорбционные данные были описаны реакцией, в которой на поверхности образуется только монодентатный комплекс. Гуннарссон с соавторами [106] использовали для расчета констант 1-рК модель Штерна и описывали сорбции Co(II) в предположении образования на поверхности гематита следующих комплексов: $\equiv\text{FeOHCo}^{1\frac{1}{2}}$,

$\equiv \text{FeOHCo}(\text{OH})_2^{-\frac{1}{2}}$. В работе Мусика с соавторами [107] не было проведено моделирование сорбционных данных, однако приведенные в работе сведения позволяют это сделать.

Пересчет констант равновесия проводился с использованием приведенных в статьях сорбционных данных и условий (удельная свободная поверхность сорбента, концентрации реагентов, ионная сила). В результате были рассчитаны константы равновесия для следующих реакций.



На рисунке 9.4 приведено полученное ЛССЭ для сорбции катионов на гематите. Следует отметить, что большую долю в погрешности данной корреляции вносят не только сорбционные данные, но и используемые константы гидролиза. Большинство констант гидролиза имеет погрешность $\pm(0,1-0,5)$. Полученное уравнение дает возможность рассчитать неизвестные константы для комплексов состава $\equiv \text{FeOCat}(\text{OH})_n^{(m-n-1)+}$.

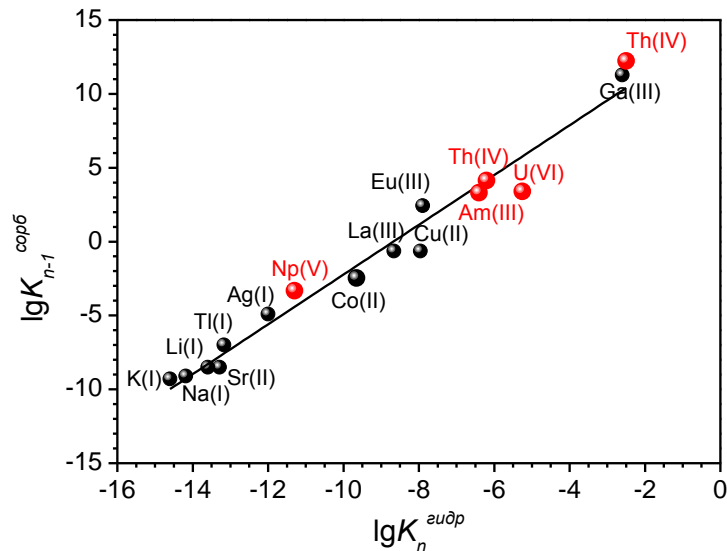


Рисунок 9.4 – ЛССЭ для сорбции катионов на поверхности гематита ($\lg K_{n-1}^{\text{copб}} = 1,7 \cdot \lg K_n^{\text{зудр}} + 14,6$, $R^2 = 0,97$). Данные для K(I), Li(I), Na(I), Ag(I) и Tl(I) – [108], Sr(II) – [109], Cu(II) – [105], Co(II) – [106], La(III) – [10], Eu(III) – [110] and Ga(III) – [107]. Константы для сорбции La(III), Co(II), Cu(II) и Ga(III) были пересчитаны на основании опубликованных экспериментальных данных. Красным отмечены значения констант, полученные в данной работе.

9.2 Закономерности сорбции актинидов на анатазе

Для расчета константы равновесия сорбции Am(III) на TiO₂ были использованы экспериментальные изотермы сорбции при pH 4,00 ± 0,05 и 4,50 ± 0,05 (рисунок 9.5).

Изотермы сорбции Am(III) на поверхности TiO₂ могут быть описаны с помощью уравнения Ленгмюра:

$$\frac{1}{a_i} = \frac{1}{K_L} \cdot \frac{1}{C_i} + \frac{1}{a_m}, \quad (9.8)$$

где a_i – концентрация сорбированных ионов, C_i – концентрация ионов в растворе, K_L – коэффициент сорбции, a_m – сорбционная емкость поверхности.

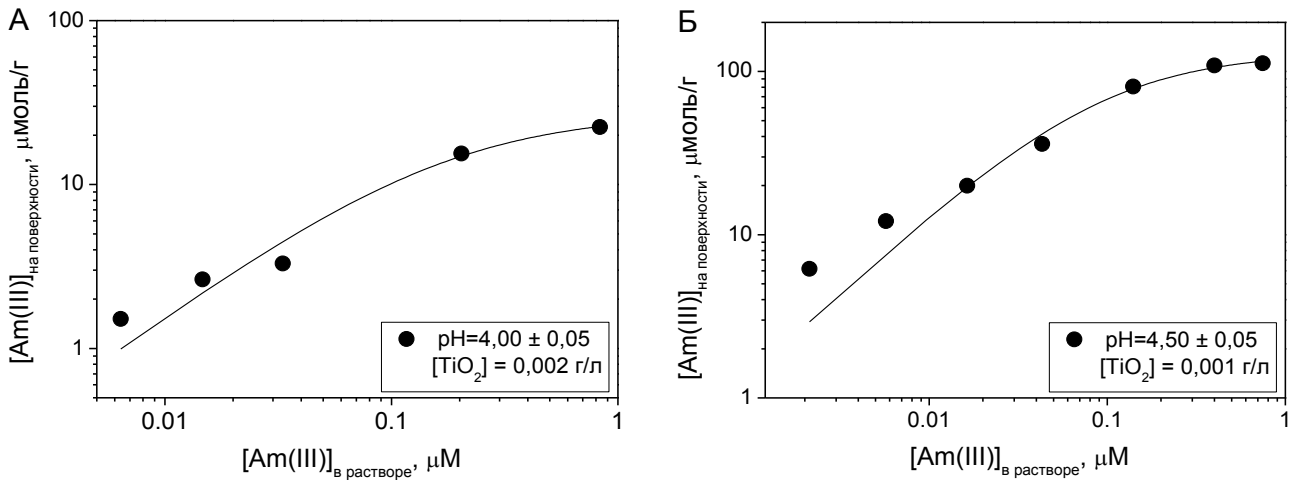
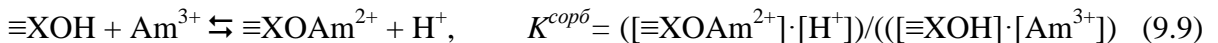


Рисунок 9.5 – Изотермы сорбции Am(III) на поверхности TiO₂ (линия соответствует описанию экспериментальных данных с использованием уравнения Ленгмюра).

Для сорбции Am(III) на поверхности TiO₂ был проведен расчёт константы равновесия сорбционной реакции:



Для этого уравнение изотермы Ленгмюра может быть приведено к виду:

$$K_L = a_i / (a_m - a_i) \cdot C_i. \quad (9.10)$$

В таком виде K_L является константой равновесия реакции сорбции.



где S_F – свободные сорбционные центры, SAm – сорбированный Am(III). Концентрация S_F может быть рассчитана по следующей формуле:

$$[S_F] = [S_T] - [\text{SAm}] = a_m - a_i, \quad (9.12)$$

где $[S_T] = [\equiv\text{XOH}]$ в уравнении (9.9). Таким образом, согласно уравнениям (9.9) – (9.12):

$$\lg K^{\text{сорб}} = \lg K_L - \text{pH} \quad (9.13)$$

Ранее в работе Рабунга с соавторами [110], была показана возможность применения подобного подхода для описания сорбции Eu(III) на поверхности гематита и расчёта констант

равновесия сорбционных реакций на «сильных» центрах. Считается, что при низких насыщениях поверхности (линейный участок изотермы) взаимодействие сорбата происходит с центрами «сильного» связывания. Таким образом, концентрация S_T (общая концентрация «сильных» центров) может быть определена экстраполяцией изотерм сорбции.

На изотерме были выделены два участка, соответствующие разным сорбционным центрам, и соединены прямыми (рисунок 9.7). Пересечение прямых даёт общую концентрацию «сильных» сорбционных центров на поверхности, $[S_T]$, исходя из которой, были рассчитаны константы равновесия сорбции Am(III) (таблица 9.2).

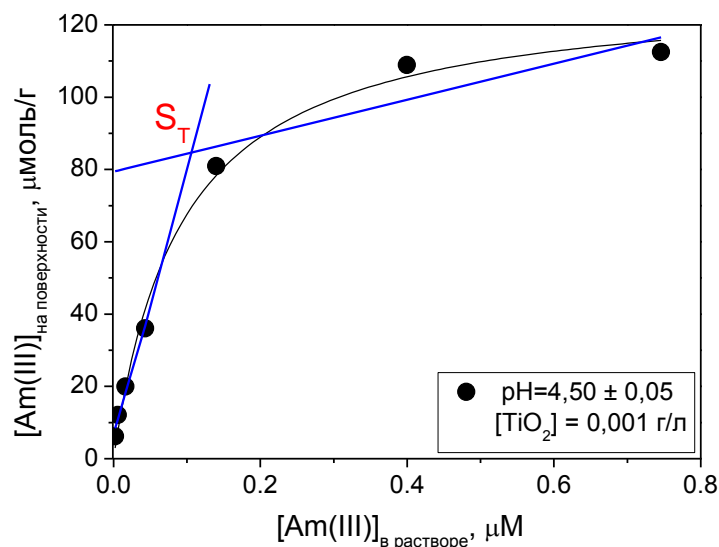


Рисунок 9.7 – Изотерма сорбции Am(III) на поверхности TiO_2 . На изотерме были выделены два участка, соответствующие разным сорбционным центрам, и соединены прямыми (синие линии). Пересечение этих прямых даёт общую концентрацию «сильных» сорбционных центров на поверхности $[S_T]$.

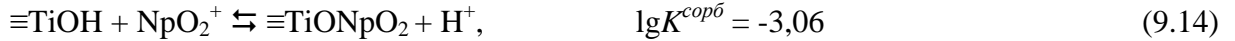
Таблица 9.2 – Полученные значения констант равновесия сорбционной реакции Am(III) на TiO_2

pH	$\lg K_L$	$\lg K^{сорб}$	Среднее
4,00	6,96	2,96	$2,89 \pm 0,07$
4,50	7,31	2,81	

Для получения ЛССЭ была использована полученная константа, а также литературные данные. При этом значения констант равновесия сорбционных реакций для Eu(III) [111], Pb(II) [112], Cd(II) [113], Tl(I), Na(I), K(I) and Li(I) [108] были взяты из литературы. Константы для

Th(IV) и Np(V) были рассчитаны, основываясь на экспериментальных данных, представленных в работах [114, 115].

Пересчет сорбционных данных проводился с использованием всех параметров, приводимых в исходной статье (удельная свободная поверхность сорбента, концентрации реагентов, ионная сила и величина сорбции) с использованием программы FITEQL. В результате были получены следующие константы равновесия реакций:



На рисунке 9.8 приведено полученное ЛССЭ для сорбции катионов на анатазе. Аналогично описанному выше случаю с гематитом, полученное уравнение позволяет рассчитать неизвестные константы образования комплексов состава $\equiv\text{FeOCat}(\text{OH})_n^{(m-n-1)+}$.

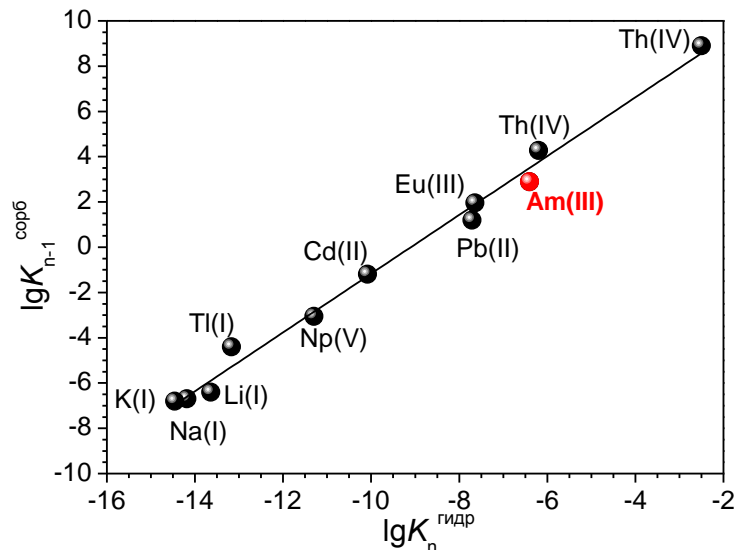


Рисунок 9.8 – ЛССЭ для сорбции катионов на поверхности анатаза ($\lg K_{n-1}^{\text{copб}} = 1,3 \cdot \lg K_n^{\text{гидр}} + 11,8$, $R^2 = 0,99$). Данные для Eu(III) [111], Pb(II) [112], Cd(II) [113], Tl(I), Na(I), K(I) and Li(I) [108] были взяты из литературы. Константы для Th(IV) и Np(V) были рассчитаны, основываясь на опубликованных экспериментальных данных [114, 115].

Константа равновесия сорбционной реакции Am(III) получена в данной работе.

Для апробации полученного ЛССЭ были получены экспериментальные зависимости сорбции Am(III) и Th(IV) от pH на поверхности анатаза. На основании полученного ЛССЭ были рассчитаны константы равновесия сорбционных реакции (таблица 9.3) и использованы для описания соответствующих экспериментальных данных (рисунок 9.9). Видно, что экспериментальные данные достаточно хорошо соответствуют теоретическому предсказанию, что показывает возможность применения ЛССЭ для описания сорбционных данных.

Таблица 9.3 – Константы равновесия сорбционных реакций Am(III) и Th(IV) на поверхности анатаза, рассчитанные на основании полученного выше ЛССЭ

Реакция	Константа равновесия сорбционной реакции ($\lg K^{сорб}$)
$\equiv\text{SOH} + \text{Am}^{3+} \rightleftharpoons \equiv\text{SOAm}^{2+} + \text{H}^+$	2,44
$\equiv\text{SOH} + \text{Th}^{4+} \rightleftharpoons \equiv\text{SOTh}^{3+} + \text{H}^+$	8,55
$\equiv\text{SOH} + \text{Th}^{4+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \equiv\text{SOThOH}^{2+} + 2\text{H}^+$	3,74
$\equiv\text{SOH} + \text{Th}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \equiv\text{SOTh(OH)}_2^+ + 3\text{H}^+$	-2,50
$\equiv\text{SOH} + \text{Th}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \equiv\text{SOTh(OH)}_3 + 4\text{H}^+$	-10,82

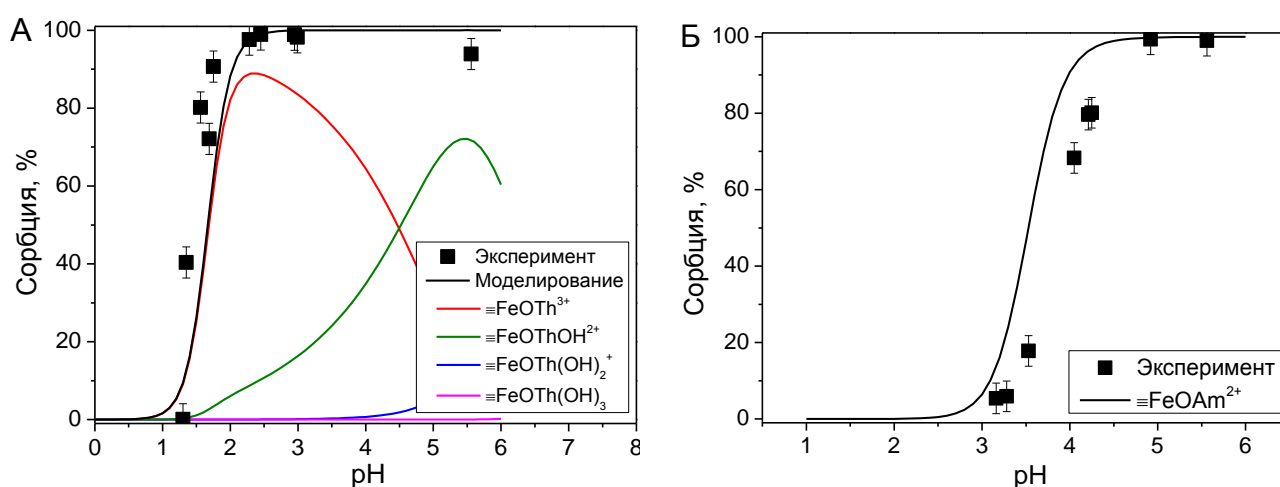


Рисунок 9.9 – Экспериментальные данные по сорбции (А) Th(IV) и (Б) Am(III) на поверхности анатаза и описание этих данных с использованием констант равновесия сорбционных реакций, приведенных в таблице 9.3.

На рисунке 9.10 представлены известные на данный момент ЛССЭ для сорбции катионов на поверхности различных минералов (таблица 9.4). Среди них ЛССЭ для гематита выделяется наиболее высоким значением углового коэффициента, что позволяет предсказать эффективную сорбцию на нем сильногидролизующих катионов и низкую сорбцию слабогидролизующих катионов. ЛССЭ для SiO_2 , располагается ниже всех соотношений, что указывает на незначительную сорбцию катионов на поверхности SiO_2 , что соответствует литературным данным [116]. Для слабогидролизующих катионов, таких как щелочные и щелочно-земельные элементы, наибольшие значения константы равновесия соответствуют сорбции на иллите и монтмориллоните, что соотносится с литературными данными [117]. Сорбционные свойства для гематита и анатаза, судя по расположению ЛССЭ, должны быть достаточно схожими.

Таблица 9.4 – ЛССЭ для сорбции катионов на различных минералах

Минерал	ЛССЭ	Ссылка
Иллит	$\lg K_{n-1}^{сорб} = (7,9 \pm 0,4) + (0,83 \pm 0,02) \cdot \lg K_n^{гидр}$	[99]
Монтмориллонит	$\lg K_{n-1}^{сорб} = (8,1 \pm 0,3) + (0,90 \pm 0,02) \cdot \lg K_n^{гидр}$	[100]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\lg K_{n-1}^{сорб} = 6,02 + 0,98 \cdot \lg K_n^{гидр}$	[101]
$\alpha\text{-FeOOH}$	$\lg K_{n-1}^{сорб} = 3,75 + 0,75 \cdot \lg K_n^{гидр}$	[102]
SiO_2	$\lg K_{n-1}^{сорб} = -0,09 + 0,62 \cdot \lg K_n^{гидр}$	[103]
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\lg K_{n-1}^{сорб} = 14,6 + 1,7 \cdot \lg K_n^{гидр}$	Данная работа
TiO_2 (анатаз)	$\lg K_{n-1}^{сорб} = 11,8 + 1,3 \cdot \lg K_n^{гидр}$	Данная работа

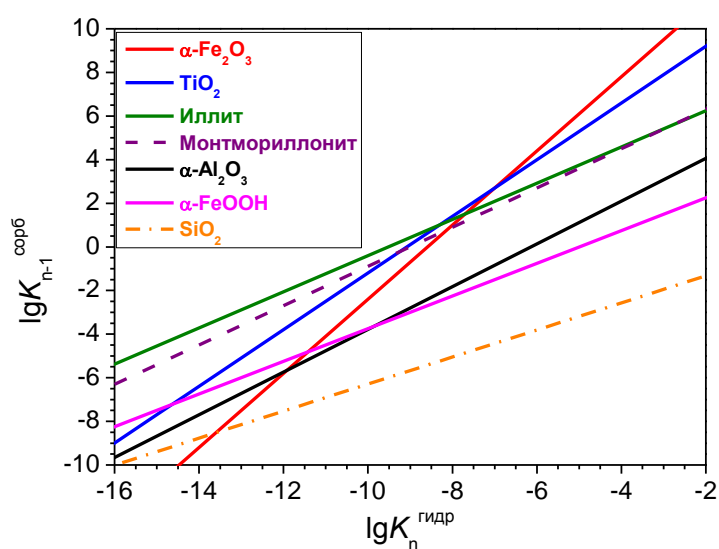


Рисунок 9.10 – ЛССЭ для сорбции катионов на поверхности различных минералов.

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

10.1. Окислительно-восстановительные реакции, сопровождающие сорбцию Pu(IV,V,VI) на гематите

Химическое поведение плутония значительно зависит от его общей концентрации. Это особенно характерно для Pu(IV), который способен образовывать истинные коллоидные частицы даже при весьма низких концентрациях ($>10^{-10}$ М). Протекание реакции диспропорционирования также зависит от общей концентрации плутония. Кроме того, при высоких концентрациях возможно самовосстановление за счет взаимодействия с продуктами радиолиза.

По этой причине в данной работе для изучения сорбционного поведения плутония использовался широкий диапазон его концентраций – от 10^{-14} до 10^{-6} М. Это позволило с одной стороны, достоверно установить механизмы процессов, происходящих на границе раздела вода-минерал, и, с другой стороны, использовать различные методы определения физико-химических форм плутония на поверхности коллоидных частиц.

Важнейшим фактором, определяющим поведение плутония в окружающей среде, является его степень окисления. В условиях окружающей среды доминирующей степенью окисления плутония является Pu(IV), однако, наряду с ней могут присутствовать Pu(VI), Pu(V) и Pu(III). В данной работе было исследовано взаимодействие гематита с различными степенями окисления - Pu(IV), Pu(V) и Pu(VI). В большинстве экспериментов в качестве исходной степени окисления был использован Pu(VI). Это объясняется простотой его получения – Pu(VI) без примесей других степеней окисления может быть легко получен окислением Pu(IV), тогда как Pu(V) является промежуточной степенью окисления и может содержать следы Pu(VI) и Pu(IV). Кроме того, было установлено, что в условиях проведения экспериментов, Pu(VI) быстро (в течение нескольких часов) переходит в Pu(V). Важно отметить, что Pu(VI) и Pu(V) могут быть использованы в экспериментах при относительно высоких концентрациях плутония ($>10^{-9}$ М), в то время как Pu(IV) при таких концентрациях при близком к нейтральным значениям рН образует малорастворимые соединения.

При исследовании сорбции Pu(IV), Pu(V) и Pu(VI) при его наномолярных концентрациях ($\sim 10^{-9}$ М) было обнаружено, что при достижении подвижного равновесия (около 30 дней контакта) зависимости сорбции от рН для различных степеней окисления плутония совпадают между собой (рисунок 10.1).

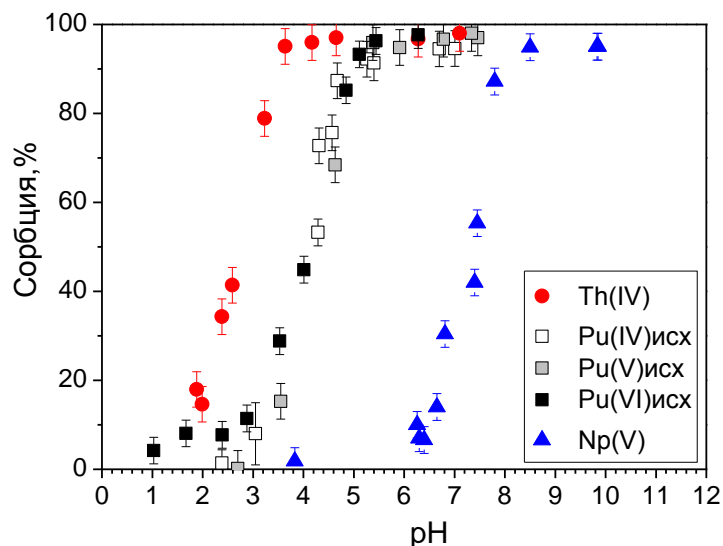


Рисунок 10.1 – Зависимости сорбции для Pu(IV, V, VI) (исходные степени окисления) от pH. $[Pu(V)] = 3,6 \cdot 10^{-9}$ М, $[Pu(VI)] = 3,6 \cdot 10^{-9}$ М, $[Pu(IV)] = 9,5 \cdot 10^{-10}$ М, $[\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3] = 10$ м²/л.

Такое изменение положения зависимости сорбции от pH по оси абсцисс может являться следствием окислительно-восстановительных реакций, сопровождающих сорбцию.

Для определения степени окисления плутония, сорбированного на поверхности гематита, проводилось быстрое выщелачивание (15 минут) с последующей жидкостной экстракцией. Соотношение плутония в различных степенях окисления после выщелачивания рассчитывалось по следующему уравнению:

$$Pu = Pu(IV)_{\text{невывщелачиваемая форма}} + Pu(V)_{\text{раствор}} + Pu(VI)_{\text{раствор}} + Pu(IV)_{\text{раствор}} \quad (10.1)$$

В результате было установлено, что вне зависимости от исходной степени окисления, на поверхности гематита более 90 % присутствует в форме Pu(IV). В то время как в растворе после 30 дней контакта фаз стабилизируется (более 80%) Pu(V).

Эксперименты по сорбции Pu(IV) и Pu(VI) при фемтомолярных концентрациях ($\sim 10^{-14}$ М) также показали восстановление плутония на поверхности гематита при сорбции. Об этом свидетельствует как положение зависимости сорбции от pH (рисунок 10.2), так и результаты жидкостной экстракции.

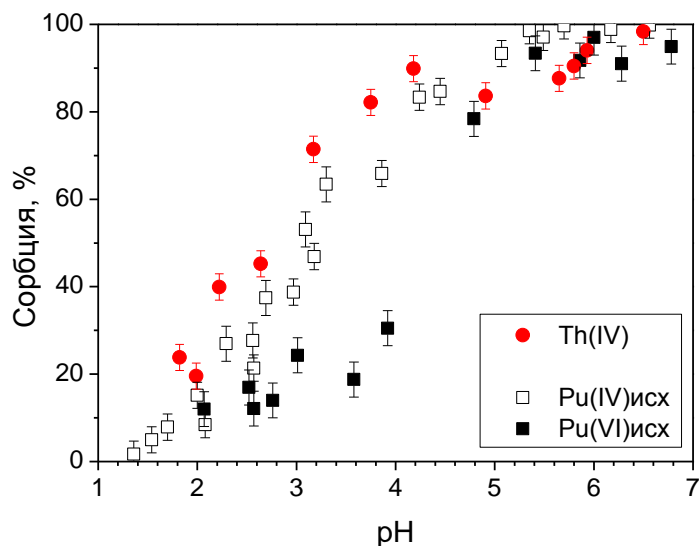


Рисунок 10.2 – Зависимости сорбции Pu(IV, VI) от pH, $[Pu(IV)] = 2,02 \cdot 10^{-14}$ М, $[Pu(V,VI)] = 2,25 \cdot 10^{-14}$ М, $[\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3] = 10$ м²/л).

Эксперименты по сорбции Pu(IV) при микромолярных концентрация не могут быть проведены, поскольку при этих концентрациях будет наблюдаться осаждение гидрокси/оксида Pu(IV). При исследовании сорбции Pu(VI) при микромолярных концентрациях, результаты жидкостной экстракции показали, что более 90% плутония, связанного с поверхностью частиц, присутствует в форме Pu(IV). В растворе при pH > 1,5 основной формой является Pu(V). Таким образом, во всем исследуемом концентрационном диапазоне (10^{-14} - 10^{-6} М) наблюдается стабилизация Pu(IV) на поверхности гематита.

Все сорбционные эксперименты проводились в аэробных условиях. На рисунке 10.3 приведены значения окислительно-восстановительного потенциала (измеренного относительно стандартного водородного электрода) в суспензиях гематита, соответствующие экспериментальным условиям.

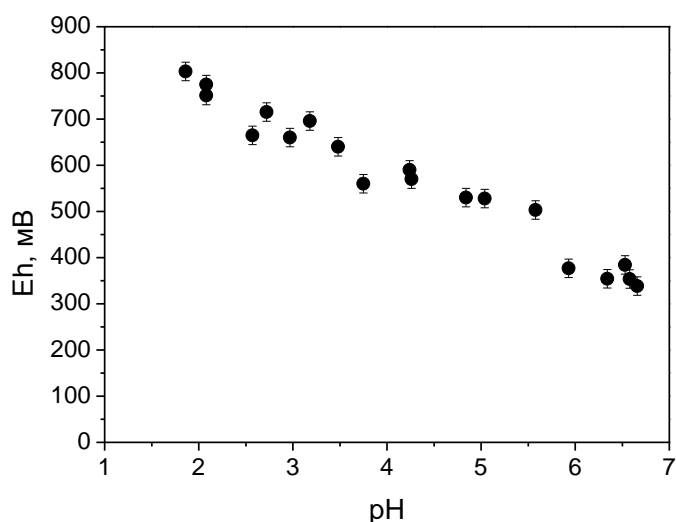
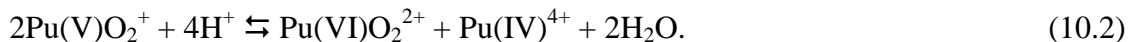


Рисунок 10.3 – Зависимость окислительно-восстановительного потенциала в суспензии гематита при различных значениях pH, $[\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3] = 10$ м²/л.

В диапазоне концентраций 10^{-9} – 10^{-6} М плутония были проведены эксперименты по исследованию устойчивости различных степеней окисления во времени в растворах, не содержащих твёрдой фазы. В соответствии с представлениями о химических свойствах различных степеней окисления плутония [118, 119], Pu(V) неустойчив в кислых растворах. Это связано с протеканием реакции диспропорционирования:



Было подтверждено, что в случае исходных Pu(VI) или Pu(V) в отсутствие гематита в течение достаточно длительного времени Pu(V) остается стабильной формой в растворе (рисунок 10.4).

При наномолярных концентрациях при стоянии Pu(VI) быстро (в течение первых 3 часов) восстанавливается до Pu(V), который при $\text{pH} > 4$ даже через 4 года в основном остается в пятивалентном состоянии (около 80%).

При микромольных концентрациях наблюдается схожая картина, однако восстановление Pu(VI) до Pu(V) происходит медленнее, особенно при более низких значениях pH. При $\text{pH} > 6,5$ со временем происходит восстановление до Pu(IV) с образованием истинных коллоидных частиц. При $\text{pH} < 6,5$ Pu(V) остается стабильным в течение более 7 месяцев. Эти эксперименты подтверждают влияние гематита на восстановление Pu(V,VI) и указывают на определяющую роль процессов, протекающих на границе раздела водный раствор – гематит.

В связи с тем, что обнаружено быстрое восстановление Pu(VI) до Pu(V), в дальнейшем при описании экспериментов будет использоваться обозначение Pu(V,VI).

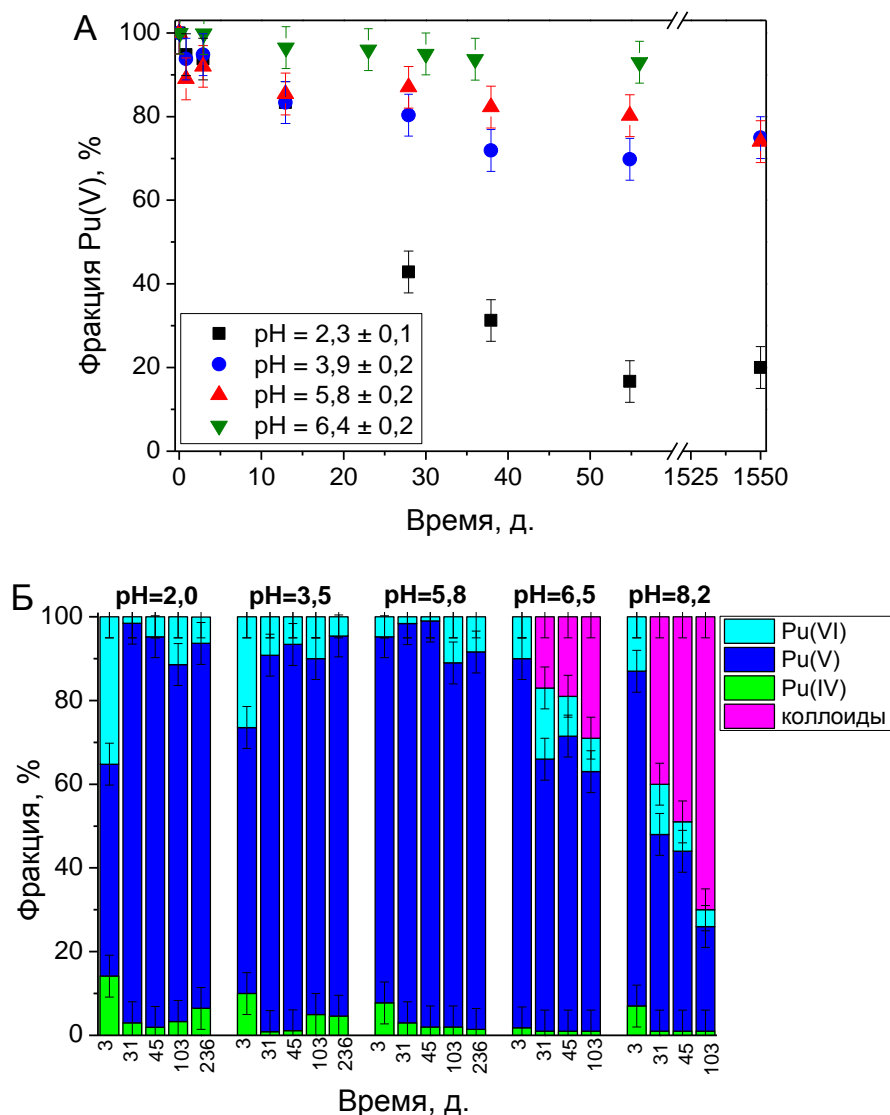


Рисунок 10.4 – Изменение степени окисления (А) Pu(V) и (Б) Pu(VI) во времени в 0,1M NaClO₄ ([Pu(V)] = 2·10⁻⁹ М, [Pu(VI)] = 2·10⁻⁶ М).

Могут быть предложены следующие механизмы образования Pu(IV) на поверхности гематита:

- диспропорционирование Pu(V) в двойном электрическом слое, что возможно за счет его концентрирования при сорбции,
- самовосстановление Pu(V,VI) за счёт продуктов радиолиза,
- восстановление Pu(V,VI) следовыми количествами Fe(II), присутствующими в гематите,
- восстановление Pu(V,VI) за счёт фотокаталитических свойств гематита. Поскольку гематит является полупроводником с шириной запрещенной зоны равной 2,2 эВ, то под действием видимого света возможен переход электрона из запрещённой зоны в зону проводимости.

Исследование сорбционного поведения плутония при его содержании $\sim 10^{-14}$ М позволяет исключить этого списка некоторые из приведенных механизмов стабилизации Pu(IV) на поверхности гематита. Во-первых, в данных условиях возможно исключить влияние продуктов радиолиза плутония – эксперименты с фемтомолярными концентрациями проводились с использованием короткоживущего радионуклида ^{237}Pu , который распадается по механизму К-захвата, а не α -распада. Во-вторых, реакции диспропорционирования при столь низких концентрациях не происходят. Таким образом, восстановление плутония связано с его взаимодействием с поверхностью гематита. Однако остаётся вопрос об источнике электрона, необходимого для восстановления. Результаты мессбауэровской спектроскопии и РФА показали отсутствие примесей Fe(II) (раздел 8.1) и других фаз в гематите, однако, следует отметить, что оба метода обладает достаточно высоким пределом обнаружения около 0,5 масс.%. В то время как для восстановления Pu(V) при его общей концентрации $1 \cdot 10^{-10}$ М в условиях проводимых экспериментов достаточно лишь 10^{-5} масс. % Fe(II) в образце гематита.

Ранее опубликованы работы, посвященные электронному переходу в гематите, катализируемому Fe(II) из раствора [120, 121]. В бескислородных условиях оксиды железа подвергаются восстановительному растворению:



Значение стандартного потенциала для этой реакции составляет $\sim 0,7$ В.

В дальнейшем растворенный Fe(II) может сорбироваться на поверхности гематита. Как было показано в работах Яниной и Россо [120, 121], Fe(II) предпочтительно сорбируется на кристаллографической плоскости (001). Затем происходит перенос электрона по объему вещества и вновь восстановительное растворение, но уже поверхности (hk0) (рисунок 10.5А). Аналогичный механизм был предложен в работе Хандлера [121] (рисунок 10.5Б).

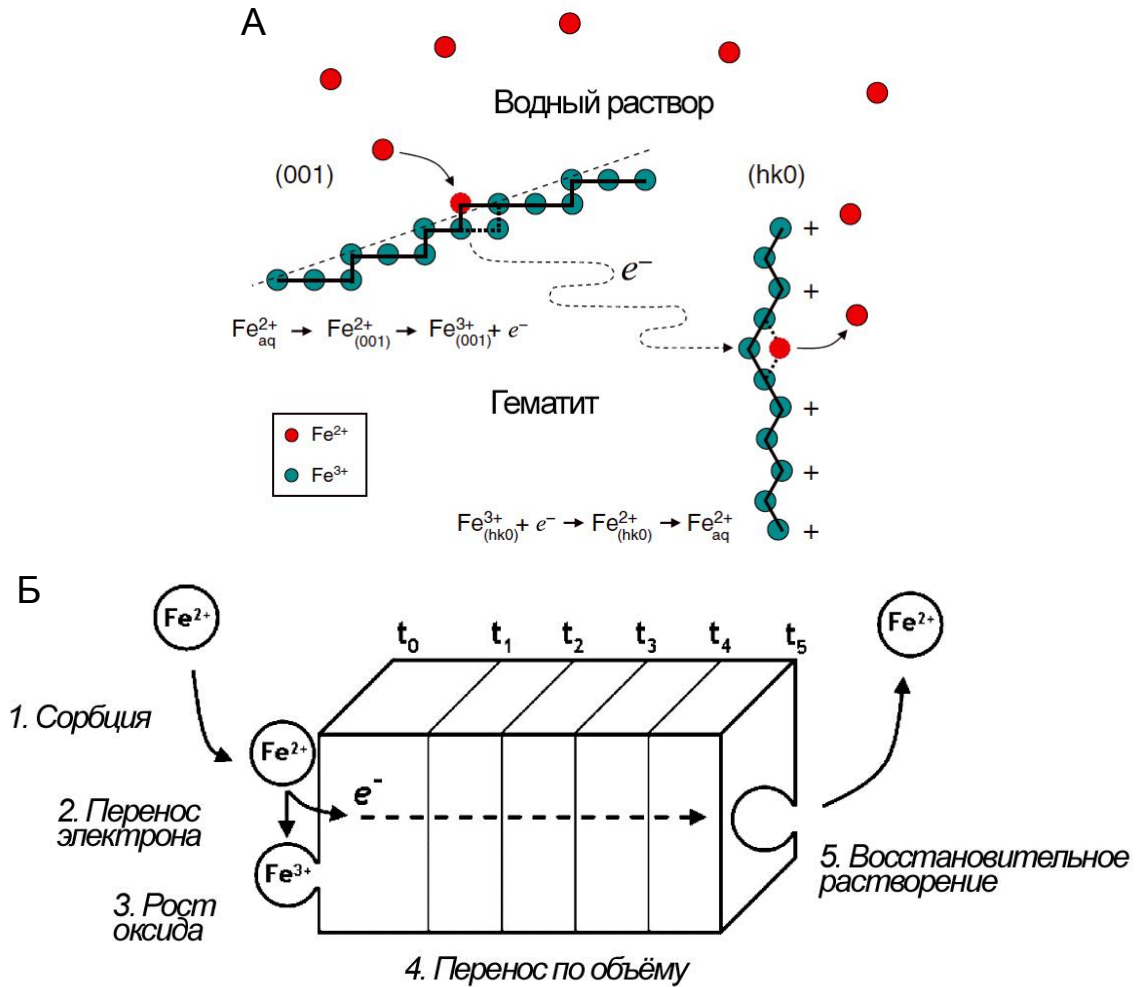


Рисунок 10.5 – Схематическое изображение переноса электрона по объёму гематита, катализируемое растворенным Fe(II) (А) – [120], (Б) – [121].

Для определения влияния фотокаталитических свойств гематита на восстановление Pu(V,VI) была исследована кинетика сорбции в темноте и при дневном освещении (рисунок 10.6).

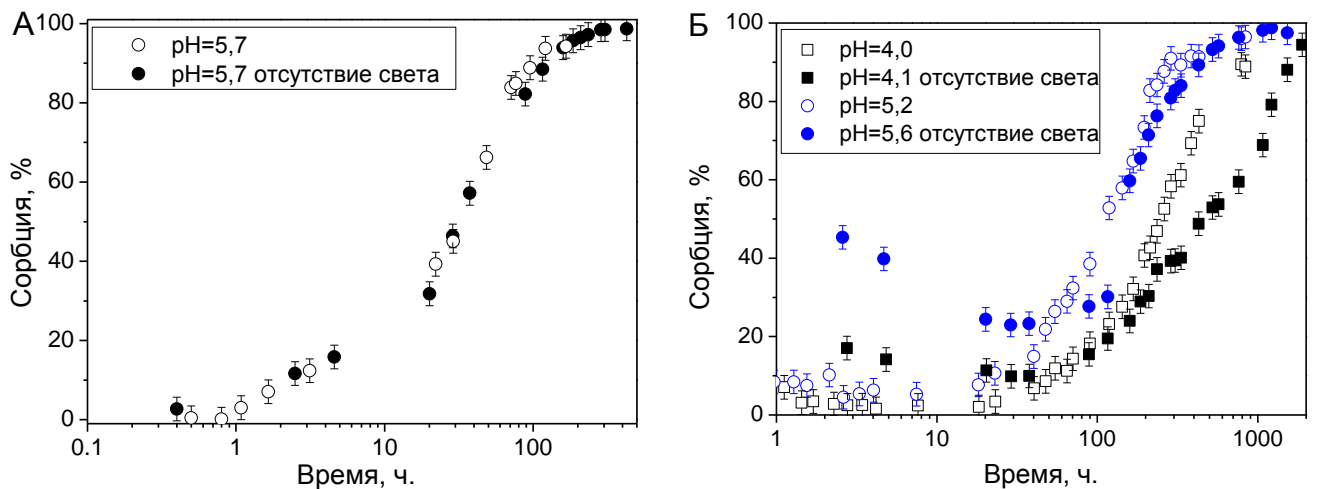


Рисунок 10.6 – Кинетика сорбции Pu(V,VI) на поверхности гематита в отсутствие и присутствии света: А – при $[Pu(V,VI)] = 9 \cdot 10^{-9}$ М, Б – при $[Pu(V,VI)] = 4 \cdot 10^{-6}$ М.

Из полученных данных видно, что освещение не влияет на кинетику сорбции Pu(V,VI) при наномолярных концентрациях плутония (рисунок 10.6А). При микромолярных концентрациях отсутствие света незначительно изменяет ход кинетических зависимостей (рисунок 10.5Б). Относительно высокие значения сорбции в начальный момент времени при микромолярных концентрациях плутония могут быть связаны с присутствием значительных количеств Pu(VI), который существует в виде катиона PuO_2^{2+} , в результате чего наблюдается хемосорбция Pu(VI). Затем происходит восстановление Pu(VI) до Pu(V), сопровождающееся уменьшением сорбции, поскольку Pu(V) существует в виде катиона с более низким зарядом. Затем происходит медленное восстановление Pu(V) до Pu(IV). Более высокие значения сорбции при микромолярных концентрациях в первоначальный момент времени в отсутствие света демонстрируют, что в данном случае скорость восстановления Pu(VI) до Pu(V) ниже. В целом сорбция Pu(V,VI) при микромолярных концентрациях плутония несколько медленнее при отсутствии освещения.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что в случае гематита его полупроводниковые свойства не являются определяющими при взаимодействии Pu(V,VI) при его наномолярных концентрациях. Можно предположить, что в данном случае определяющим восстановлением является наличие следовых количеств Fe(II) в образце. При более высоких (микромолярных) концентрациях плутония, механизм восстановления путем переноса электрона от гематита под действием света играет большую роль.

10.2. Кинетика сорбции Pu(IV) и Pu(V/VI) на гематите

Кинетика сорбции ионов плутония в различных степенях окисления на поверхности гематита исследовалась в широком диапазоне концентраций: при близких к фемто- ($\sim 10^{-14}$ М), нано- ($\sim 10^{-9}$ М) и микромолярных ($\sim 10^{-6}$ М) концентрациях при постоянной концентрации гематита.

В экспериментах по сорбции Pu(IV) при фемтомолярных концентрациях подвижное равновесие в системе достигается быстро - в течение первых 2-х часов (рисунок 10.7А). Аналогичное сорбционное поведение обнаружено для следовых концентраций Th(IV). Быстрая кинетика сорбции в течение первых часов является характерной для хемосорбции катионов на поверхности оксидов/гидроксидов. Это позволяет сделать вывод о том, что при сорбции Pu(IV) при фемтомолярных концентрациях наблюдается быстрая сорбция мономерных форм плутония.

В аналогичных условиях сорбция Pu(V,VI) происходит существенно медленнее. Подвижное равновесие в системе достигается в течении более чем 30 часов (рисунок 10.7Б). Такое уменьшение скорости сорбции можно объяснить протеканием

окислительно-восстановительных реакций, сопровождающих сорбцию Pu(VI) на поверхности гематита.

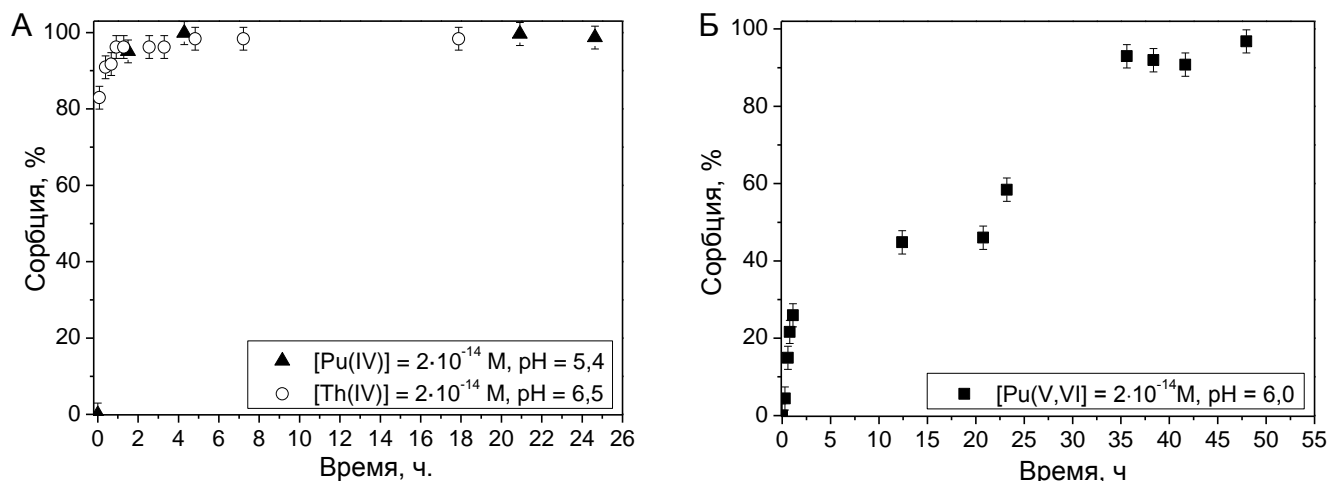


Рисунок 10.7 – Кинетика сорбции (А) Pu(IV) и (Б) Pu(VI) на поверхности гематита при фемтомолярных концентрациях, $[Pu(IV)] = 2,25 \cdot 10^{-14}$ M, $[Pu(V,VI)] = 2,02 \cdot 10^{-14}$ M.

В экспериментах по сорбции плутония при наномолярных концентрациях, как в случае Pu(IV), так и в случае Pu(V,VI), наблюдается значительное замедление сорбции (рисунок 10.8). Так, подвижное равновесие в случае Pu(IV) достигается в течение нескольких десятков часов, а в случае Pu(V,VI) – несколько сотен часов. Подобное замедление сорбции не может быть объяснено насыщением поверхности. Концентрация гематита в суспензии составляет 11 м²/л. На основании кристаллографических данных концентрация сорбционных центров на его поверхности составляет 2,2 центра/нм² [122]. Соответственно в условиях эксперимента концентрация сорбционных центров на поверхности частиц составляет величину около $4 \cdot 10^{-5}$ M, что на 6 порядков превышает общую концентрацию плутония в растворе.

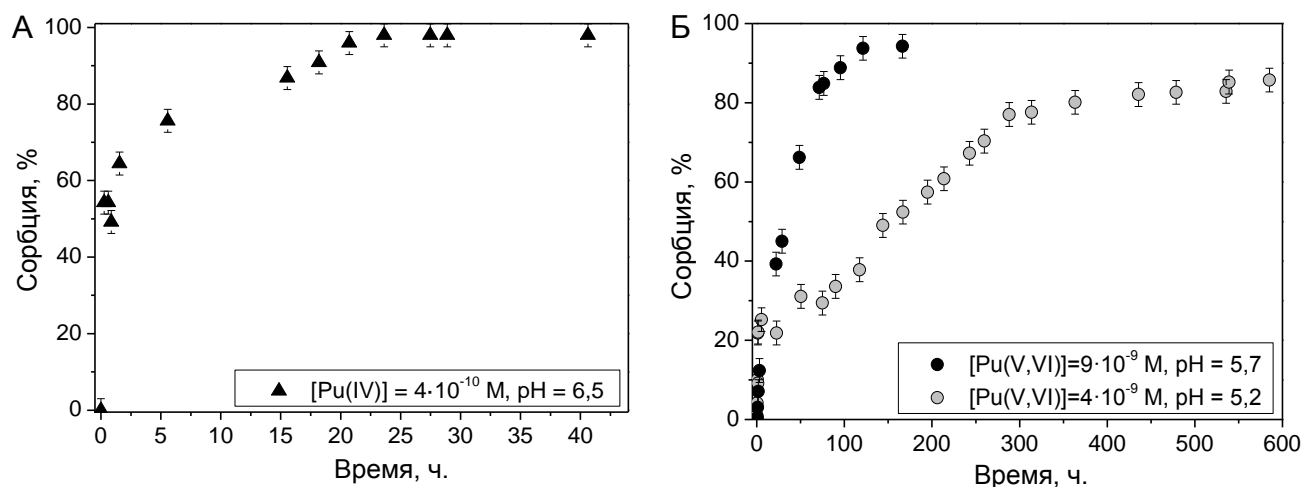


Рисунок 10.8 – Кинетика сорбции (А) Pu(IV) и (Б) Pu(V,VI) на поверхности гематита при наномолярных концентрациях.

В экспериментах по сорбции Pu(V,VI) при микромолярных концентрациях наблюдается значительное замедление сорбции (рисунок 10.9). Подвижное равновесие в данном случае достигается в течение более чем 200 часов.

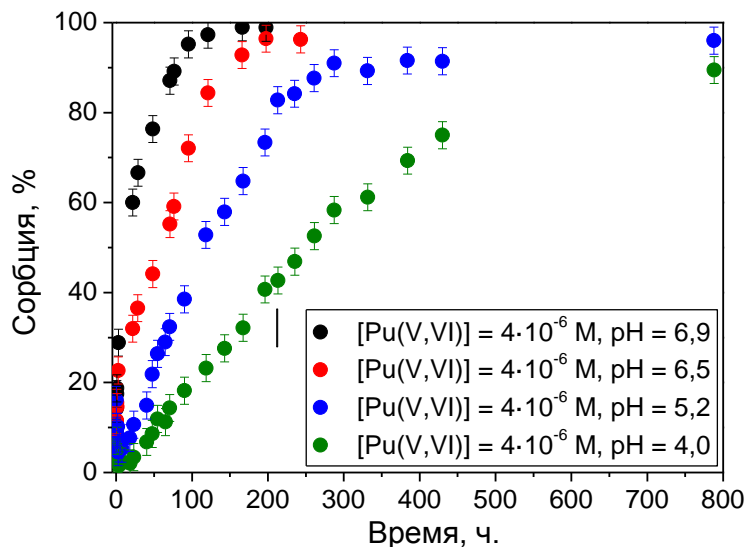


Рисунок 10.9 – Кинетика сорбции Pu(V,VI) на поверхности гематита при его микромолярных концентрациях.

На кинетических зависимостях сорбции Pu(V,VI) на гематите при $[Pu] > 10^{-9}$ М возможно выделить три участка: (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 полиядерных комплексов плутония или диффузией в микропоры гематита.

Кинетика сорбции Pu(V,VI) на поверхности гематита может быть описана уравнением реакцией первого порядка:

$$\frac{d[Pu]_{вод}}{dt} = -k'_x \cdot [Pu]_{вод}, \quad (10.4)$$

где $[Pu]_{вод}$ – концентрация сорбата в растворе, а k'_x – константа скорости реакции, x – соответствует номеру участка кинетической зависимости. В свою очередь константа скорости может зависеть от кислотности (концентрации $[H^+]$) и соотношения концентраций плутония к концентрации сорбционных центров на поверхности гематита ($[Pu]/[≡FeOH]$):

$$k'_x = k_x \cdot [H^+]^n \cdot \left(\frac{[Pu]}{[≡FeOH]} \right)^m. \quad (10.5)$$

Константы скорости реакции были рассчитаны для всех полученных экспериментальных зависимостей. В результате для каждой зависимости было получены три константы скорости: k'_1 , k'_2 и k'_3 (рисунок 10.10).

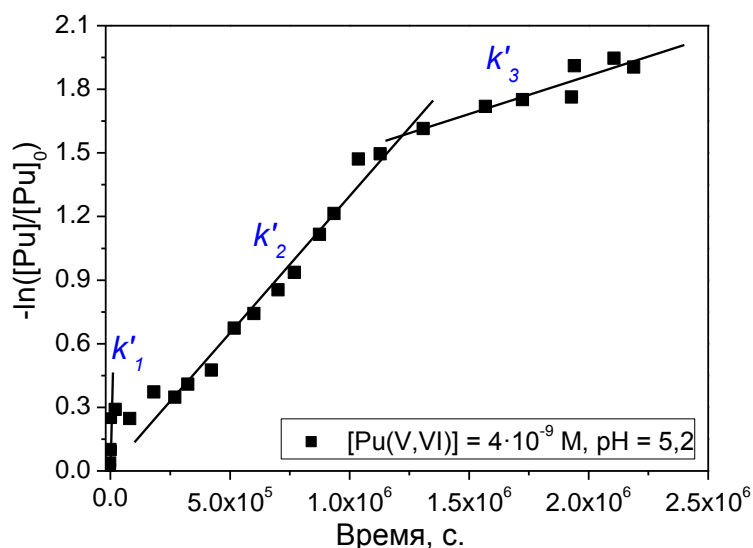


Рисунок 10.10 – Результат обработки кинетической зависимости сорбции Pu(V,VI) на поверхности гематита при его наномолярных концентрациях.

Для определения коэффициента m были проведены эксперименты при различных соотношениях Pu(V,VI)/гематит и при фиксированном значении pH (рисунок 10.11). Видно, что константа скорости первого и второго участков кинетической зависимости увеличиваются с уменьшением соотношения Pu(V,VI)/гематит. Угол наклона зависимостей m для первой и второй констант составляет $-0,7$. Для третьего участка зависимость константы скорости от соотношения Pu(V,VI)/гематит выражена заметно хуже.

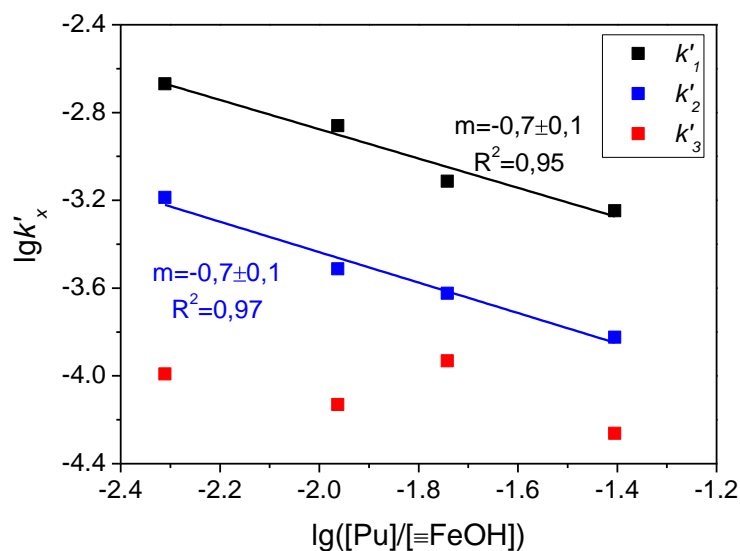


Рисунок 10.11 – Зависимость констант скоростей реакции от соотношения Pu(V,VI)/гематит при pH $7,2 \pm 0,2$.

В результате при анализе данных, полученных при разных pH и разных соотношениях Pu(V,VI)/гематит, был определен порядок реакции по протону для второго участка, который

составил -1,6 (рисунок 10.12). Таким образом, уравнение (10.5) для второго участка может быть переписано в виде:

$$k'_2 = k_2 \cdot [H^+]^{-1,6} \cdot \left(\frac{[Pu]}{[FeOH]} \right)^{-0,7}. \quad (10.6)$$

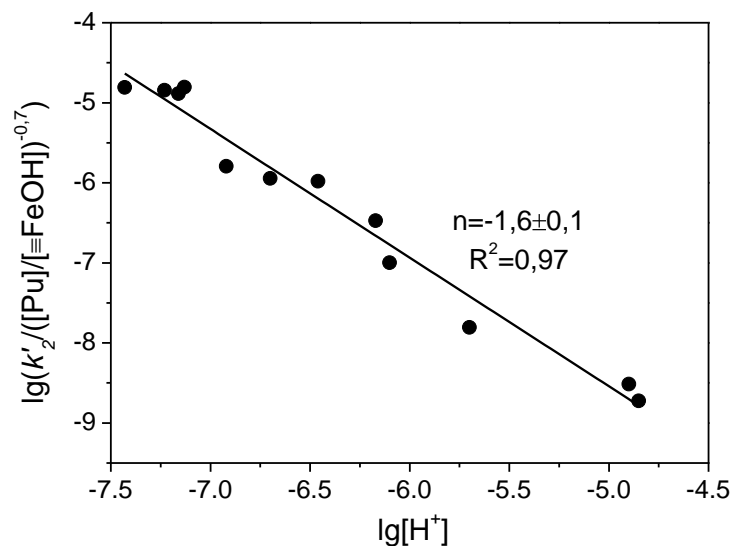


Рисунок 10.12 – Зависимость константы скорости реакции второго участка от концентрации протона.

10.3. Определение физико-химических форм плутония, сорбированного на поверхности гематита методами XAFS и ПЭМВР

Для определения физико-химических форм плутония, на поверхности гематита, была использована XAFS. Использование XAFS для определения физико-химических форм элементов ограничено относительно невысокой чувствительностью метода (около 10^{17} атомов/образец). На рисунке 10.13А представлена зависимость сорбции Pu(V,VI) от pH, полученная в условиях ~30% насыщения поверхности гематита после 6 месяцев. Для отмеченных образцов были получены спектры XANES и EXAFS на L_{III} крае поглощения плутония. В таблице 10.1 приведены условия приготовления данных образцов.

XAFS является методом, который позволяет определить физико-химическую форму, в которой присутствует элемент в образцах различного состава и агрегатного состояния, в которых исследуемый элемент может входить в состав рентгеноаморфных соединений. Важнейшим преимуществом данного метода определения физико-химических форм в отличие от других (например, РФЭС, Оже-спектроскопия), является то, что пробоподготовка сравнительно проста, вакуумирование образца не требуется. Таким образом, XAFS является *in-situ* методом диагностики, минимально искажающим распределение физико-химических форм исследуемого элемента. Спектроскопия окологкраевой области (XANES) является методом «отпечатков пальцев», позволяющим определить степень окисления исследуемого элемента. Он

основан на сравнении спектра образца со спектрами стандартов, в которых исследуемый элемент находится в той или иной степени окисления. Информация о локальном окружении исследуемого элемента, о типе атомов в первой и второй координационных сферах, соответствующих координационных числах и межатомных расстояниях, заключена в протяженной тонкой структуре спектра (области EXAFS), которая имеет осциллирующий характер и расположена за краем поглощения атома.

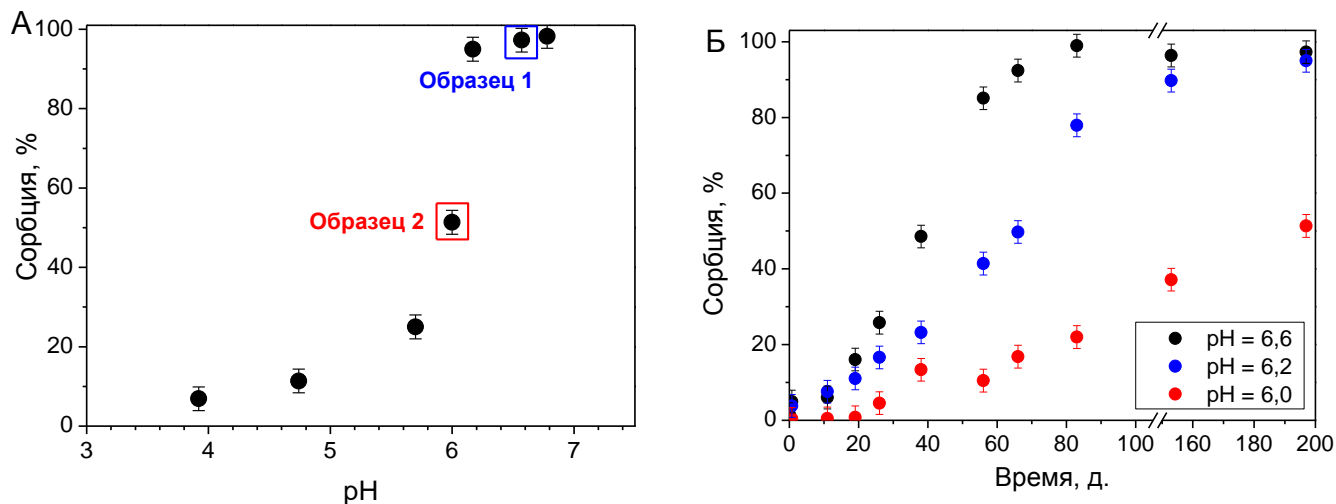


Рисунок 10.13 – (А) Зависимость сорбции Pu(V,VI) на гематите от pH и (Б) кинетика сорбции Pu(VI)исх на гематите при различных pH суспензии.

$$[\text{Pu(V,VI)}] = 2,62 \cdot 10^{-6} \text{ M}, [\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3] = 2 \text{ м}^2/\text{л}.$$

Таблица 10.1 – Условия приготовления образцов для исследования методами XAFS и ПЭМВР

	[Pu], M	$[\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3]$, м ² /л	$[\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3]/[\text{Pu}]$	pH	Время контакта фаз, мес.
Образец 1	$2,6 \cdot 10^{-6}$	1,9	2,7	6,5	7
Образец 2	$2,6 \cdot 10^{-6}$	1,9	2,7	6,0	7

На рисунке 10.14 представлены XANES спектры исследуемых образцов. XANES спектры различных степеней окисления плутония отличаются положением края поглощения, величиной пика на крае поглощения и его формой (рисунок 10.14). Для исследуемых в данной работе образцов край поглощения находится при $18063 \pm 0,5$ эВ, что соответствует Pu(IV). Кроме того, форма спектра указывает на присутствие четырехвалентного плутония – Pu(V) и Pu(VI) аналогично U(VI) и Np(V) присутствуют в виде диоксокатиона AnO_2^{IV} и имеют в своей ближайшей сфере два экваториальных атома кислорода на расстоянии 1,8-1,9 Å. Пространственное расположение этих атомов кислорода приводит к многократному рассеянию фотоэлектронов, в результате чего возникает интенсивный сигнал в закраевой области, так называемое «ильное» плечо. В спектрах Pu(V) и Pu(VI) это плечо наблюдается в диапазоне

энергий 18075-18090 эВ, что не наблюдается на спектрах исследуемых образцов и свидетельствует о присутствии Pu(IV).

Таким образом, результат XANES полностью подтверждает описанные выше данные о восстановлении Pu(V,VI) при его сорбции на гематите, полученные методом жидкостной экстракции.

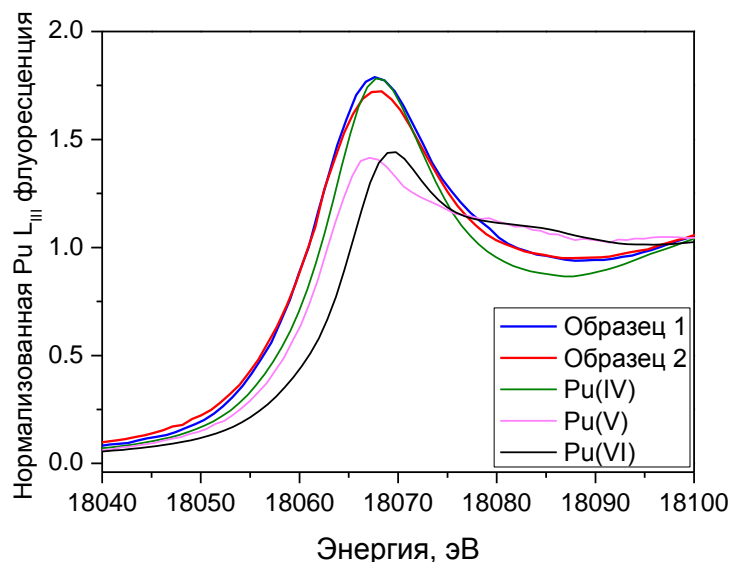


Рисунок 10.14 – XANES спектры, полученные на L_{III} -крае Pu для исследуемых в данной работе образцов Pu(V,VI), сорбированного на поверхности гематита и стандартных растворов, содержащих плутоний в различных степенях окисления.

На рисунке 10.15 представлены EXAFS спектры исследуемых образцов. Оба спектра имеют схожую структуру, в которых после преобразования Фурье наблюдается 3 основных максимума, соответствующих межатомным расстояниям 2,3, 3,4 и 3,8 Å от атома плутония. Это свидетельствует об одинаковых физико-химических формах плутония в обоих образцах.

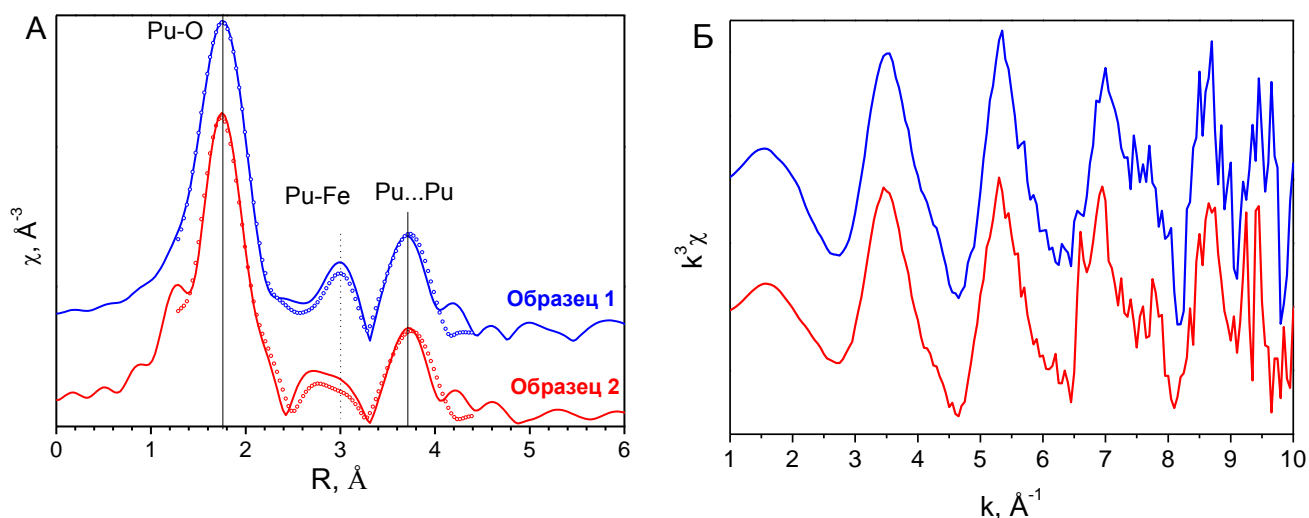


Рисунок 10.15 – (А) Амплитуда преобразования Фурье для образцов Pu(V,VI), сорбированного на поверхности гематита (точками показано моделирование), и (Б) исходные спектры EXAFS.

На графике амплитуды вейвлет преобразования (рисунок 10.16) видно, что три неэквивалентных расстояния соответствуют атомам с разными массовыми числами. Сигналы от более тяжелых атомов находятся в области более высоких значения волнового числа, k . Наиболее вероятно, что расстояние ($R-\delta$) около $1,75 \text{ \AA}$ соответствует кислороду в первой координационной сфере, ($R-\delta$) около $3,00 \text{ \AA}$ – более тяжелому атому железа, а ($R-\delta$) около $3,67 \text{ \AA}$ – ещё более тяжелому атому плутония. На основании этих наблюдений, была предложена модель, адекватно описывающая полученные EXAFS спектры, в результате чего были рассчитаны расстояния до атомов в ближайшем координационном окружении плутония на поверхности гематита (таблица 10.2).

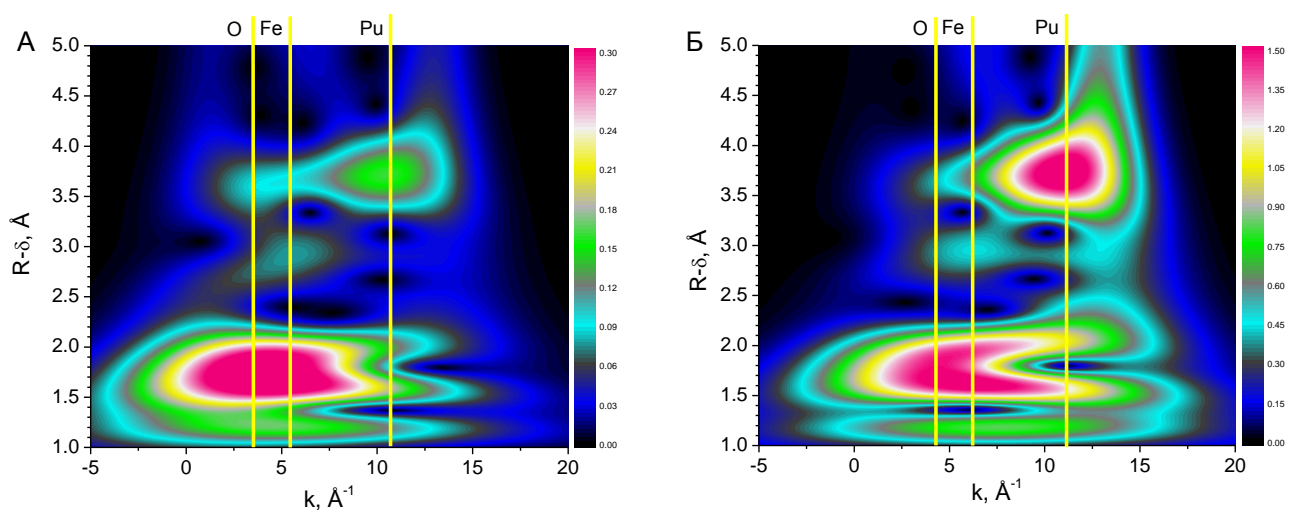


Рисунок 10.16 – Амплитуда вейвлет преобразования для экспериментальных данных с весом (А) – 2 и (Б) – 3 для образца 1.

Наблюдаемые расстояния Pu-O и Pu-Pu в исследуемых образцах близки с аналогичными расстояниями в структуре PuO_2 , который имеет флюоритоподобную структуру, пространственная группа $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Расстояния Pu-O и Pu-Pu в такой структуре составляют $2,34$ и $3,81 \text{ \AA}$, соответственно. Таким образом, можно сделать вывод о том, что при сорбции Pu(VI) на поверхности гематита происходит образование соединения, по структуре аналогичного $\text{PuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

В работе Секо с соавторами [123] были получены EXAFS спектры Th(IV), сорбированного на окси/гидроксидах железа – ферригидрите и магнетите. Расстояния Th-Fe в данных условиях наблюдались в диапазоне от $3,5$ до $3,7 \text{ \AA}$. В EXAFS исследованиях сорбции U(VI) на поверхности гематита [124] расстояния U-Fe составляют $3,4-3,5 \text{ \AA}$. В работе Ху с соавторами [26] при исследовании сорбции Pu(VI) на поверхности Mn-замещенного гематита с помощью XAFS спектроскопии также было обнаружено восстановление сорбата до Pu(IV), при этом расстояния Pu-Fe составили $3,33-3,36 \text{ \AA}$.

Таким образом, наблюдаемые расстояния $3,45 \pm 0,05 \text{ \AA}$, полученные для исследуемых образцов, соответствуют взаимодействию Pu-Fe, которое характерно для хемосорбированной формы плутония ($\equiv\text{Fe-O-Pu(OH)}_n$).

Таблица 10.2 – Структурные параметры исследуемых образцов, полученные в результате обработки EXAFS спектров

Образец	Сфера	R, Å	N	σ^2 , Å ²	Ссылка
Образец 1	Pu – O1	$2,22 \pm 0,02$	$3,5 \pm 0,6$	0,001	Данная работа
	Pu – O2	$2,38 \pm 0,02$	$3,8 \pm 0,5$	0,001	
	Pu - Fe	$3,46 \pm 0,04$	$1,9 \pm 0,6$	0,009	
	Pu - Pu	$3,80 \pm 0,01$	$5,7 \pm 1,5$	0,006	
Образец 2	Pu – O1	$2,27 \pm 0,02$	$4,9 \pm 1,3$	0,003	Данная работа
	Pu – O2	$2,44 \pm 0,04$	$3,2 \pm 0,6$	0,003	
	Pu - Fe	$3,40 \pm 0,03$	$1,6 \pm 0,8$	0,009	
	Pu - Pu	$3,82 \pm 0,01$	$4,6 \pm 1,7$	0,005	
PuO₂	Pu - O	2,34			[125]
	Pu - Pu	3,81			

Таким образом, согласно данным XAFS при сорбции Pu(V,VI) на поверхности гематита происходит образование соединения, по структуре аналогичного PuO₂.

Для подтверждения этих результатов, а также для исследования распределения плутония был использован метод ПЭМВР в комбинации с ЭДС.

На рисунке 10.17 представлены СПЭМ изображение **образца 1**, описанного выше. С помощью ЭДС было показано, что после 6 месяцев сорбции, в образце присутствуют отдельные плутоний-содержащий частицы, которые представляют собой агломераты наночастиц размером 1-3 нм с выраженной кристаллической структурой (рисунок 10.18, рисунок 1 в приложении). С помощью обратного преобразования Фурье было установлено, что наночастицы обладают кубической структурой (рисунок 10.18). Для обнаруженных частиц были определены межплоскостные расстояния, которые соответствуют аналогичным расстояниям для структуры диоксида Pu(IV) [125] (Таблица 10-3). Эти результаты согласуются с результатами,

полученными после обработки EXAFS спектров, и подтверждают образование частиц состава $\text{PuO}_{2+x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 10.3 – Межплоскостные расстояний $\text{PuO}_{2+x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, определенные из ПЭМВР и соответствующие кристаллографические данные

	$d_1, \text{Å}$	$d_2, \text{Å}$	$d_3, \text{Å}$	$d_4, \text{Å}$	$d_5, \text{Å}$	Ссылка
Pu(V,VI)						
сорбированный на гематите	$2,60 \pm 0,05$	$1,80 \pm 0,05$	$1,25 \pm 0,02$	$1,06 \pm 0,02$	$0,88 \pm 0,02$	Данная работа
PuO_2	2,6991	1,9085	1,3495	1,1019	0,8997	[125]

Описанные выше результаты исследования методами XAFS и ПЭМВР полностью подтверждают результаты исследования кинетики сорбции и свидетельствуют о медленном восстановлении Pu(V,VI) и образовании кристаллических наночастиц состава $\text{PuO}_{2+x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

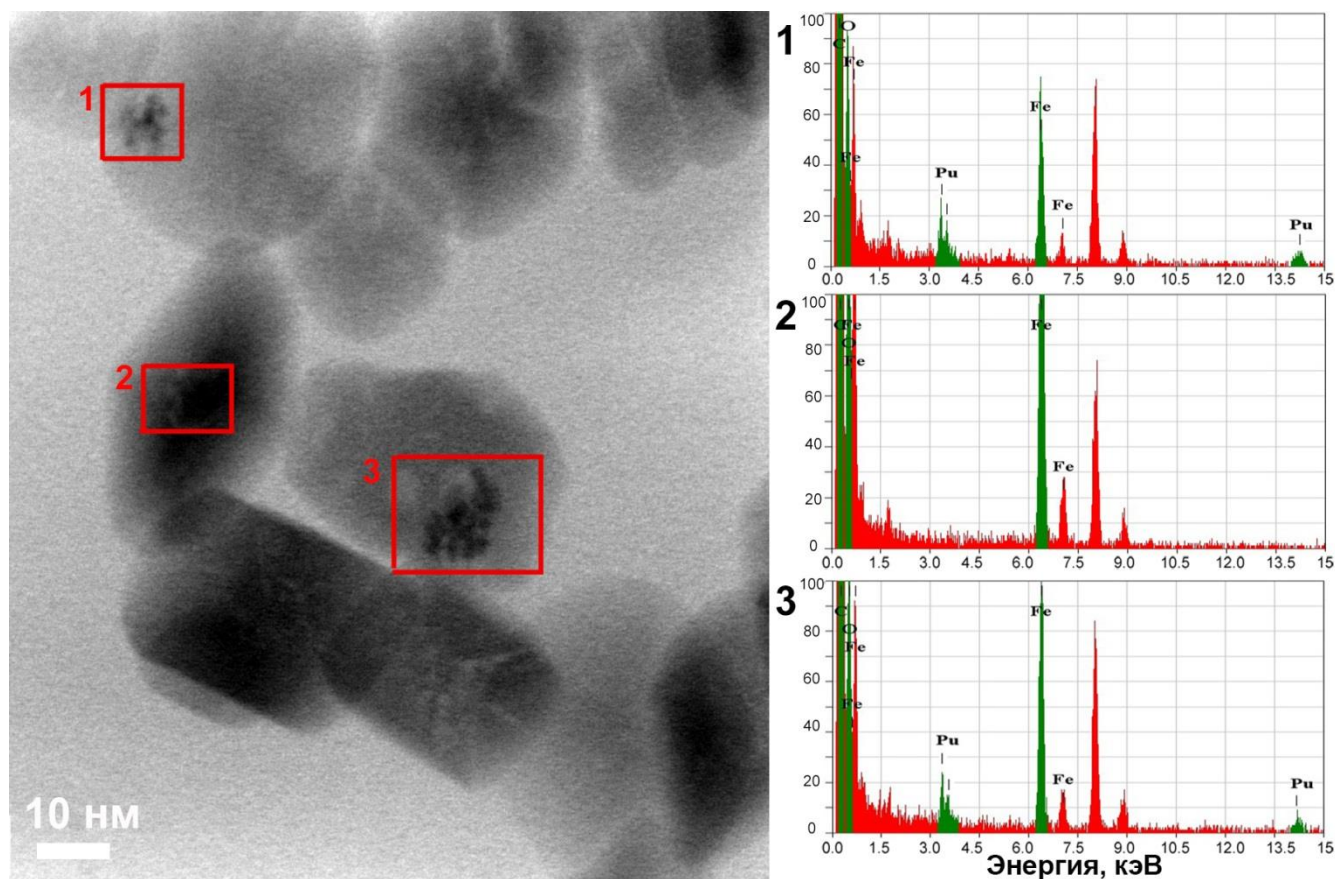


Рисунок 10.17 – Изображение **образца 1**, полученное методом СПЭМ и соответствующие отмеченным областям спектры ЭДС. Время контакта фаз - 6 месяцев.

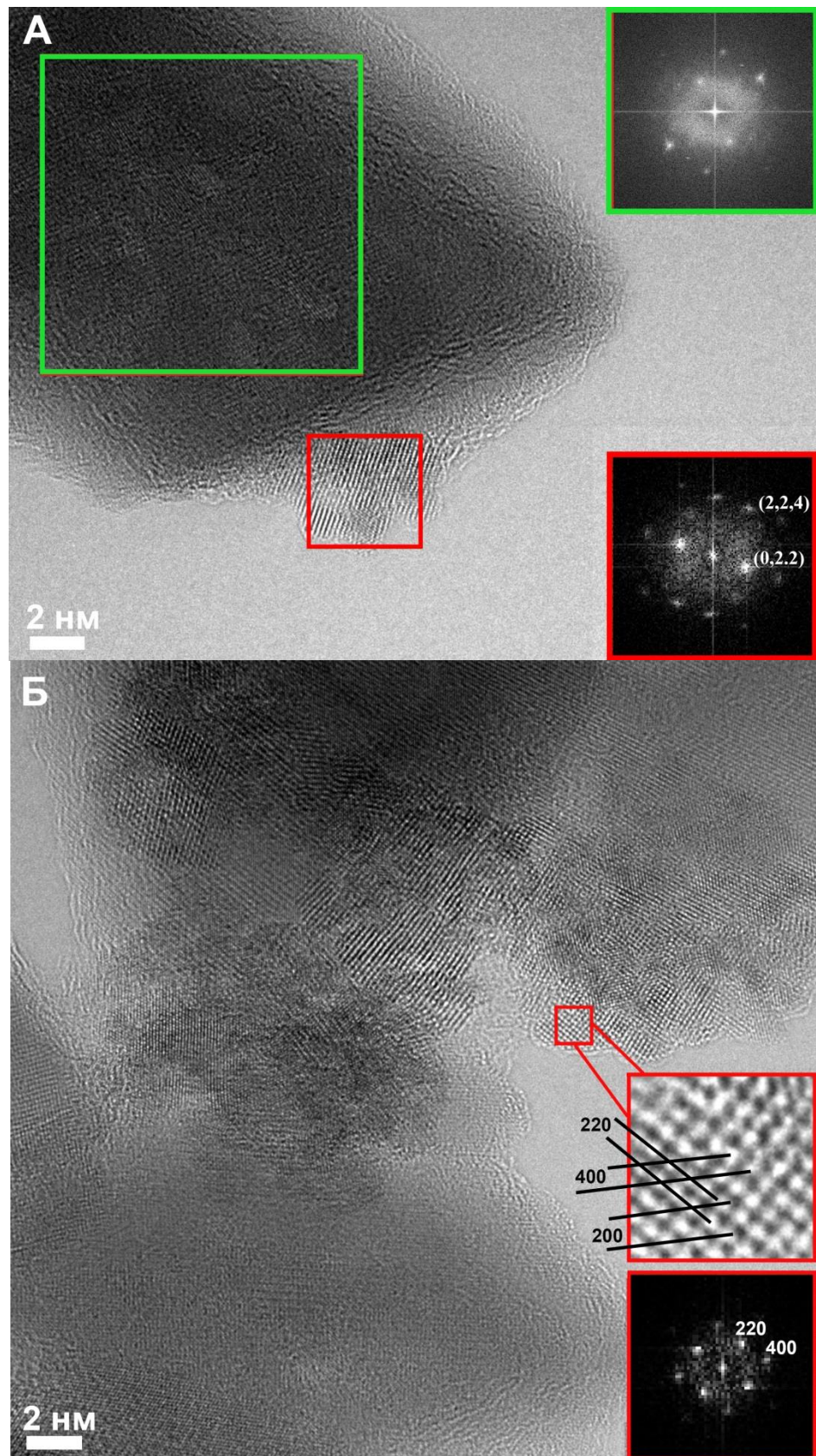


Рисунок 10.18 – Изображения **образца 1**, полученные методом ПЭМВР после 6 месяцев контакта двух фаз. Врезки представляют собой преобразование Фурье, соответствующее выделенным цветами областям (красный цвет соответствует $\text{PuO}_{2+x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, зеленый – гематиту).

10.4 Выщелачивание плутония, сорбированного на поверхности гематита

Ранее в литературе было показано, что восстановление Pu(V,VI) на поверхности окси/оксигидроксидов железа при сорбции, приводит к образованию физико-химических форм, обладающих высокой кинетической стабильностью (низкая скорость растворения при низких значениях pH) [20, 27].

В данной работе были исследованы полнота и кинетика выщелачивания плутония с поверхности гематита хлорной кислотой при pH ~1,3. Одновременно были проведены эксперименты по выщелачиванию валентных аналогов плутония – Am(III), Th(IV) и U(VI), сорбированных на поверхности гематита (рисунок 10.19). Аналогично литературным данным, было обнаружено, что U(VI) и Am(III) количественно переходят в раствор, даже при протекании большого времени контакта двух фаз при сорбции. В случае Th(IV) наблюдается небольшое замедление кинетики выщелачивания.

Для плутония были проведены эксперименты по его выщелачиванию с поверхности гематита в экспериментах, где он исходно находился в различных степенях окисления и концентрациях, а также после различного времени контакта фаз до выщелачивания (рисунок 10.20). Видно, что выщелачивание плутония является существенно более медленным процессом, чем выщелачивание других актинидов. В случае нано- и микромолярных концентраций постоянная концентрация плутония в растворе не достигается даже после 200 часов выщелачивания. Такое медленное выщелачивание может быть связано с двумя факторами: протеканием окислительно-восстановительных реакций в процессе выщелачивания и с образованием кинетически инертных наночастиц $\text{PuO}_{2+x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Было также установлено, что время уравнивания гематита с раствором, содержащим плутоний при сорбции ($t_{\text{сорб}}$) влияет на кинетику выщелачивания. С увеличением этого времени, скорость выщелачивания уменьшается.

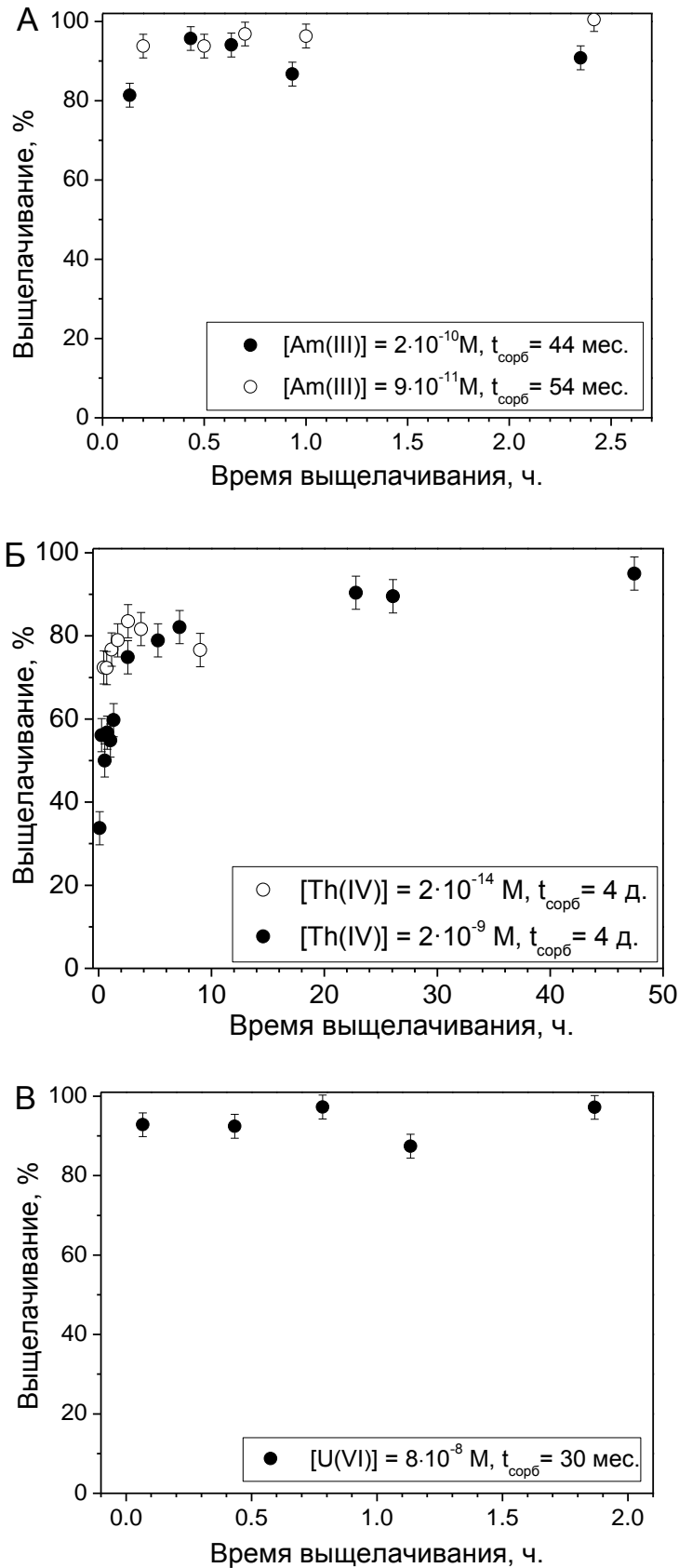


Рисунок 10.19 – Кинетика выщелачивания (А) Am(III), (Б) Th(IV) и (В) U(VI), сорбированных на поверхности гематита $[\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3] = 10 \text{ м}^2/\text{л}$, $I = 0,1 \text{ М NaClO}_4$, $t_{\text{сорб}}$ – время контакта фаз при сорбции.

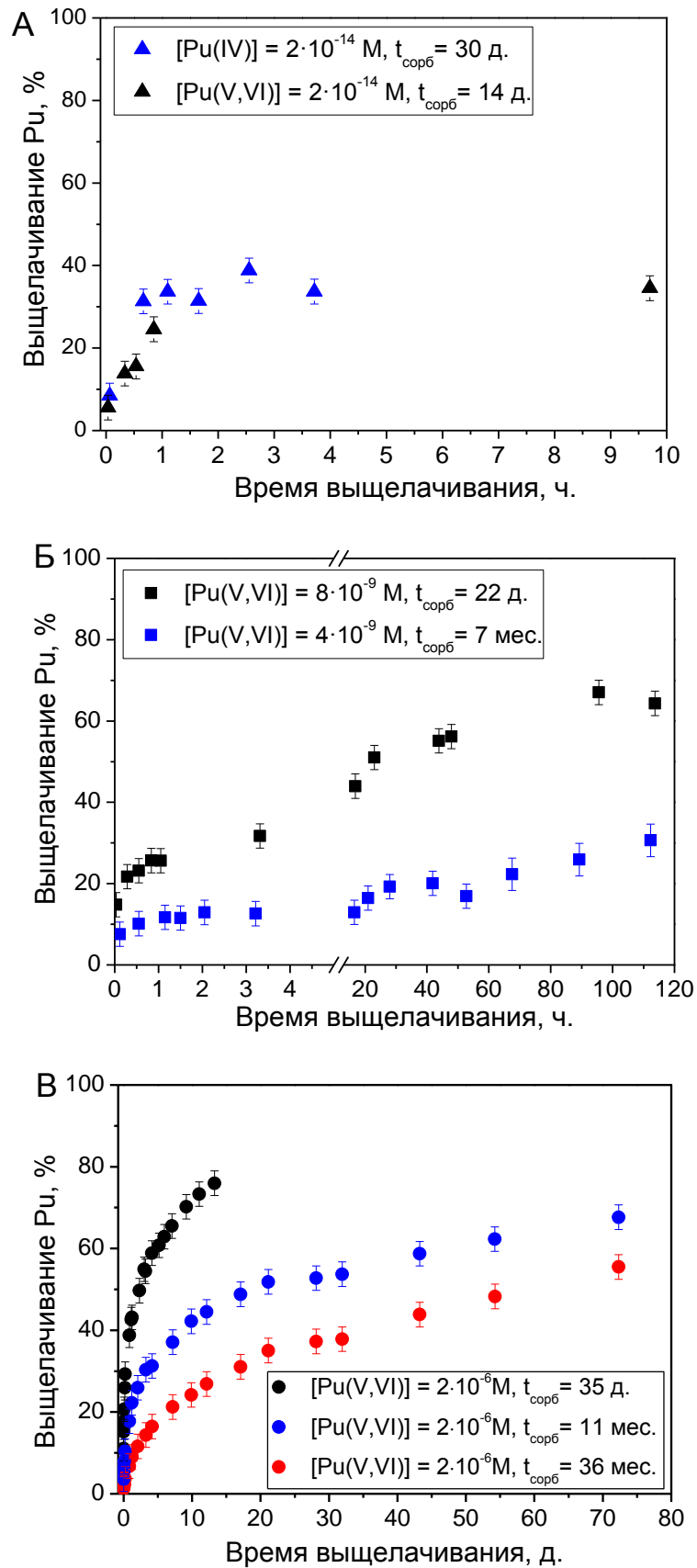


Рисунок 10.20 – Кинетика выщелачивания Pu(IV,V,VI), сорбированного на поверхности гематита при (А) фемтомолярных, (Б) наномолярных и (В) микромолярных концентрациях. $t_{\text{сорб}}$ – время контакта гематита с раствором, содержащим плутоний при сорбции, предшествующее выщелачиванию.

Было проведено численное описание кинетики выщелачивания плутония с поверхности гематита. В отличие от сорбции, выщелачивание не описывается уравнением реакции первого порядка, поэтому было записано уравнение кинетики выщелачивания в общем виде:

$$\frac{d[Pu]}{dt} = k_v \cdot ([Pu]_0 - [Pu])^n, \quad (10.7)$$

где $[Pu]_0$ – равновесная концентрация плутония, соответствующая количественному выщелачиванию, k_v – константа скорости выщелачивания, n – порядок реакции.

Типичная кинетика выщелачивания и соответствующее ей описание согласно приведенному уравнению показана на рисунке 10.21. Отклонение экспериментальных точек от зависимости быть связано с тем, что предложенная модель не учитывает изменение поверхности растворяющихся наночастиц $PuO_{2+x} \cdot nH_2O$.

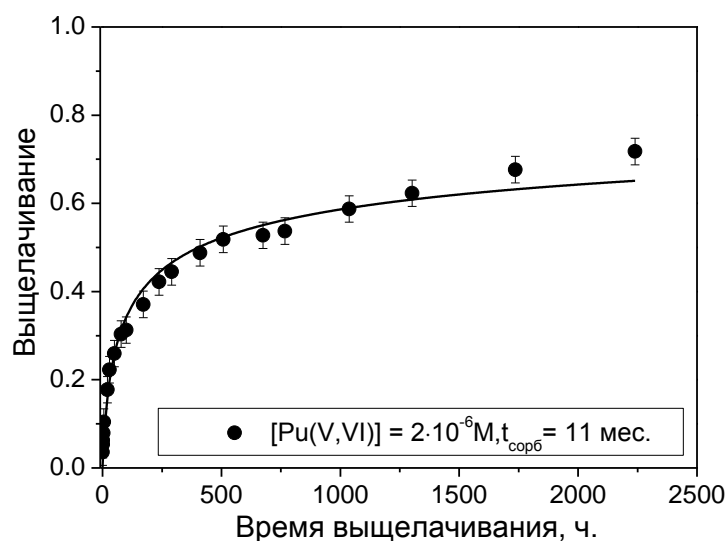


Рисунок 10.21 – Кинетика выщелачивания плутония с поверхности гематита. Линией показано описание зависимости согласно уравнению (10.7).

Экспериментальные данные по выщелачиванию плутония при нано- и микромолярных концентрациях были описаны с использованием приведенного кинетического уравнения. Все зависимости хорошо описываются с использованием $n = 6$. При этом константа скорости выщелачивания уменьшается с увеличением времени контакта гематита и раствора, содержащего плутоний при сорбции (рисунок 10.22). Такое поведение может свидетельствовать о том, что происходит медленное старение, приводящее к увеличению степени кристалличности наночастиц состава $PuO_{2+x} \cdot nH_2O$.

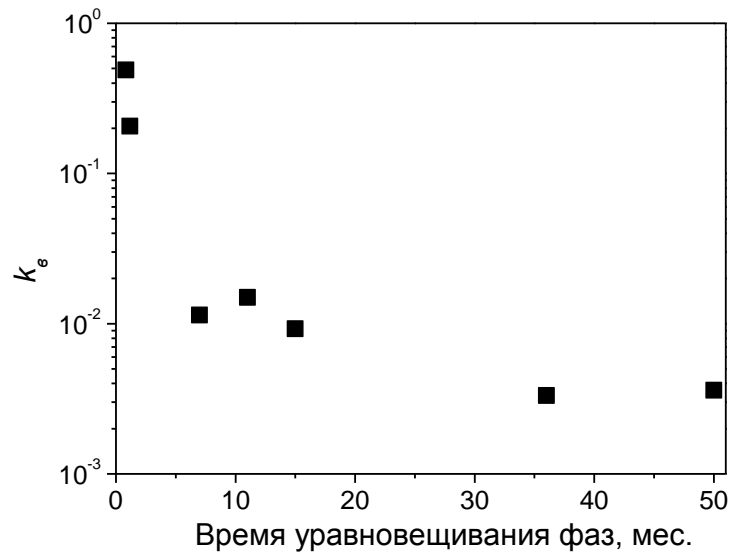


Рисунок 10.22 – Изменение константы скорости выщелачивания при увеличении времени уравнивания гематита и раствора, содержащего плутоний при сорбции.

Важно заметить, что зависимости кинетики выщелачивания плутония при нано- и микромолярных концентрациях схожи (рисунок 10.23), что может свидетельствовать о том, что физико-химические формы плутония в этом диапазоне концентраций, по-видимому, одинаковые.

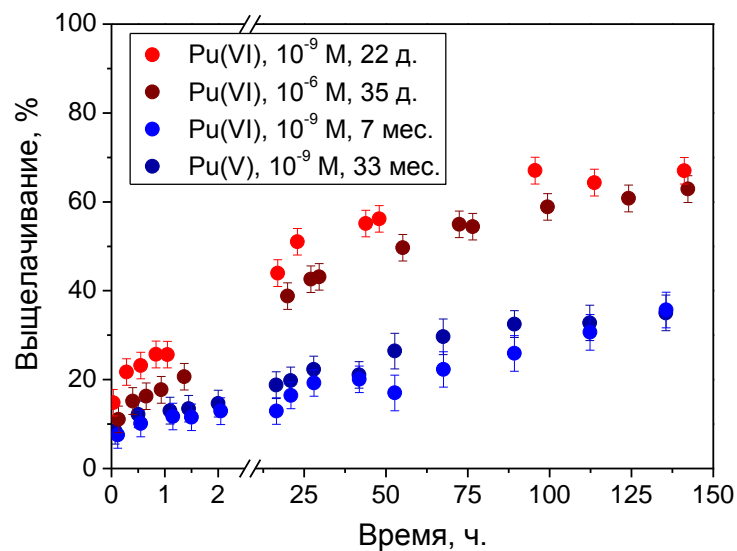


Рисунок 10.23 – Кинетика выщелачивания плутония, сорбированного на поверхности гематита, при различных его концентрациях.

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

11.1. Определение физико-химических форм плутония, сорбированного на поверхности анатаза методами XAFS и ПЭМБР

Аналогично описанному выше исследованию взаимодействия Pu(IV) и Pu(V,VI) с коллоидными частицами гематита, было исследовано взаимодействие Pu(V,VI) коллоидными частицами диоксида титана (анатаз), который является одним из распространённых природных минералов. Кроме того, выбор его в качестве объекта исследования связан с его химическими свойствами: оксид титана крайне мало растворим, химически устойчив, обладает хорошими сорбционными свойствами.

Для определения физико-химических форм и локального распределения плутония методом XANES, EXAFS и ПЭМБР было приготовлено два образца Pu(V,VI), сорбированного на поверхности TiO₂, в различных условиях освещенности: в темноте и при дневном свете. Условия приготовления образцов представлены в таблице 11.1.

Таблица 11.1 – Условия приготовления образцов Pu(V,VI), сорбированного на поверхности TiO₂, для исследования методами XAFS и ПЭМБР

	[Pu], М	[TiO ₂], м ² /л	[TiO ₂]/[Pu]	pH	Время контакта фаз, мес.	Доступ света
Образец 3	2,3·10 ⁻⁶	2,4	3,9	6,5	11	есть
Образец 4	9,9·10 ⁻⁷	2,6	9,5	6,3	2	нет

На рисунке 11.1 представлены XANES спектры исследуемых образцов. XANES спектр исходного Pu(VI) значительно отличается от спектра образца после установления подвижного равновесия в системе по форме и положению края поглощения, в том числе пропадает «ильное» плечо. Таким образом, было показано, что, как и в случае гематита, при сорбции Pu(V,VI) на поверхности анатаза происходит стабилизация Pu(IV).

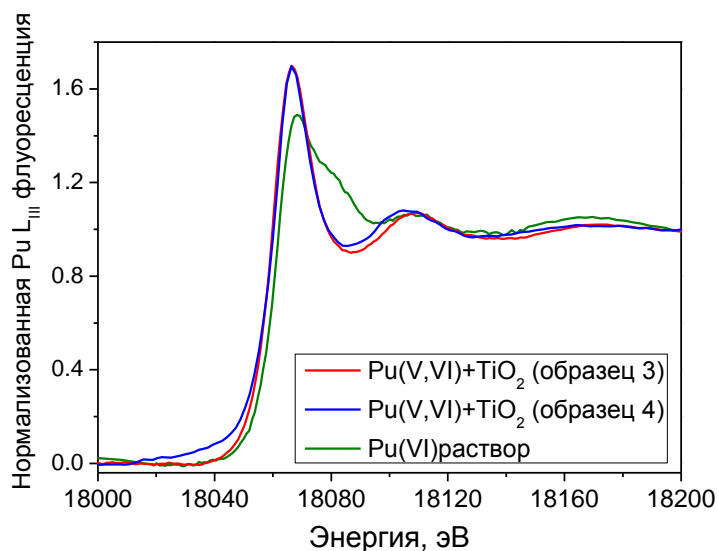


Рисунок 11.1 – XANES спектры Pu(V,VI), сорбированного на TiO₂, и исходного раствора Pu(VI).

На рисунке 11.2 представлены EXAFS спектры исследуемых образцов. Оба спектра имеют схожую структуру, что свидетельствует об отсутствии влияния света на физико-химическую форму плутония на поверхности анатаза. После преобразования Фурье наблюдается 3 основных пика, аналогично спектрам Pu(V,VI), сорбированного на гематите (рисунок 10.15). Полученные спектры были описаны в предположении, что первое расстояние соответствует взаимодействию Pu-O, второе – Pu-Ti, а третье – Pu-Pu. Результаты описания спектров приведены в таблице 11.2.

Наблюдаемые расстояния Pu-O и Pu-Pu в исследуемых образцах близки с аналогичными расстояниями в структуре PuO₂. Что позволяет сделать вывод о том, что при 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 Pu(V,VI), сорбированного на гематите.

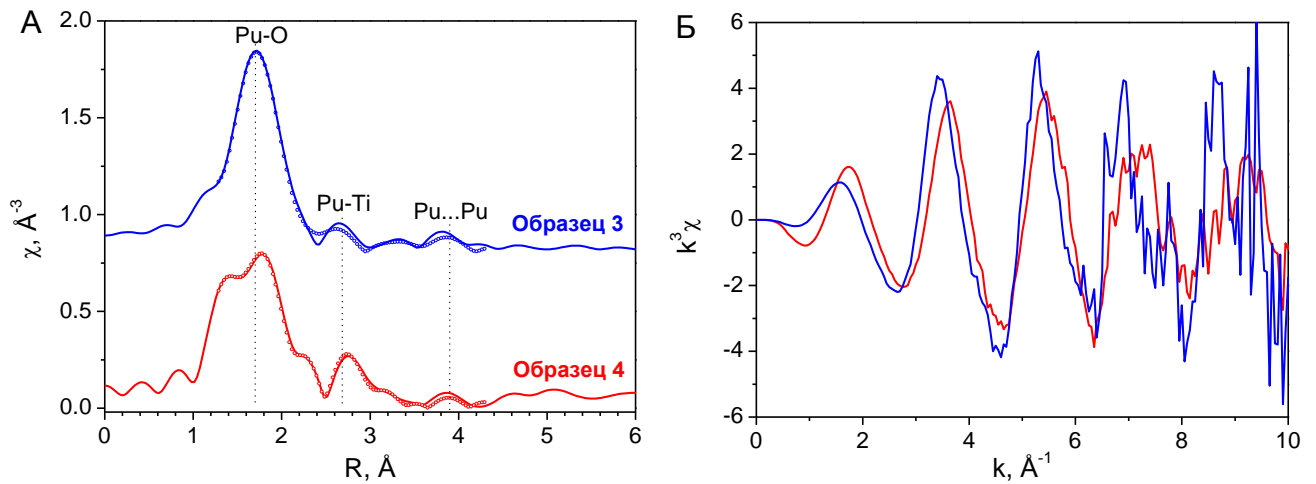


Рисунок 11.2 – (А) Амплитуда преобразования Фурье для образцов Pu(VI,V), сорбированного на поверхности анатаза (точками показано моделирование), и (Б) исходные спектры EXAFS.

Таблица 11.2 – Структурные параметры, полученные в результате обработки EXAFS спектров Pu(VI,V), сорбированного на поверхности анатаза

Образец	Сфера	R, Å	N	$\sigma^2, \text{Å}^2$	Ссылка
Образец 3	Pu – O	$2,28 \pm 0,02$	$6,3 \pm 1,3$	0,009	Данная работа
	Pu -Ti	$3,34 \pm 0,07$	$0,5 \pm 0,4$	0,002	
	Pu - Pu	$3,82 \pm 0,07$	$0,8 \pm 0,7$	0,002	
Образец 4	Pu – O	$2,31 \pm 0,02$	$17,6 \pm 4,6$	0,03	Данная работа
	Pu - Ti	$3,36 \pm 0,03$	$1,0 \pm 0,3$	0,002	
	Pu - Pu	$3,76 \pm 0,01$	$0,3 \pm 0,4$	0,002	
PuO ₂	Pu - O	2,34			[125]
	Pu - Pu	3,81			

На рисунке 11.3 представлены СПЭМ изображение **образца 3**, а так же ЭДС с помощью которого был обнаружен плутоний. В отличие от гематита, на поверхности которого плутоний образует наночастицы состава PuO_{2+x}·nH₂O, в данном случае он распределен равномерно, что демонстрируется элементными картами, приведенными на рисунке 11.3.

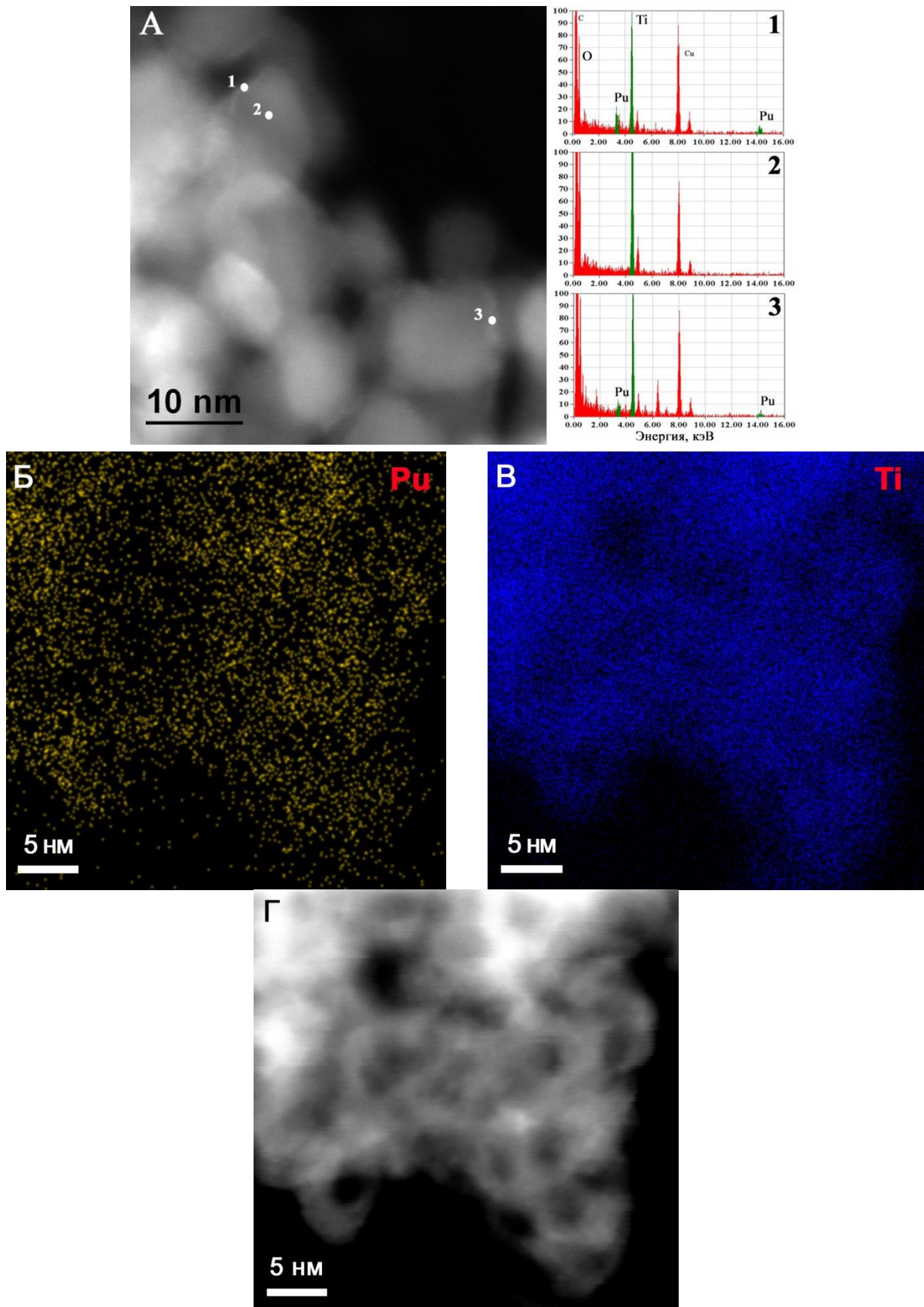


Рисунок 11.3 – (А) Изображение **образца 3**, полученное методом СПЭМ и соответствующие отмеченным областям спектры ЭДС. Карты распределения элементов в образце, построенные по данным ЭДС для (Б) – Pu и (В) – Ti; (Г) – исходное СПЭМ изображение.

Таким образом, было показано, что при сорбции Pu(V,VI) на поверхности TiO₂ также происходит восстановление его до Pu(IV) с образованием частиц PuO_{2+x}·nH₂O, распределение которых по поверхности анатаза более равномерное, чем по поверхности гематита.

11.2. Кинетика сорбции Pu(V,VI) на анатазе. Влияние освещенности

Была исследована кинетика сорбции Pu(V,VI) на поверхности анатаза при нано- и микромолярных концентрациях плутония (рисунок 11.4). Видно, что подвижное равновесие в системе устанавливается за время, превышающее 25 часов. Подобное замедление сорбции связано с протеканием окислительно-восстановительных реакций, поскольку, как было показано выше, в результате сорбции происходит стабилизация Pu(IV) на поверхности частиц анатаза. С увеличением pH скорость сорбции повышается. Сорбция Pu(V,VI) на анатазе значительно быстрее, чем на гематите в аналогичных условиях (см. рисунки 10.8, 10.9). Кроме того, изменение концентрации плутония на два порядка не значительно повлияло на кинетику сорбции Pu(V,VI) на анатазе.

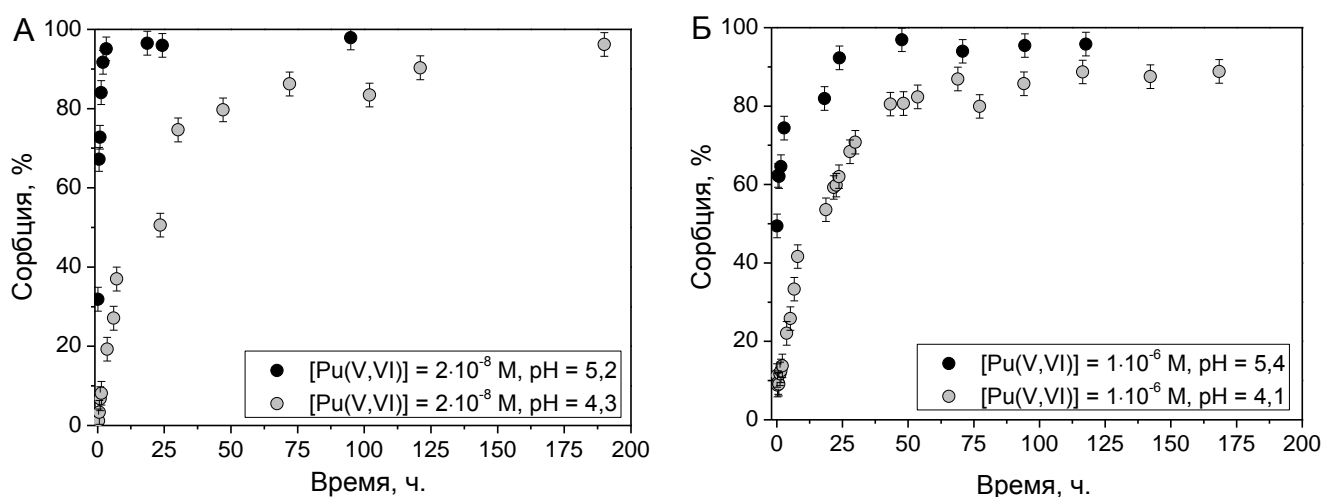


Рисунок 11.4 – Кинетика сорбции Pu(V,VI) на поверхности TiO₂ при (А) – наномолярных и (Б) микромолярных концентрациях ([TiO₂] = 12 м²/л).

Для определения механизма восстановления Pu(V,VI) при сорбции на анатазе были проведены эксперименты при различной освещенности (рисунок 11.5). Было показано, что в случае анатаза освещенность оказывает значительное влияние на кинетику сорбции плутония: под влиянием света она значительно увеличивается.

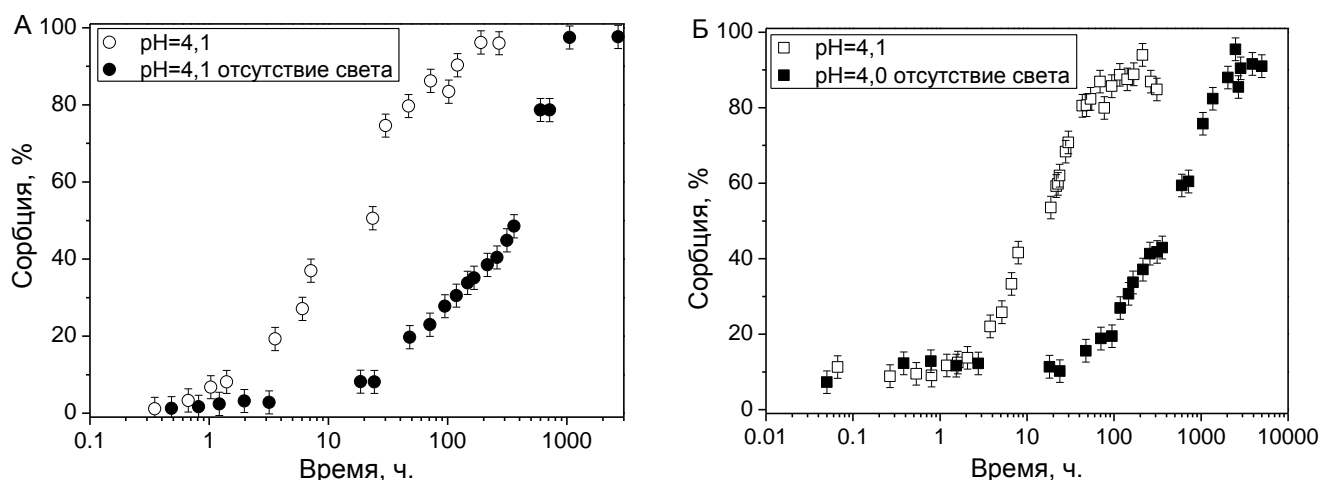


Рисунок 11.5 – Кинетика сорбции Pu(V,VI) на поверхности анатаза при различной освещенности (А) - $[Pu(V,VI)] = 2 \cdot 10^{-8} M$, (Б) - $[Pu(V,VI)] = 1 \cdot 10^{-6} M$. ($[TiO_2] = 12 \text{ м}^2/\text{л}$).

Фотокаталитические свойства TiO_2 известны достаточно давно [126]. Под действием света генерируются электрон-дырочные пары, которые при выходе на поверхность способны вступать в окислительно-восстановительные реакции с адсорбатом (рисунок 11.6). Часть электронов и дырок подвергается рекомбинации. Для фотогенерации источников заряда в TiO_2 необходим свет с длиной волны менее 400 нм. Большое применение нашли фотокаталитические свойства TiO_2 для окисления органических веществ при очистке воды. Однако были показаны примеры, в которых TiO_2 фотокатализирует реакции восстановления [127, 128]. Так в работе Эльета и Бидоглио [128] было показано восстановление сорбированного U(VI) на TiO_2 под действием лазерного излучения. Аналогичные эксперименты с использованием Al_2O_3 (типичного диэлектрика) не привели к изменению степени окисления урана.

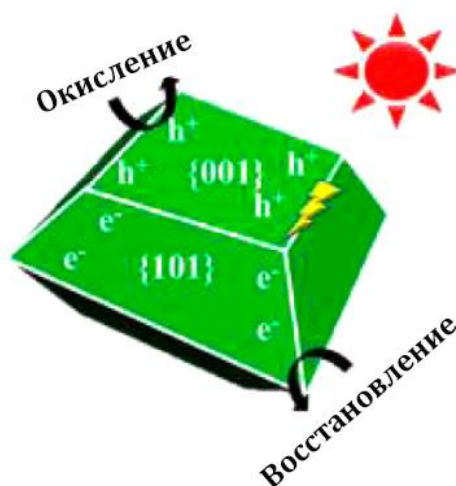


Рисунок 11.6 – Схематическое изображение фотокаталитических свойств TiO_2 [127].

Таким образом, фотокаталитические свойства анатаза являются источником электрона для восстановления Pu(V,VI) при реакции на свету.

В работе была измерена фотокаталитическая активность исследуемых образцов гематита и анатаза по разложению красителя – метиловый оранжевый (таблица 11.3). Результаты свидетельствуют о том, что образцы гематита и анатаза обладают фотокаталитической активностью, при этом фотокаталитическая активность анатаза выше, чем гематита, что согласуется с приведёнными данными по сорбции Pu(V,VI) в присутствие и отсутствие освещения.

Таблица 11.3 – Результаты измерения фотокаталитической активности исследуемых образцов по разложению красителя – метиловый оранжевый

Образец	pH	Константа скорости разложения метилового оранжевого, 1/ч	Фотокаталитическая активность относительно образца Degussa P 25, %
TiO ₂	6,86	-0,050	39
α -Fe ₂ O ₃	6,86	-0,037	29
Degussa P 25	6,86	-0,129	100
В отсутствие твёрдой фазы	6,86	-0,025	20

11.3. Выщелачивание плутония с поверхности диоксида титана. Влияние освещенности

Выщелачивание (как его полнота, так и кинетика) плутония с поверхности TiO₂ также проводилось в присутствие и отсутствие освещения. Как и в случае кинетики сорбции, было установлено значительно влияние освещенности на кинетику выщелачивания плутония. На рисунке 11.7А представлены данные по кинетике выщелачивания плутония с поверхности TiO₂ на свету. Видно, что наблюдается быстрое и количественное выщелачивание плутония. Однако в темноте (рисунок 11.7Б) выщелачивание сильно замедляется и принимает вид аналогичный зависимости для плутония от времени с поверхности гематита.

Быстрая кинетика выщелачивания плутония с поверхности TiO₂ на свету может быть связана с протеканием окислительно-восстановительных реакций. Возможно происходит восстановление плутония до Pu(III) и его быстрое выщелачивание. Доказательство существования Pu(III) в данных условиях является относительно трудной задачей – методы жидкостной экстракции в данном случае затруднены из-за возможности быстрого окисления Pu(III) до Pu(IV) при экстракции.

Для применения спектрофотометрических методов был проведен эксперимент, в котором концентрация плутония была увеличена до $3 \cdot 10^{-4}$ М, при этом концентрация TiO₂

также была увеличена в 100 раз, для сохранения соотношения твёрдая фаза / радионуклид. На рисунке 11.8 представлен спектр поглощения плутония, выщелоченного на свету с поверхности TiO_2 . Полученный спектр совпадает со спектром Pu(III) , что подтверждает гипотезу о восстановлении плутония до Pu(III) в процессе выщелачивания его с поверхности TiO_2 .

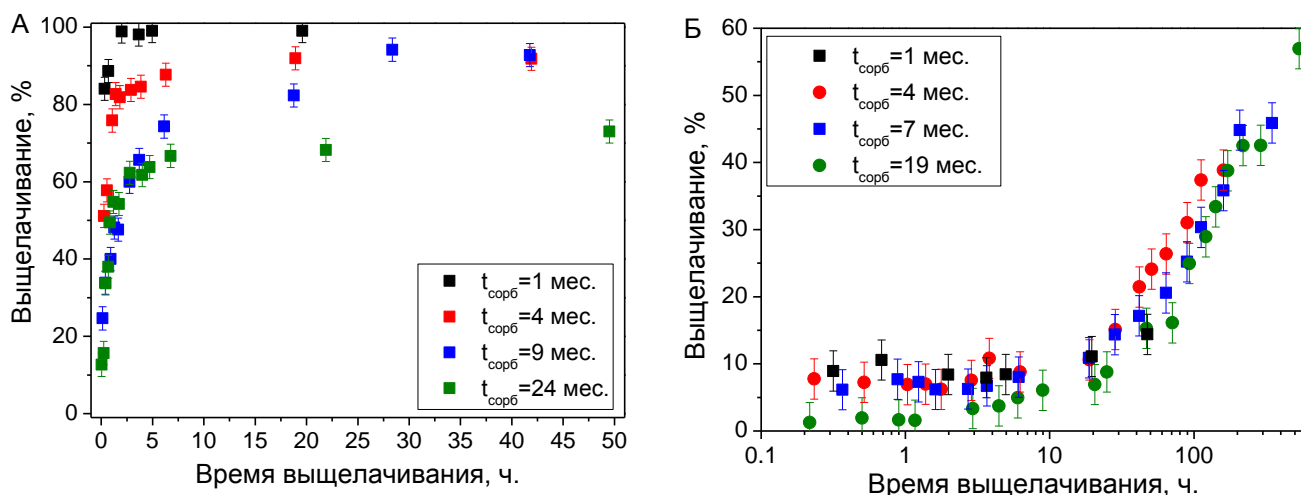


Рисунок 11.7 – Кинетика выщелачивание Pu(V,VI) , сорбированного на поверхности анатаза при микромолярных концентрациях в (А) присутствии и (Б) отсутствие света. $t_{\text{сорб}}$ – время сорбции, предшествующее выщелачиванию.

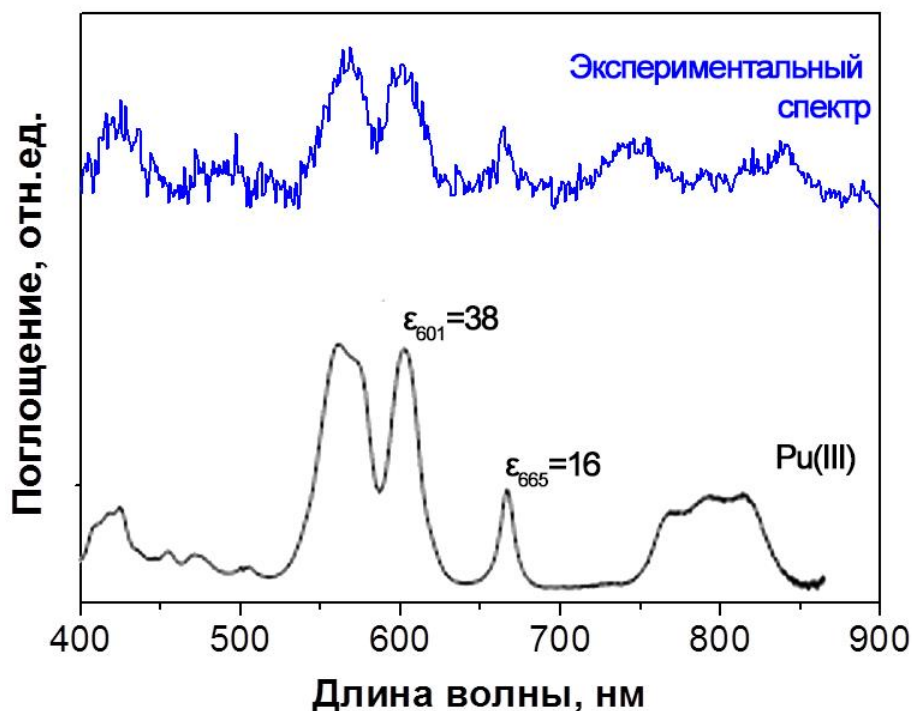


Рисунок 11.8 – Вверху - спектр поглощения плутония, выщелоченного на свету с поверхности TiO_2 , записанный относительно 1М HClO_4 ($[\text{Pu}] = 3,6 \cdot 10^{-4}$ М, $[\text{TiO}_2] = 1260$ м²/л, рН = 3,2, $t_{\text{сорб}} = 2$ мес.). Внизу – спектр поглощения стандартного раствора Pu(III) [118].

Как было отмечено выше, в темноте выщелачивание плутония с поверхности анатаза происходит аналогично выщелачиванию плутония с поверхности гематита. Однако в случае анатаза увеличение времени его контакта с раствором, содержащим плутоний при сорбции, с 1 до 19 месяцев не приводит к изменению кинетики выщелачивания. Это свидетельствует об отсутствии эффекта старения частиц PuO_{2+x} на поверхности TiO_2 .

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

Для определения поведения плутония в условиях окружающей среде и прогнозирования его миграции, необходимо термодинамическое описание его взаимодействия с поверхностью минералов и коллоидных частиц. Для этого необходима информация о механизмах взаимодействия и изменениях физико-химических форм, сопровождающих сорбционные реакции. Протекание окислительно-восстановительных реакций при сорбции Pu(IV,V,VI) на поверхности минералов сильно осложняет термодинамическое описание этого процесса, фактически оставляя существенный пробел в данных о миграционном поведении плутония. В данной работе было предпринято описание сорбции плутония на поверхности анатаза и гематита по схеме, приведенной на рисунке 12-1.

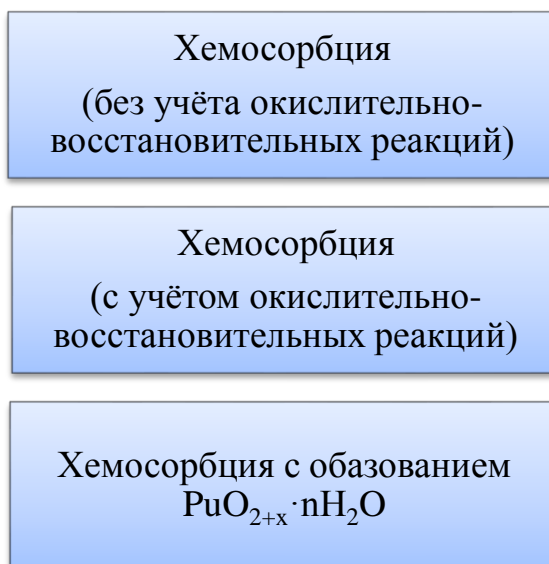


Рисунок 12.1 – Схема моделирования сорбции плутония на поверхности анатаза и гематита.

Полученные выше ЛССЭ (см. раздел 9) для сорбции катионов на поверхности гематита и анатаза могут быть использованы для определения неизвестных констант равновесия сорбционных реакций плутония в различных степенях окисления, как это показано в таблице 12.1.

Таблица 12.1 – Константы равновесия сорбционных реакций плутония в различных степенях окисления на поверхности анатаза и гематита, рассчитанные на основании полученных в данной работе ЛССЭ

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

Используя полученные константы, была предпринята попытка описания сорбции Pu(IV) при фемтомолярных концентрациях, при которых не происходит образования PuO_{2+x} на поверхности гематита, без учета окислительно-восстановительных реакций, аналогично сорбции Th(IV) (рисунок 12.2). Видно, что моделирование сорбции плутония без учета окислительно-восстановительных реакций по аналогии с Th(IV) не дает адекватного описания экспериментальных данных.

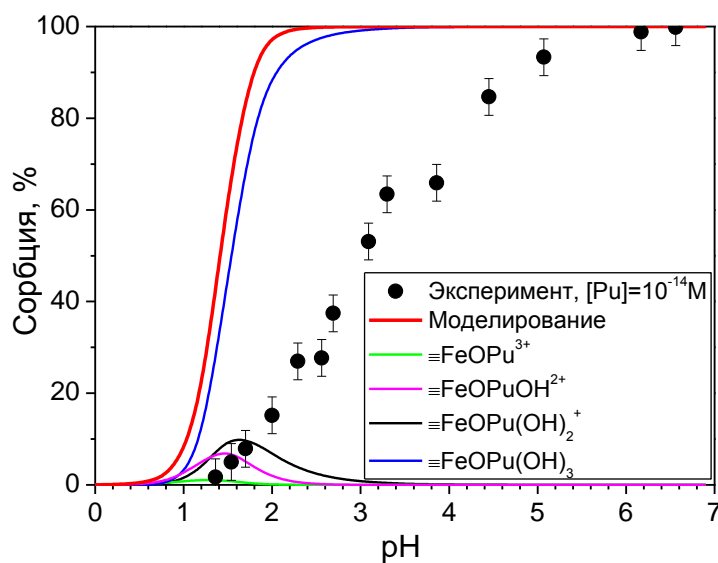


Рисунок 12.2 – Моделирование экспериментальных данных по сорбции Pu(IV) на поверхности гематита при фемтомолярных концентрациях без учёта окислительно-восстановительных реакций. $[\text{Pu(IV)}] = 2 \cdot 10^{-14} \text{ M}$, $[\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3] = 10 \text{ м}^2/\text{л}$.

Для учёта окислительно-восстановительных реакций, сопровождающих сорбцию, необходимы данные об окислительно-восстановительном потенциале в системе, для чего он был измерен в суспензиях гематита и анатаза (рисунок 12.3). Величина Eh в обеих системах принимает близкие значения, что, по всей видимости, обусловлено свободным доступом кислорода, и может быть описана уравнением $pH + pe = 14,5 \pm 0,5$.

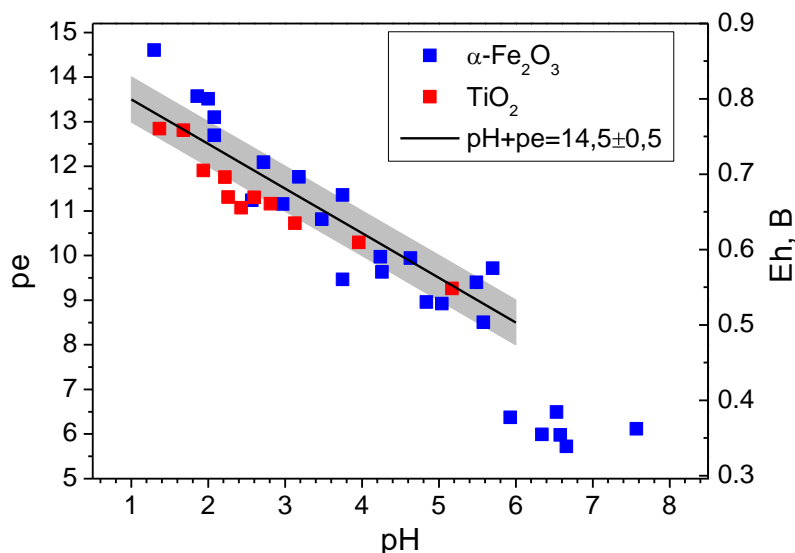


Рисунок 12.3 – Значения окислительно-восстановительного потенциала в системах, содержащих гематит и анатаз ($[\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3] = 10 \text{ м}^2/\text{л}$, $[\text{TiO}_2] = 12 \text{ м}^2/\text{л}$).

По аналогии между реакциями взаимодействия с гидроксильными группами на поверхности минералов и комплексообразования катиона в растворе, возможно построение диаграммы Пурбе с учетом реакций сорбции. Основываясь на этом предположении, были построены диаграммы Пурбе для разных концентраций плутония (10^{-6} и 10^{-14}), учитывающие реакции, представленные в таблице 12.1 (рисунок 12.4). Видно, что добавление сорбционных реакций значительно изменяет диаграмму Пурбе – значительно изменяются области, соответствующие тем или иным степеням окисления. Так, сорбция на гематите значительно увеличивает область стабильности Pu(IV) на диаграмме при его фемтомолярных концентрациях.

Синими точками на рисунке 12.4 обозначены значения окислительно-восстановительного потенциала, соответствующего экспериментальным данным, представленным в данной работе. Видно, что в этих условиях термодинамически стабильным является Pu(IV) сорбированный на поверхности гематита и находящийся в виде комплексов на поверхности: $\equiv\text{FeOPu}^{3+}$, $\equiv\text{FeOPuOH}^{2+}$, $\equiv\text{FeOPu}(\text{OH})_2^+$ и $\equiv\text{FeOPu}(\text{OH})_3$. Таким образом, восстановление Pu(V,VI) при взаимодействии с гематитом обусловлено термодинамической стабильностью сорбированного Pu(IV).

На полученной диаграмме Пурбе были также отмечены доступные литературные данные по сорбции плутония на оксидах железа, в которых были одновременно определены физико-химические формы плутония и окислительно-восстановительные условия.

Черными точками обозначены условия, представленные в работе Пауэла с соавторами [27]. В данной работе была показана стабилизация Pu(IV) на поверхности гематита при pH около 8. При pH 3 было обнаружено отсутствие сорбции плутония на поверхности частиц и показано, что плутоний присутствует в форме Pu(V). Эти данные хорошо согласуются с полученными диаграммами Пурбе.

Зелеными прямоугольниками обозначены условия, представленные в работе Кирш с соавторами [40]. В данной работе методами EXAFS и XANES были исследованы образцы плутония, сорбированного на поверхности магнетита (Fe_3O_4) при относительно высоких концентрациях радионуклида (10^{-5} М) в восстановительных условиях. Данные для магнетита, были нанесены на диаграмму Пурбе в приближении, что сорбционные свойства гематита и магнетита близки. Широкое распределение Eh в данной работе обусловлено различием в экспериментально определенных значениях, полученных до и после центрифугирования суспензии. В результате проделанной работы, авторами было показано, что плутоний в значительной доле (>90%) стабилизируется в форме Pu(III), сорбированного на поверхности магнетита.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что полученные описанным выше методом диаграммы Пурбе адекватно описывают изменения физико-химических форм плутония в коллоидных суспензиях при различных значениях pH и Eh и могут быть применимы для определения поведения плутония в присутствии минеральных частиц. В окислительных условиях при взаимодействии плутония при фемтомолярных концентрациях с оксидами железа стабилизируется Pu(IV), в то время как в восстановительных условиях – Pu(III).

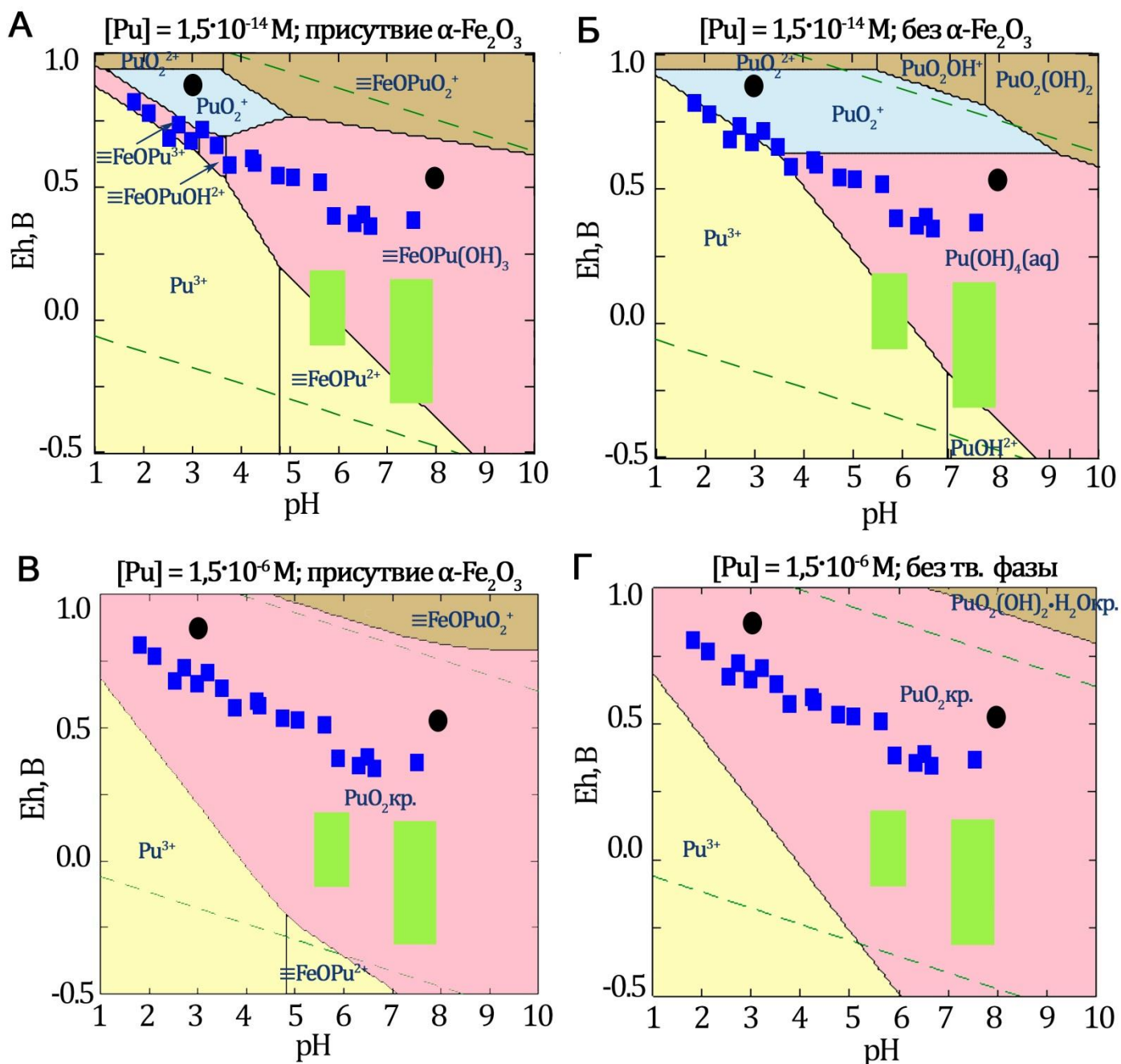


Рисунок 12.4 – Диаграмма Пурбе для плутония в присутствии и отсутствии гематита ($[≡FeOH] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $I = 0,1 \text{ M}$, $t = 25^\circ\text{C}$). Синими квадратами на диаграмме отмечены условия окислительно-восстановительного потенциала для описанных в данной работе экспериментов, зелеными прямоугольниками – в работе Кирш с соавторами [40], черными кругами – в работе Пауэла с соавторами [27].

Аналогичные диаграммы Пурбе были построены для коллоидной суспензии анатаза (рисунок 12.5). Поскольку константы равновесия сорбционных реакций анатаза и гематита близки, что было показано в разделе 9, диаграммы Пурбе плутония в присутствии этих минералов принимают схожий вид. Также как и в случае гематита, при добавлении анатаза значительно увеличивается область стабильности Pu(IV), который присутствует в составе

сорбционных комплексов. В условиях описанных выше экспериментов, основной формой является Pu(IV), сорбированный на поверхности анатаза, что соотносится с выводами, описанными в разделе 10.

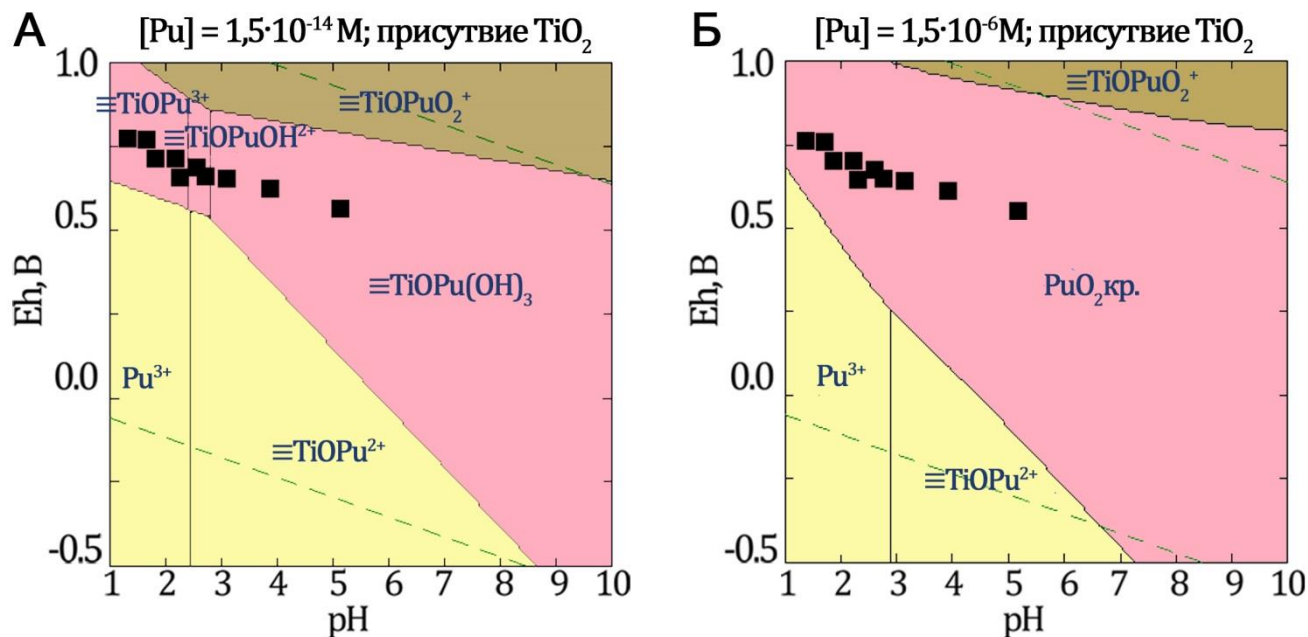


Рисунок 12.5 – Диаграмма Пурбе для плутония при (А) фемто- и (Б) микромолярных концентрациях в присутствии анатаза ($[\equiv\text{TiOH}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{M}$, $I = 0,1 \text{M}$, $t = 25^\circ\text{C}$). Чёрными квадратами на диаграмме отмечены условия окислительно-восстановительного потенциала для описанных в данной работе экспериментов.

Для построения диаграмм Пурбе использовалась неэлектростатическая модель, не учитывающая электростатического взаимодействия катиона с поверхностью в двойном электрическом слое. Такое приближение возможно лишь (1) при низкой степени заполнения поверхности и (2) образовании внутрисферных комплексов при сорбции.

Сложной проблемой при моделировании поведения плутония является отсутствие надежных данных по константам гидролиза Pu(IV). Определить константы гидролиза Pu(IV) крайне сложно, ввиду его крайне низкой растворимости, высокой реакционной способности и склонности образовывать многочисленные полиядерные комплексы в растворе даже при относительно невысоких величинах pH. На сегодняшний день можно выделить три набора величин констант гидролиза Pu(IV) (таблица 12.2). Первый набор констант получен Метивье и Гюймо в 1972 [129] и получен на основании данных по экстракции Pu(IV) теоноилтрифторацетоном, дибензоилметаном и изопропилтрополоном. Второй набор констант опубликован в базе данных программы HYDRA в 2009 [89] и является комбинацией констант, представленных в базе данных NEA 2001 года [130] (гидролиз по первой и четвертой ступеням) и оценочных значений констант гидролиза по второй и третьей ступеням. В обновленной

версии базы данных NEA в 2003 году [131] был представлен новый набор констант гидролиза Pu(IV), существенно отличающийся от предыдущего и рассчитанный на основании данных по растворимости PuO_{2+x}.

Таблица 12.2 – Варианты констант гидролиза Pu(IV)

Реакция	lgK		
	Метивье и Гюймо, 1972 [129]	База данных HYDRA, 2009[89]	База данных NEA, 2003 [131]
$\text{Pu}^{4+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PuOH}^{3+} + \text{H}^+$	-0,45	-0,78	0,6
$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}^+$	-0,75	-2,6	0,6
$\text{Pu}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})_3^+ + 3\text{H}^+$	-3,3	-4,9	-2,3
$\text{Pu}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})_4 + 4\text{H}^+$	-6,3	-6,9	-8,5

На рисунке 12.6А представлено моделирование зависимости сорбции Pu(IV) от pH при фемтомолярных концентрациях с учетом окислительно-восстановительных реакций и электростатического взаимодействия в двойном электрическом слое с использованием различных вариантов констант гидролиза Pu(IV). Видно, что варьирование констант гидролиза Pu(IV) оказывает значительное влияние на положение зависимости сорбции от pH. Набор констант из базы данных HYDRA наилучшим образом описывает полученные экспериментальные данные, поэтому для описания сорбционных данных в дальнейшем будет использован именно этот набор констант. Худшее описание экспериментальных данных по сорбции было получено при использовании констант из базы данных NEA (2003). Этот факт может быть объяснен следующим. Как было отмечено выше, данные константы были получены из данных по растворимости PuO_{2+x}, при этом до сих пор остаётся открытым вопрос о механизмах растворимости PuO_{2+x}, поскольку этот процесс также осложнен протеканием окислительно-восстановительных реакций. К тому же в данном случае из экспериментальных данных зависимости растворимости от pH было рассчитано сразу 5 констант (4 константы гидролиза и произведение растворимости), что может повлечь за собой следующее: вместе этот набор адекватно описывает данные по растворимости, но по отдельности константы использованы быть не могут.

Однако все же можно сделать вывод о том, что моделирование с учетом окислительно-восстановительных реакций адекватнее описывает экспериментальные данные, чем моделирование без их учета (рисунок 12.6Б, 12.2).

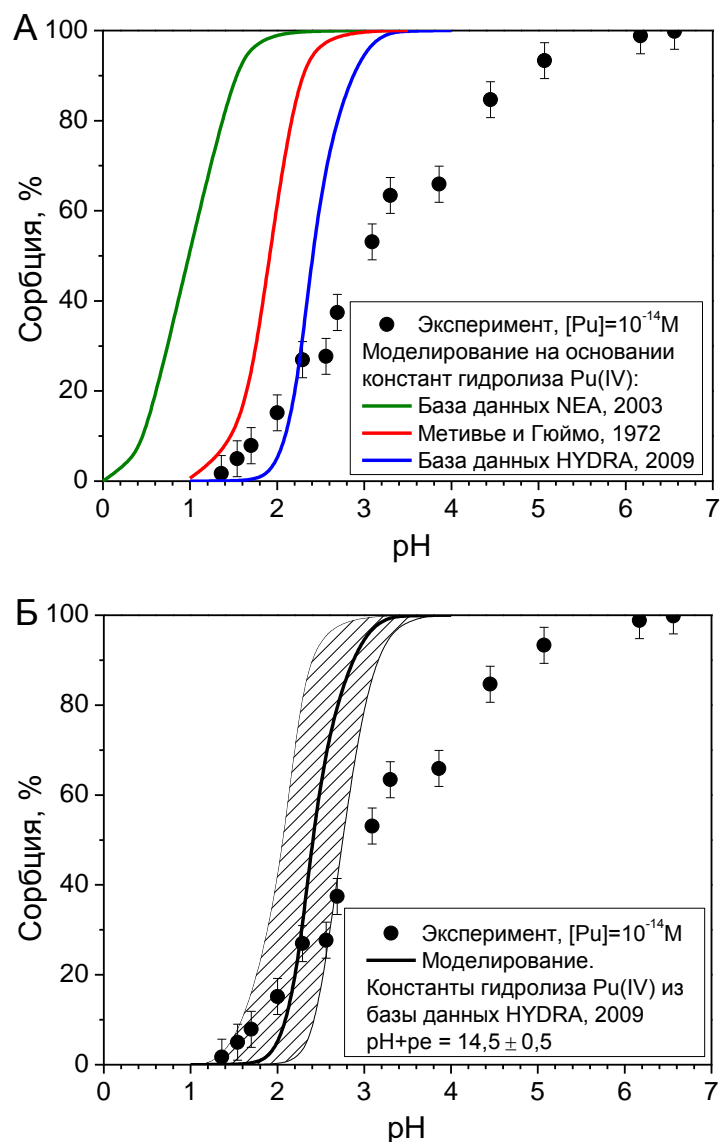


Рисунок 12.6 – Моделирование экспериментальных данных по сорбции Pu(IV) на поверхности гематита при фемтомолярных концентрациях (А) с учетом различных констант гидролиза Pu(IV) ($pH+pe=14,5$); (Б) с использованием констант гидролиза Pu(IV) из базы данных HYDRA ($pH+pe=14,5\pm 0,5$).

Как было отмечено выше, Pu(IV), образующийся на поверхности гематита и анатаза при сорбции, обладает крайне низкой растворимостью. При микромолярных концентрациях плутония было показано образование на поверхности частиц гематита наночастиц PuO_{2+x} . Поэтому описание экспериментальных данных по сорбции Pu(V,VI) на поверхности гематита при микромолярных концентрациях может быть проведено с использованием данных о растворимости PuO_{2+x} . Растворимость диоксида плутония при различных окислительно-восстановительных условиях была подробно рассмотрена Неком с соавторами [67]. Авторами показано, что растворимость PuO_{2+x} сопровождается окислительно-восстановительными реакциями и в растворе могут присутствовать Pu(III), Pu(IV), Pu(V) и Pu(VI) в зависимости от

значения Eh. На основании доступных термодинамических и экспериментальных данных по значению окислительно-восстановительного потенциала была построена зависимость растворимости PuO_{2+x} от pH (рисунок 12.7). Видно, что в растворе одновременно с Pu(IV) присутствуют также Pu(III) и Pu(V).

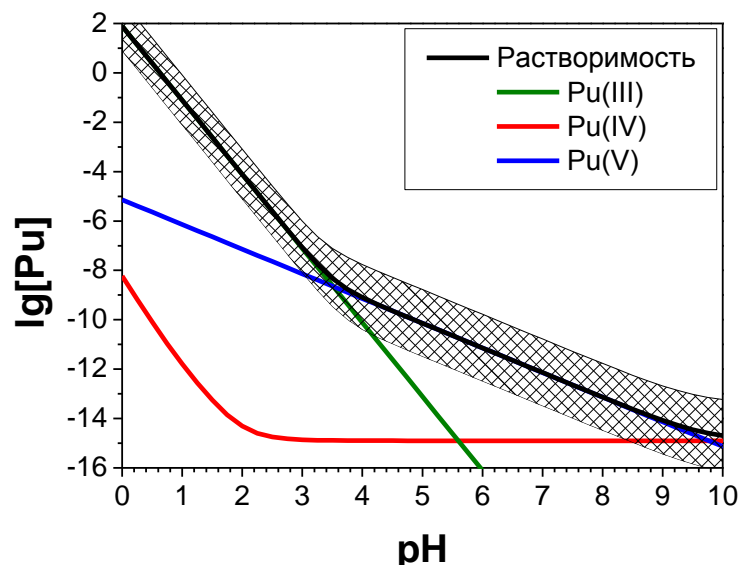


Рисунок 12.7 – Растворимость PuO_{2+x} , рассчитанная на основании термодинамических данных и экспериментальной зависимости $\text{pe} + \text{pH} = 14,5 \pm 0,5$ ($I = 0,1 \text{ M NaClO}_4$).

Экспериментальные данные по сорбции Pu(V,VI) на поверхности гематита при микромолярных концентрациях были сравнены с рассчитанными данными по растворимости PuO_{2+x} (рисунок 12.8). Полученная теоретическая зависимость адекватно соотносится с экспериментальными значениями по сорбции. Небольшое занижение экспериментальных значений сорбции в области нейтральных значений pH может быть связано с двумя факторами: медленной реакцией образования и старения PuO_{2+x} , в результате чего за два года равновесие в системе не было достигнуто, а также влияние морфологии образующихся на поверхности гематита наночастиц PuO_{2+x} на растворимость, что не может быть учтено при использовании доступных термодинамических констант.

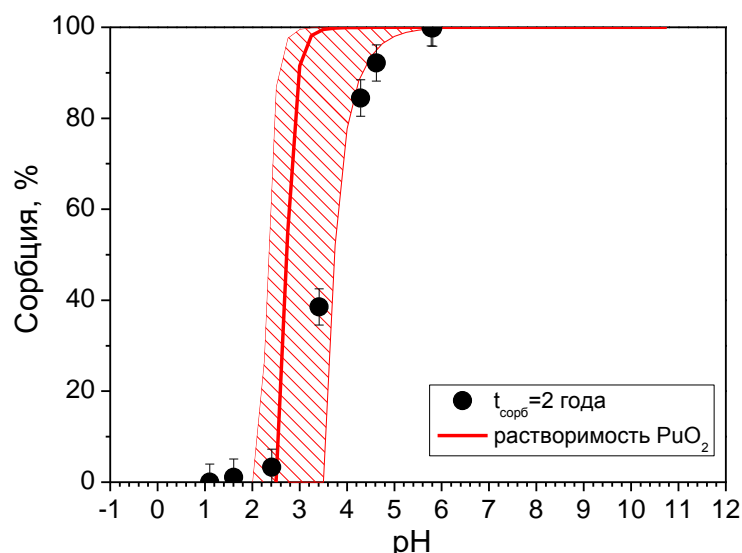


Рисунок 12.8 – Сравнение экспериментальных данных по сорбции Pu(V,VI) на поверхности гематита при микромолярных концентрациях с рассчитанными данными по растворимости

$$\text{PuO}_{2+x}. [\text{Pu(V,VI)}] = 2 \cdot 10^{-6} \text{ M}, [\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3] = 10 \text{ м}^2/\text{л}.$$

Согласно растворимости PuO_{2+x} (рисунок 12.7) при наномолярных концентрациях плутония также возможно образование осадка. Поэтому данные по сорбции Pu(V,VI) на поверхности гематита при наномолярных концентрациях может быть описано как с учётом хемосорбционных реакций, так и с учётом реакций осаждения (рисунок 12.9). И действительно, экспериментальные данные представляют собой суперпозицию теоретических зависимостей для процессов хемосорбции и растворимости (рисунок 12.10). Совместное моделирование реакций сорбции, осаждения и окислительно-восстановительных реакций является трудной задачей и на сегодняшний день является невозможным с применением доступного программного обеспечения.

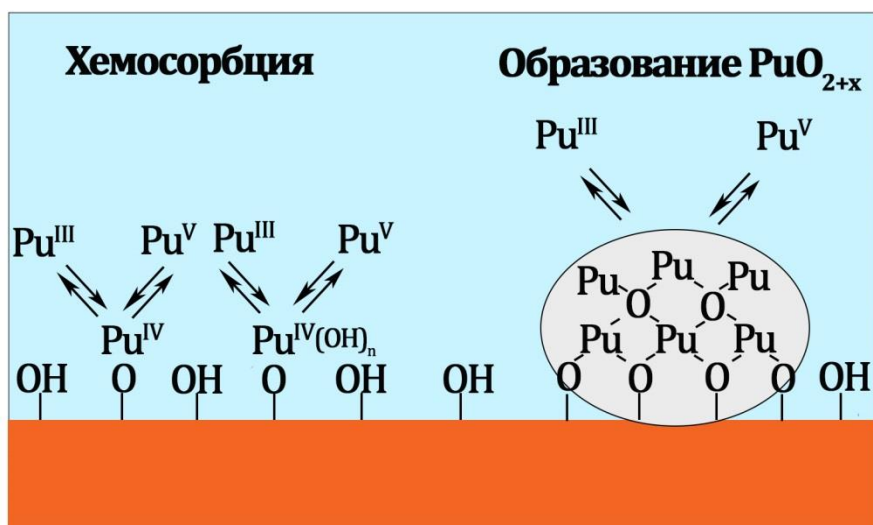


Рисунок 12.9 – Схематическое изображение реакций сорбции и осаждения частиц PuO_{2+x} .

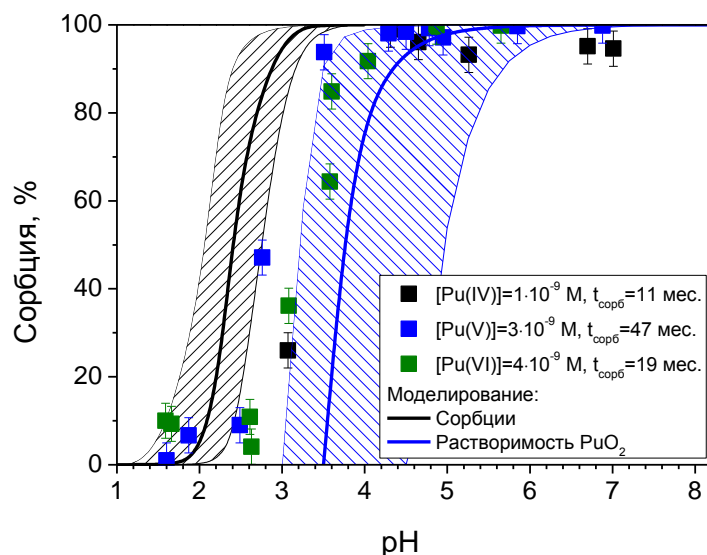


Рисунок 12.10 – Сравнение экспериментальных данных по сорбции Pu(V,VI) на поверхности гематита при наномолярных концентрациях с рассчитанными данными по хемосорбции и растворимости PuO_{2+x}. [Pu(V,VI)] = $4 \cdot 10^{-9}$ М, [α -Fe₂O₃] = 10 м²/л.

Сорбция Pu(V,VI) на поверхности TiO₂ была исследована при общих концентрациях плутония 10^{-8} и 10^{-6} М. При сравнении зависимостей сорбции от pH для этих концентраций было обнаружено их необычное положение на шкале pH (рисунок 12.11). Зависимость сорбции от pH при более высоких концентрациях плутония смещена в область меньших значений pH. В то время как зависимость хемосорбции от pH при увеличении концентрации сорбата должна сохранять своё положение по шкале pH в условиях далеких от насыщения поверхности, а при приближении к насыщению поверхности, должна сдвигаться в область более высоких значений pH. Положение зависимостей сорбции от pH Pu(V,VI) на поверхности TiO₂ свидетельствует о том, что реакция не идет по механизму хемосорбции, поскольку зависимость сорбции Pu(V,VI) на поверхности TiO₂ при его микромолярных концентрациях находится в области более низких значениях pH, чем при концентрациях Pu(V,VI) = 10^{-8} М.

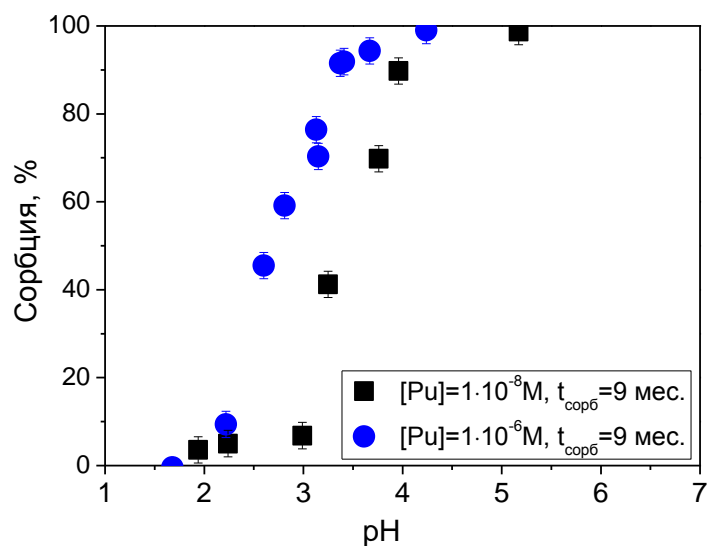


Рисунок 12.11 – Зависимости сорбции Pu(V,VI) на поверхности TiO₂ при общих концентрациях плутония 10⁻⁸ и 10⁻⁶ М. [TiO₂] = 12 м²/л.

Описание сорбции Pu(V,VI) на поверхности TiO₂ при концентрациях плутония 10⁻⁸ и 10⁻⁶ М растворимостью PuO_{2+x} дает адекватную сходимость экспериментальных значений и расчетных (рисунок 12.12). Таким образом, при взаимодействии Pu(V,VI) с частицами TiO₂ при концентрациях плутония ≥10⁻⁸ М происходит его восстановление до Pu(IV), сопровождающееся образованием PuO_{2+x}, равномерно распределенного по поверхности частиц анатаза.

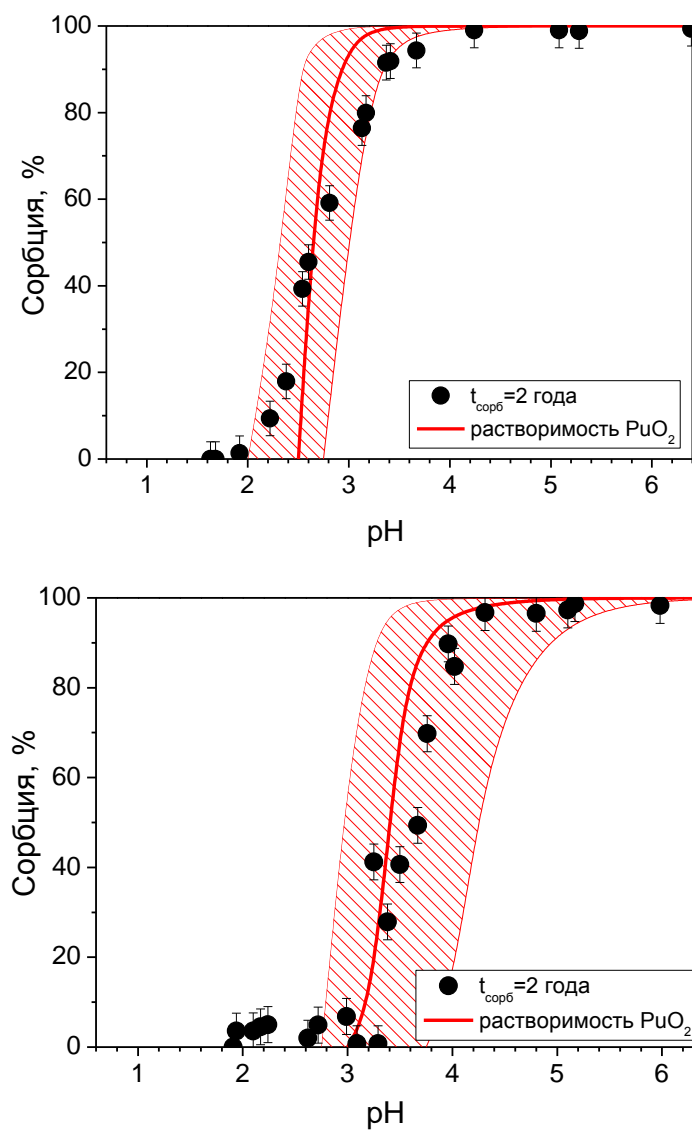


Рисунок 12.12 – Сравнение экспериментальных данных по сорбции Pu(V,VI) на поверхности TiO₂ при концентрациях плутония (А) 10⁻⁶ М и (Б) 10⁻⁸ М с рассчитанными данными по растворимости PuO_{2+x}.

Таким образом, была разработана термодинамическая модель, описывающая поведения плутония в различных степенях окисления в суспензиях α -Fe₂O₃ и TiO₂, с учётом хемосорбции, окислительно-восстановительных реакций и образования PuO_{2+x}.

13. Морфология и поведение в водных растворах истинных коллоидных частиц PuO_{2+x}

Как было показано в разделе 10.3, при взаимодействии Pu(V,VI) с гематитом в водном растворе образуются кристаллические наночастицы состава PuO_{2+x} размером 1-3 нм, образующие более крупные агрегаты. Важным вопросом является влияние условий образования подобных наночастиц – присутствие гематита, величина pH и пр. на их свойства. Другими словами, зависят ли их средний размер, кристалличность, кинетика растворимости от присутствия гематита при их образовании. Для этого были синтезированы истинные коллоидные частицы диоксида плутония методом гидролиза Pu(IV) .

На рисунке 13.1 и на рисунках 2,3,4 в приложении представлены типичные ПЭМВР изображения частиц PuO_{2+x} , полученных гидролизом Pu(IV) при различных pH. Во всех случаях образуются агрегаты, состоящие из наночастиц с размером 1-3 нм. Согласно изображениям ПЭМВР все частицы обладают упорядоченной структурой. Частицы, образовавшиеся при гидролизе Pu(IV) при концентрации $1,6 \cdot 10^{-4}$ М и pH 11, обладают несколько более высокой степенью кристалличности и имеют более выраженную ромбовидную форму. Электронная дифракция данных частиц согласуется с дифракцией структуры PuO_2 . Для данного образца были также получены спектры рентгеновского поглощения. XANES спектр (рисунок 13.2А) подтверждает, что плутоний в частицах присутствует в степени окисления Pu(IV) . Полученный EXAFS спектр (рисунок 13-2б) также соответствует структуре PuO_2 . В нем может быть выделена первая и вторая координационные сферы соответствующие взаимодействиям Pu-O и Pu-Pu . Результаты описания спектра приведены в таблице 13.1.

Все это подтверждает, что при гидролизе Pu(IV) образуются истинные коллоидные частицы, которые представляют из себя кристаллические наночастицы PuO_{2+x} , аналогичные частицам, образующихся на поверхности гематита при сорбции.

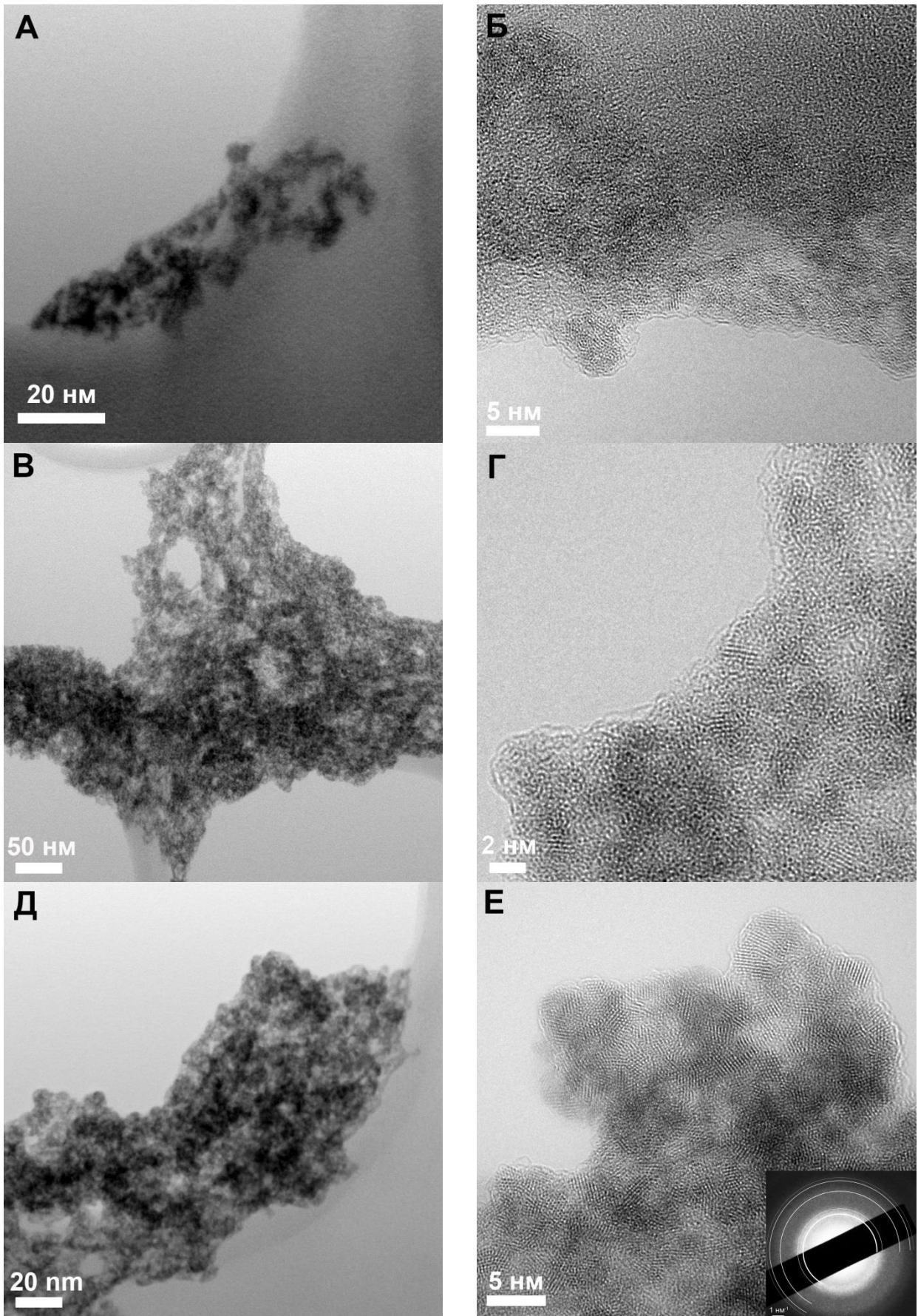


Рисунок 13.1 - Изображения, полученные методом ПЭМВР, истинных коллоидных частиц PuO_{2+x} , полученных гидролизом Pu(IV) при: А,Б – $[\text{Pu(IV)}] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, pH 6; В, Г – $[\text{Pu(IV)}] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, pH 9; Д, Е – $[\text{Pu(IV)}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, pH 11 (на врезке представлена электроннограмма, белыми линиями показана положение рефлексов для PuO_2 [125]).

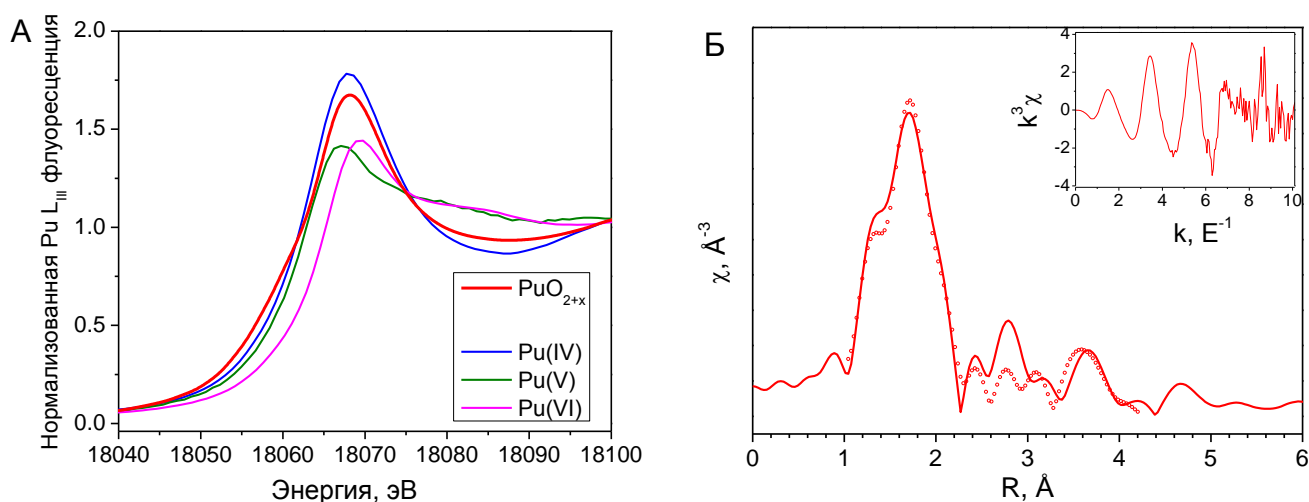


Рисунок 13.2 – (А) XANES спектр и (Б) амплитуда преобразования Фурье для образца истинных коллоидных частиц PuO_{2+x} . На врезке представлен исходный спектр EXAFS. Точками представлено теоретическое описание полученного спектра. $[\text{Pu(IV)}] = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, pH 11.

Таблица 13.1 – Структурные параметры, полученные в результате обработки EXAFS спектра истинных коллоидных частиц PuO_{2+x}

Образец	Сфера	R, Å	N	$\sigma^2, \text{Å}^2$
PuO_{2+x}	Pu – O	$2,31 \pm 0,02$	$7,7 \pm 2,3$	0,015
$([\text{Pu(IV)}] = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}, \text{pH} = 11)$	Pu – Pu	$3,78 \pm 0,03$	$3,5 \pm 2,4$	0,010

Была исследована кинетика выщелачивания истинных коллоидных частиц PuO_{2+x} , в условиях, аналогичным условиям выщелачивания плутония с поверхности гематита и анатаза (pH 1,3, HClO_4). Было обнаружено, что наночастицы PuO_{2+x} характеризуются крайне медленной кинетикой растворения, подвижное равновесие в системе не достигается даже после 100 дней (рисунок 13.3). Кинетики растворимости синтезированных частиц PuO_{2+x} имеют схожи между собой, при этом не было обнаружено значительного влияния pH их осаждения, времени старения и состава раствора при старении. Было проведено сравнение кинетики растворения частиц PuO_{2+x} и кинетики выщелачивания плутония с поверхности частиц гематита и анатаза (поскольку квазиравновесные условия в обеих системах не были достигнуты, было принято считать время 500 часов за квазиравновесное состояние) (рисунок 13.3Б). Видно, что все зависимости имеют схожий между собой вид, что подтверждает близость свойств частиц PuO_{2+x} , образовавшихся на поверхности частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и TiO_2 , и истинных наночастиц PuO_{2+x} .

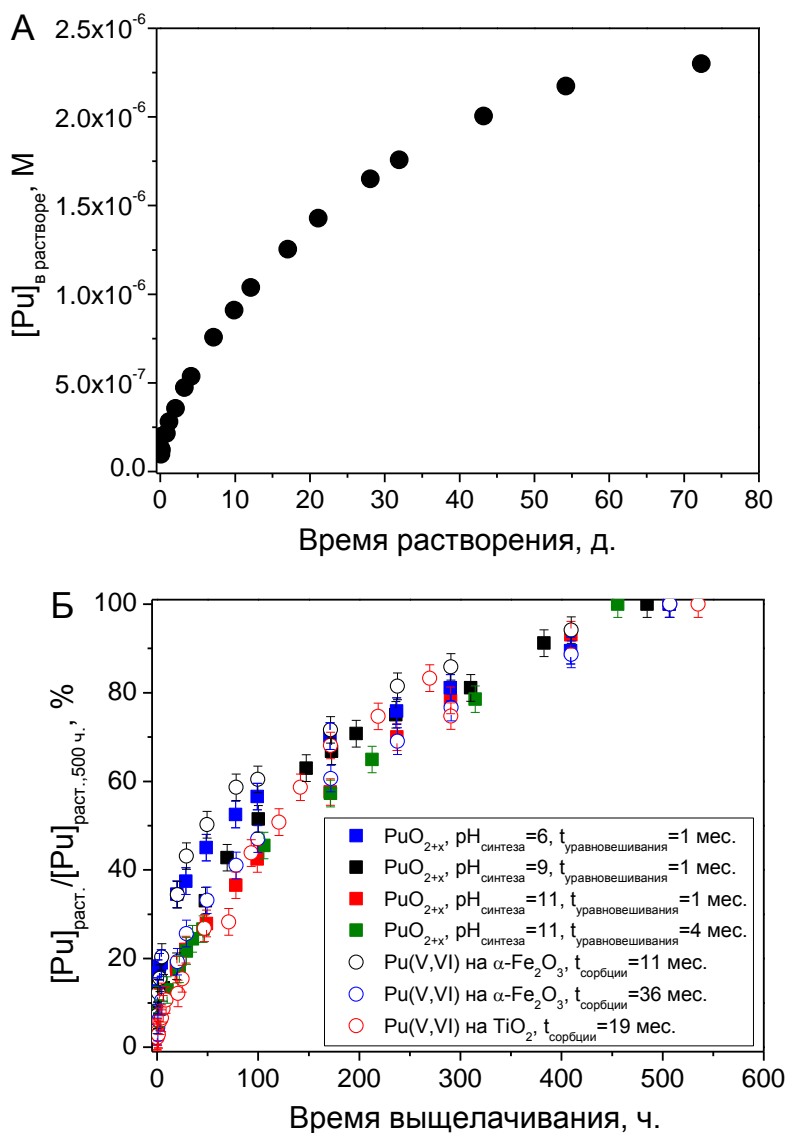


Рисунок 13.3 – (А) Типичная кинетика растворения истинных коллоидных частиц PuO_{2+x} . (Б) сравнение кинетики растворения истинных частиц PuO_{2+x} и кинетики выщелачивания плутония с поверхности $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и TiO_2 ($t_{\text{сорбции}}$ – время уравнивания гематита или анатаза с раствором, содержащим плутоний при сорбции; $t_{\text{уравнивания}}$ – время уравнивания истинных коллоидных частиц в 0,1М NaClO_4 при рН ~7).

Для определения агрегативной устойчивости полученных истинных коллоидных частиц плутония, PuO_{2+x} , был измерен их ζ -потенциал при различных значениях рН и ионной силы (рисунок 13.4). Было установлено, что при увеличении ионной силы до 0,01 М агрегативная устойчивость частиц PuO_{2+x} сильно понижается. На основании зависимостей ζ -потенциала от рН может быть определено значение $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$, которое составило $4,0 \pm 0,3$. Полученное значение не согласуется с литературными данными [63, 64], в которых было показано, что $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ составляет 8-9, однако стоит отметить, что данные по исследованию агрегативной устойчивости истинных коллоидных частиц плутония крайне ограничены и в тех работах, где

это было исследовано, не приведено какой-либо характеристики коллоидных частиц. На основании полученных в данной работе данных, можно сделать вывод о том, что в условиях природных вод (pH 7-8), частицы PuO_{2+x} могут быть устойчивы к агрегации.

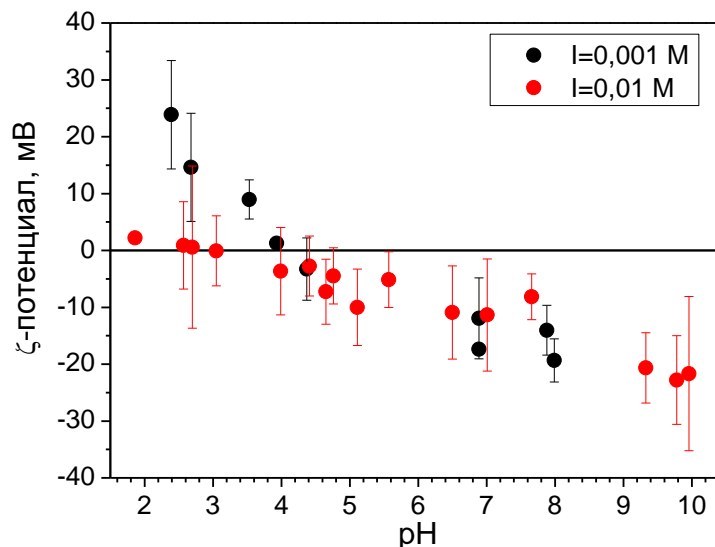


Рисунок 13.4 – Зависимость ζ -потенциала наночастиц PuO_{2+x} от pH суспензии при различных ионных силах (электролит – NaClO_4).

В разделе 10.1 (см. рисунок 10.4), было показано, что при хранении раствора Pu(V,VI) при микромолярных концентрациях и $\text{pH} > 6,5$ со временем происходит образование истинных коллоидных частиц плутония. Было проведено их исследование методом ПЭМВР.

На рисунке 13.5А представлена кинетика образования истинных коллоидных частиц плутония при $\text{pH } 8,4 \pm 0,1$ в водном растворе при $[\text{Pu(V,VI)}] = 2 \cdot 10^{-6}$ М. Перегибы на зависимости связаны с тем, что периодически значение pH корректировалось добавлением разбавленного раствора NaOH . Типичные изображения полученных частиц представлены на рисунках 13.5 Б и В, а также на рисунке 5 в приложении. Как и в случае PuO_{2+x} , полученного гидролизом Pu(IV) , частицы, образовавшиеся из Pu(V,VI) представляют собой агрегаты кристаллических наночастиц, имеющих размеры в диапазоне 1-3 нм.

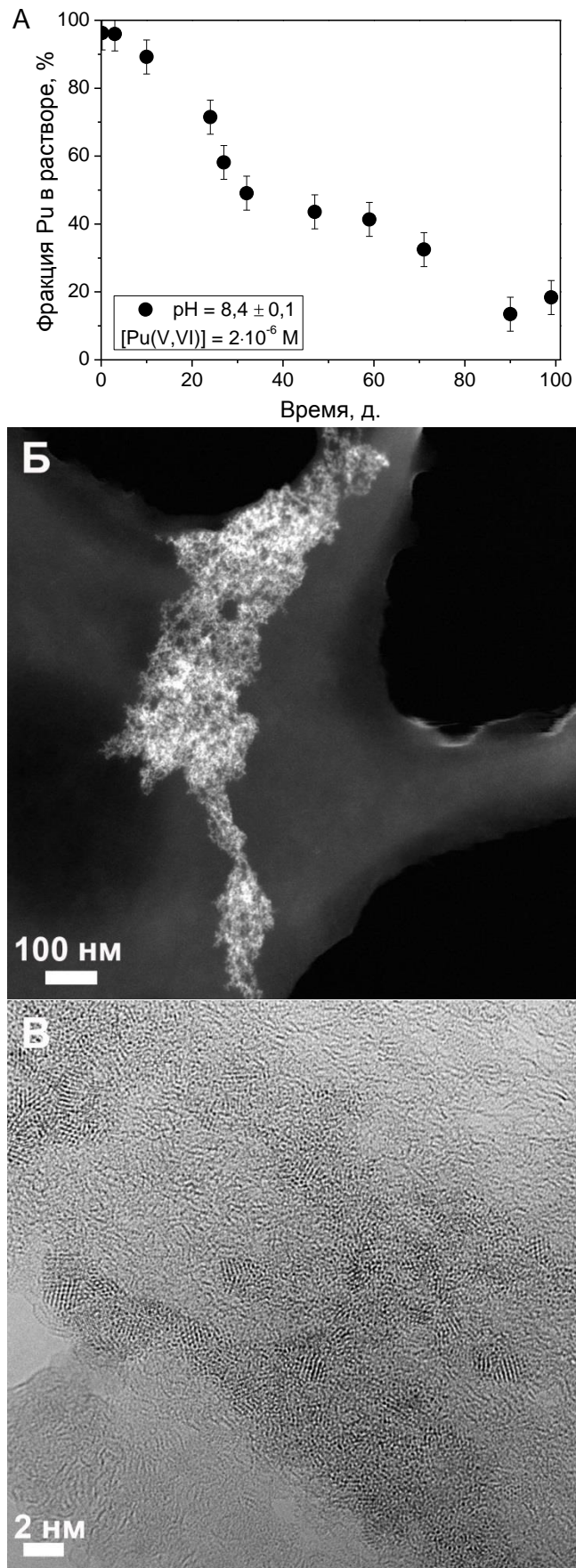


Рисунок 13.5 – (А) – кинетика образования истинных коллоидных частиц плутония при pH = 8,4 ± 0,1 в водном растворе Pu(V,VI). Изображения образовавшихся частиц, полученные методом (Б) – СПЭМ, (В) - ПЭМВР.

Таким образом, при старении Pu(V,VI) происходит его восстановление и образование наночастиц PuO_{2+x}.

Основываясь на полученных результатах можно сделать вывод о том, что кристаллические наночастицы PuO_{2+x} размером около 1-3 нм являются стабильной формой и образуются в различных условиях: как при гидролизе Pu(IV), так и при восстановлении Pu(V,VI) и последующем гидролизе в широком диапазоне концентраций плутония. При этом свойства этих частиц схожи и не обнаружено влияния на них твердой фазы, величины рН или концентрации плутоний. Образующие частицы характеризуются крайне медленной кинетикой растворимости и являются кинетически устойчивой фазой плутония.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Geckeis, H. Actinide geochemistry: From the molecular level to the real system. / H. Geckeis, T. Rabung. // *J.Contam.Hydrol.* - 2008. - V.102. - N.3-4. - P.187-195.
2. Wang, P. Thermodynamic Modeling of the Adsorption of Radionuclides on Selected Minerals. I: Cations. / P. Wang, A. Anderko, D.R. Turner. // *Ind.Eng.Chem.Res.* - 2001. - V.40. - N.20. - P.4428-4443.
3. Goldberg, S. Adsorption-Desorption Processes in Subsurface Reactive Transport Modeling. / S. Goldberg, L.J. Criscenti, D.R. Turner, J.A. Davis, K.J. Cantrell. // *Vadose Zone J.* - 2007. - V.6. - N.3. - P.407-435.
4. Davis, J.A. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. / J.A. Davis, D.B. Kent. // *Rev.Mineral.Geochem.* - 1990. - V.23. - N.1. - P.177-260.
5. Kulik, D.A. Thermodynamic Concepts in Modeling Sorption at the Mineral-Water Interface. / D.A. Kulik. // *Rev.Mineral.Geochem.* - 2009. - V.70. - N.1. - P.125-180.
6. Dzombak, D.A. Surface complexation modelling. Hydrous Ferric Oxide. / D.A. Dzombak, F.M.M. Morel. 1990.
7. Cromieres, L. Sorption of thorium onto hematite colloids. / L. Cromieres, V. Moulin, B. Fourest, R. Guillaumont. // *Radiochim.Acta.* - 1998. - V.88. - P.249-255.
8. Girvin, D.C. Neptunium adsorption on synthetic amorphous iron oxyhydroxide. / D.C. Girvin, L.L. Ames, A.P. Schwab, J.E. McGarrah. // *J.Colloid Interf.Sci.* - 1991. - V.141. - N.1. - P.67-78.
9. Marmier, N. Surface complexation modeling of Yb(III) sorption and desorption on hematite and alumina. / N. Marmier, J. Dumonceau, F. Fromage. // *J.Contam.Hydrol.* - 1997. - V.26. - N.1GAY4. - P.159-167.
10. Marmier, N. Comparing Electrostatic and Nonelectrostatic Surface Complexation Modeling of the Sorption of Lanthanum on Hematite. / N. Marmier, F. Fromage. // *J.Colloid Interf.Sci.* - 1999. - V.212. - N.2. - P.252-263.
11. Naveau, A. Sorption of europium on a goethite surface: influence of background electrolyte. / A. Naveau, F. Monteil-Rivera, J. Dumonceau, S. Boudesocque. // *J.Contam.Hydrol.* - 2005. - V.77. - N.1-2. - P.1-16.
12. <http://www.hzdr.de/db/RES3T.DATAASSEMBLY>. – Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf. - 2014.
13. Davis, J.A. Application of the Surface Complexation Concept to Complex Mineral Assemblages. / J.A. Davis, J.A. Coston, D.B. Kent, C.C. Fuller. // *Environ.Sci.Technol.* - 1998. - V.32. - N.19. - P.2820-2828.

14. Davis, J.A. NEA Sorption Project Phase II. Interpretation and Prediction of Radionuclide Sorption onto Substrates Relevant for Radioactive Waste Disposal Using Thermodynamic Sorption Models: report / J.A. Davis, M. Ochs, M. Olin, T.E. Payne, C.J. Tweed. - OECD, 2005. - 5992.
15. Waite, T.D. Approaches to modelling uranium(VI) adsorption on natural mineral assemblages. / T.D. Waite, J.A. Davis, B.R. Fenton, T.E. Payne. // *Radiochim.Acta.* - 2000. - V.88. - N.9-11. - P.687-693.
16. Payne, T.E. Uranium adsorption on weathered schist - intercomparison of modelling approaches. / T.E. Payne, J.A. Davis, M. Ochs, M. Olin, C.J. Tweed. // *Radiochim.Acta.* - 2004. - V.92. - P.651-661.
17. Кларк, Д.Л. Плутоний. Химия актиноидов и трансактинидных элементов. / Д.Л. Кларк, З.С. Хеккер, Г.Д. Джарвинен, М.П. Ней. Ред. Надыкто Б.А., Тимофеева Л.Ф. РФЯЦ-ВНИИЭФ. - 2010.
18. Sanchez, A.L. The adsorption of plutonium IV and V on goethite. / A.L. Sanchez, J.W. Murray, T.H. Sibley. // *Geochim.Cosmochim.Acta.* - 1985. - V.49. - N.11. - P.2297-2307.
19. Keeney-Kennicutt, W.L. The redox chemistry of Pu(V)O_2^+ interaction with common mineral surfaces in dilute solutions and seawater. / W.L. Keeney-Kennicutt, J.W. Morse. // *Geochim.Cosmochim.Acta.* - 1985. - V.49. - N.12. - P.2577-2588.
20. Powell, B.A. Pu(V)O_2^+ adsorption and reduction by synthetic magnetite (Fe_3O_4). / B.A. Powell, R.A. Fjeld, D.I. Kaplan, J.T. Coates, S.M. Serkiz. // *Environ.Sci.Technol.* - 2004. - V.38. - N.22. - P.6016-6024.
21. Morgenstern, A. Kinetics of the oxidation of Pu(IV) by manganese dioxide. / A. Morgenstern, G.R. Choppin. // *Radiochim.Acta.* - 2002. - V.90. - P.69-74.
22. Duff, M.C. Mineral Associations and Average Oxidation States of Sorbed Pu on Tuff. / M.C. Duff, D.B. Hunter, I.R. Triay, P.M. Bertsch, D.T. Reed, S.R. Sutton, G. Shea-McCarthy, J. Kitten, P. Eng, S.J. Chipera, D.T. Vaniman. // *Environ.Sci.Technol.* - 1999. - V.33. - N.13. - P.2163-2169.
23. Powell, B.A. Plutonium oxidation and subsequent reduction by Mn(IV) Minerals in Yucca Mountain tuff. / B.A. Powell, M.C. Duff, D.I. Kaplan, R.A. Fjeld, M. Newville, D.B. Hunter, P.M. Bertsch, J.T. Coates, P. Eng, M.L. Rivers, S.M. Serkiz, S.R. Sutton, I.R. Triay, D.T. Vaniman. // *Environ.Sci.Technol.* - 2006. - V.40. - N.11. - P.3508-3514.
24. Shaughnessy, D.A. Molecular Interfacial Reactions between Pu(VI) and Manganese Oxide Minerals Manganite and Hausmannite. / D.A. Shaughnessy, H. Nitsche, C.H. Booth, D.K. Shuh, G.A. Waychunas, R.E. Wilson, H. Gill, K.J. Cantrell, R.J. Serne. // *Environ.Sci.Technol.* - 2003. - V.37. - N.15. - P.3367-3374.

25. Kersting, A.B. Colloid-Facilitated Transport of Low-Solubility Radionuclides: A Field, Experimental, and Modeling Investigation: report / A.B. Kersting, P.W. Reirmus. - Lawrence Livermore National Laboratory, 2003. - UCRL-ID-149688.
26. Hu, Y.J. Molecular interactions of plutonium(VI) with synthetic manganese-substituted goethite. / Y.J. Hu, L.K. Swaiger, C.H. Booth, R.K. Kukkadapu, E. Cristiano, D.I. Kaplan, H. Nitsche. // *Radiochim.Acta.* - 2010. - V.N.98. - P.655-663.
27. Powell, B.A. Pu(V)O₂⁺ adsorption and reduction by synthetic hematite and goethite. / B.A. Powell, R.A. Fjeld, D.I. Kaplan, J.T. Coates, S.M. Serkiz. // *Environ.Sci.Technol.* - 2005. - V.39. - N.7. - P.2107-2114.
28. Silver, G.L. The Auto-Reduction of Hexavalent ²³⁹Pu in Acid Solution. / G.L. Silver. // *J.Radioanal.Nucl.Chem.* - 2000. - V.246. - N.2. - P.429-430.
29. Turner, J.E. Atoms, radiation, and radiation protection. / J.E. Turner. - Wiley-VCH. - 2007.
30. Brown, G.E. Metal Oxide Surfaces and Their Interactions with Aqueous Solutions and Microbial Organisms. / G.E. Brown, V.E. Henrich, W.H. Casey, D.L. Clark, C. Eggleston, A. Felmy, D.W. Goodman, M. Gretzel, G. Maciel, M.I. McCarthy, K.H. Nealson, D.A. Sverjensky, M.F. Toney, J.M. Zachara. // *Chem.Rev.* - 1998. - V.99. - N.1. - P.77-174.
31. Hixon, A.E. Influence of iron redox transformations on plutonium sorption to sediments. / A.E. Hixon, Y.J. Hu, D.I. Kaplan, R.K. Kukkadapu, H. Nitsche, O. Qafoku, B.A. Powell. // *Radiochim.Acta.* - 2010. - V.98. - N.9-11. - P.685-692.
32. McCubbin, D. Solid-solution partitioning of plutonium in surface waters at the Atomic Weapons Establishment Aldermaston (UK). / D. McCubbin, K.S. Leonard, R.C. Greenwood, B.R. Taylor. // *Sci.Total Environ.* - 2004. - V.332. - N.1-3. - P.203-216.
33. Cornell, R.M. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. / R.M. Cornell, U. Schwertmann. WILEY-VCH GmbH&Co.KgaA. - 2003.
34. Becker, U. The proximity effect on semiconducting mineral surfaces: a new aspect of mineral surface reactivity and surface complexation theory? / U. Becker, K.M. Rosso, M.F. Hochella Jr. // *Geochim.Cosmochim.Acta.* - 2001. - V.65. - N.16. - P.2641-2649.
35. Zavarin, M. Eu(III), Sm(III), Np(V), Pu(V), and Pu(IV) sorption to calcite. / M. Zavarin, S.K. Roberts, N. Hakem, A.M. Sawvel, A.B. Kersting. // *Radiochim.Acta.* - 2005. - V.93. - P.93-102.
36. Zavarin, M. Np(V) and Pu(V) ion exchange and surface-mediated reduction mechanisms on montmorillonite. / M. Zavarin, B.A. Powell, M. Bourbin, P. Zhao, A.B. Kersting. // *Environ.Sci.Technol.* - 2012. - V.46. - N.5. - P.2692-2698.

37. Begg, J.D. Pu(V) and Pu(IV) sorption to montmorillonite. / J.D. Begg, M. Zavarin, P. Zhao, S.J. Tumej, B. Powell, A.B. Kersting. // *Environ.Sci.Technol.* - 2013. - V.47. - N.10. - P.5146-5153.
38. Hixon, A.E. Examination of the effect of alpha radiolysis on plutonium(V) sorption to quartz using multiple plutonium isotopes. / A.E. Hixon, Y. Arai, B.A. Powell. // *J.Colloid Interf.Sci.* - 2013. - V.403. - P.105-112.
39. Powell, B.A. Pu(V) transport through Savannah River Site soils - an evaluation of a conceptual model of surface-mediated reduction to Pu(IV). / B.A. Powell, D.I. Kaplan, S.M. Serkiz, J.T. Coates, R.A. Fjeld. // *J.Environ.Rad.* - 2014. - V.131. - P.47-56.
40. Kirsch, R. Oxidation State and Local Structure of Plutonium Reacted with Magnetite, Mackinawite, and Chukanovite. / R. Kirsch, D. Fellhauer, M. Altmaier, V. Neck, A. Rossberg, T. Fanghanel, L. Charlet, A.C. Scheinost. // *Environ.Sci.Technol.* - 2011. - V.45. - N.17. - P.7267-7274.
41. Kumar, S. Kinetics of Pu(IV) sorption by smectite-rich natural clay. / S. Kumar, S.U. Kasar, R.K. Bajpai, C.P. Kaushik, R. Guin, S.K. Das, B.S. Tomar. // *J.Radioanal.Nucl.Chem.* - 2014. - V.300. - N.1. - P.45-49.
42. Powell, B.A. Stabilization of Plutonium Nano-Colloids by Epitaxial Distortion on Mineral Surfaces. / B.A. Powell, Z. Dai, M. Zavarin, P. Zhao, A.B. Kersting. // *Environ.Sci.Technol.* - 2011. - V.45. - N.7. - P.2698-2703.
43. Schmidt, M. Surface-Mediated Formation of Pu(IV) Nanoparticles at the Muscovite-Electrolyte Interface. / M. Schmidt, S.S. Lee, R.E. Wilson, K.E. Knope, F. Bellucci, P.J. Eng, J.E. Stubbs, L. Soderholm, P. Fenter. // *Environ.Sci.Technol.* - 2013. - V.47. - N.24. - P.14178-14184.
44. Triay, I.R. Size determinations of plutonium colloids using autocorrelation photon spectroscopy. / I.R. Triay, D.E. Hobart, A.J. Mitchell, T.W. Newton, M.A. Ott, P.D. Palmer, R.S. Rundberg, J.L. Thompson. // *Radiochim.Acta.* - 1991. - V.52/53. - P.127-131.
45. Thiyagarajan, P. Plutonium(IV) polymers in aqueous and organic media. / P. Thiyagarajan, H. Diamond, L. Soderholm, E.P. Horwitz, L.M. Toth, L.K. Felker. // *Inorg.Chem.* - 1990. - V.29. - N.10. - P.1902-1907.
46. Rundberg, R.S. Size and density of a ^{242}Pu colloid. / R.S. Rundberg, A.J. Mitchell, I.R. Triay, N.B. Torstenfelt. // *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.* - 1988. - V.112. - P.243-248.
47. Haire, R.G. Aging of hydrous plutonium dioxide. / R.G. Haire, M.H. Lloyd, M.L. Beasley, W.O. Milligan. // *J.Electron.Microsc.* - 1971. - V.20. - N.1. - P.8-16.
48. Юсов, А.Б. Осаждение плутония(IV) из щелочных сред. I. Влияние условий осаждения и коагуляции на свойства гидратированного оксида плутония $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. / А.Б. Юсов, А.Ю. Гарнов, В.П. Шилов, И.Г. Тананаев, М.С. Григорьев, Н.Н. Крот. // *Радиохимия.* - 2000. - Т.42. - №.2. - С.140-145.

49. Delegard, C.H. Effects of aging on $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ particle size in alkaline solution. / C.H. Delegard. // *Radiochim.Acta.* - 2013. - V.101. - P.313-322.
50. Ekberg, C. The structure of plutonium(IV) oxide as hydrolysed clusters in aqueous suspensions. / C. Ekberg, K. Larsson, G. Skarnemark, A. Odegaard-Jensen, I. Persson. // *Dalton Trans.* - 2013. - V.42. - P.2035-2040.
51. Rothe, J. XAFS and LIBD Investigation of the Formation and Structure of Colloidal Pu(IV) Hydrolysis Products. / J. Rothe, C. Walther, M.A. Denecke, T. Fanghanel. // *Inorg.Chem.* - 2004. - V.43. - N.15. - P.4708-4718.
52. Fujiwara, K. Solubility product of plutonium hydrous oxide. / K. Fujiwara, H. Yamana, T. Fujii, H. Moriyama. // *J.Nucl.Fuel Cycle Environ.* - 2001. - V.7. - N.1. - P.17-23.
53. Walther, C. New insights in the formation processes of Pu(IV) colloids. / C. Walther, J. Rothe, B. Brendebach, M. Fuss, M. Altmaier, C.M. Marquardt, S. Buchner, H.-R. Cho, J.-I. Yun, A. Seibert. // *Radiochim.Acta.* - 2009. - V.97. - P.199-207.
54. Walther, C. Formation and hydrolysis of polynuclear Th(IV) complexes – a nano-electrospray massspectrometry study. / C. Walther, M. Fuss, S. Buchner. // *Radiochim.Acta.* - 2008. - V.96. - P.411-425.
55. Walther, C. Investigation of polynuclear Zr-hydroxide complexes by nano-electrospray mass-spectrometry combined with XAFS. / C. Walther, J. Rothe, M. Fuss, S. Buchner, S. Koltsov, T. Bergmann. // *Anal.Bioanal.Chem.* - 2007. - V.388. - P.409-431.
56. Knope, K.E. Solution and Solid-State Structural Chemistry of Actinide Hydrates and Their Hydrolysis and Condensation Products. / K.E. Knope, L. Soderholm. // *Chem.Rev.* - 2012. - V.113. - N.2. - P.944-994.
57. Wilson, R.E. Separation of Plutonium Oxide Nanoparticles and Colloids. / R.E. Wilson, S. Skanthakumar, L. Soderholm. // *Angew.Chem.Int.Ed.* - 2011. - V.50. - N.47. - P.11234-11237.
58. Soderholm, L. The Structure of the Plutonium Oxide Nanocluster $[\text{Pu}_{38}\text{O}_{56}\text{Cl}_{54}(\text{H}_2\text{O})_8]^{14-}$. / L. Soderholm, P.M. Almond, S. Skanthakumar, R.E. Wilson, P.C. Burns. // *Angew.Chem.Int.Ed.* - 2008. - V.47. - N.2. - P.298-302.
59. Haschke, J.M. Reaction of Plutonium Dioxide with Water: Formation and Properties of PuO_{2+x} . / J.M. Haschke, T.H. Allen, L.A. Morales. // *Science.* - 2000. - V.287. - P.285-287.
60. Владмирова, М.В. Образование H_2 и O_2 при радиолизе воды, сорбированной на PuO_2 . / М.В. Владмирова, И.А. Куликов. // *Радиохимия.* - 2002. - Т.44. - №.1. - С.83-86.
61. Conradson, S.D. Speciation and Unusual Reactivity in PuO_{2+x} . / S.D. Conradson, B.D. Begg, D.L. Clark, C. Den Auwer, F.J. Espinosa-Faller, P.L. Gordon, N.J. Hess, R. Hess, D.W. Keogh, L.A. Morales, M.P. Neu, W. Runde, C.D. Tait, D.K. Veirs, P.M. Vilella. // *Inorg.Chem.* - 2003. - V.42. - N.12. - P.3715-3717.

62. Farr, J.D. Surface chemistry of Pu oxides. / J.D. Farr, R.K. Schulze, M.P. Neu. // *J.Nucl.Mater.* - 2004. - V.328. - P.124-136.
63. Abdel-Fattah, A.I. Dispersion Stability and Electrokinetic Properties of Intrinsic Plutonium Colloids: Implications for Subsurface Transport. / A.I. Abdel-Fattah, D. Zhou, H. Boukhalifa, S. Tarimala, S.D. Ware, A.A. Keller. // *Environ.Sci.Technol.* - 2013. - V.47. - N.11. - P.5626-5634.
64. Гребенщиков, В.И. Состояние Pu(IV) в области pH=1.0-12.0 при концентрации плутония $2 \cdot 10^{-5}$ М. / В.И. Гребенщиков, Ю.П. Давыдов. // *Радиохимия.* - 1965. - Т.7. - №.2. - С.191-195.
65. Куляко, Ю.М. Поведение плутония в различных состояниях окисления в водных растворах. I. Поведение полимерного Pu(IV) и Pu(VI) при концентрациях 10^{-5} - 10^{-8} моль/л в растворах с pH~8. / Ю.М. Куляко, Т.И. Трофимов, Д.А. Маликов, С.А. Перевалов, М.Д. Самсонов, С.Е. Винокуров, Б.Ф. Мясоедов. // *Радиохимия.* - 2010. - Т.52. - №.4. - С.311-314.
66. Куляко, Ю.М. Поведение плутония в различных состояниях окисления в водных растворах. II. Поведение полимерного Pu(V) и Pu(III) при концентрациях 10^{-5} - 10^{-8} моль/л в растворах с pH~8. / Ю.М. Куляко, Т.И. Трофимов, Д.А. Маликов, С.А. Перевалов, М.Д. Самсонов, С.Е. Винокуров, Б.Ф. Мясоедов. // *Радиохимия.* - 2010. - Т.52. - №.4. - С.315-317.
67. Neck, V. Solubility of plutonium hydroxides/hydrous oxides under reducing conditions and in the presence of oxygen. / V. Neck, M. Altmaier, T. Fanghanel. // *C.R.Chimie.* - 2007. - V.10. - P.959-977.
68. Neck, V. Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides. / V. Neck, J.I. Kim. // *Radiochim.Acta.* - 2001. - V.89. - P.1-16.
69. Neck, V. Solubility and redox reactions of Pu(IV) hydrous oxide: Evidence for the formation of $\text{PuO}_{2+x}(\text{s, hyd})$. / V. Neck, M. Altmaier, A. Seibert, J.-I. Yun, C.M. Marquardt, T. Fanghanel. // *Radiochim.Acta.* - 2007. - V.95. - P.193-207.
70. Kersting, A.B. Plutonium Transport in the Environment. / A.B. Kersting. // *Inorg.Chem.* - 2013. - V.52. - N.7. - P.3533-3546.
71. Kersting, A.B. Migration of plutonium in groundwater at the Nevada Test Site. / A.B. Kersting, D.W. Efurud, D.L. Finnegan, D.L. Rokop, D.K. Smith, J.L. Thompson. // *Nature.* - 1999. - V.397. - P.56-59.
72. Zhao, P. Mobilization of actinides by dissolved organic compounds at the Nevada Test Site. / P. Zhao, M. Zavarin, R.N. Leif, B.A. Powell, M.J. Singleton, R.E. Lindvall, A.B. Kersting. // *Appl.Geochem.* - 2011. - V.26. - N.3. - P.308-318.
73. Conradson, S.D. X-Ray Absorption Spectroscopy of Plutonium Particles at the Rocky Flats US Nuclear Weapons Production Site. / S.D. Conradson, D.L. Clark, C. Den Auwer, J.S.

Lezama-Pacheco // Actinide Nanoparticle Research. Eds. Kalmykov S.N., Denecke M.A. / Springer-Verlag Berlin Heidelberg. - 2011. - P.377-398.

74. Santschi, P.H. Organic Nature of Colloidal Actinides Transported in Surface Water Environments. / P.H. Santschi, K.A. Roberts, L. Guo. // Environ.Sci.Technol. - 2002. - V.36. - N.17. - P.3711-3719.

75. Xu, C. Colloidal Cutin-Like Substances Cross-Linked to Siderophore Decomposition Products Mobilizing Plutonium from Contaminated Soils. / C. Xu, P.H. Santschi, J.Y. Zhong, P.G. Hatcher, A.J. Francis, C.J. Dodge, K.A. Roberts, C.C. Hung, B.D. Honeyman. // Environ.Sci.Technol. - 2008. - V.42. - N.22. - P.8211-8217.

76. Cantrell, K.J. Plutonium and Americium Geochemistry at Hanford: A Site-Wide Review : report / K.J. Cantrell, A.R. Felmy. - Pacific Northwest National Laboratory, 2012. - PNNL-21651.

77. Xu, C. Plutonium Immobilization and Remobilization by Soil Mineral and Organic Matter in the Far-Field of the Savannah River Site, U.S. / C. Xu, M. Athon, Y.F. Ho, H.S. Chang, S. Zhang, D.I. Kaplan, K.A. Schwehr, N. DiDonato, P.G. Hatcher, P.H. Santschi. // Environ.Sci.Technol. - 2014. - V.48. - N.6. - P.3186-3195.

78. Nelson, D.M. Oxidation state of plutonium on the Irish Sea. / D.M. Nelson, M.B. Lovett. // Nature. - 1978. - V.276. - P.599-601.

79. Novikov, A.P. Colloid Transport of Plutonium in the Far-Field of the Mayak Production Association, Russia. / A.P. Novikov, S.N. Kalmykov, S. Utsunomiya, R.C. Ewing, F. Horreard, A. Merkulov, S.B. Clark, V.V. Tkachev, B.F. Myasoedov. // Science. - 2006. - V.314. - N.5799. - P.638-641.

80. Skipperud, L. Association of plutonium with sediments from the Ob and Yenisey Rivers and Estuaries. / L. Skipperud, J. Brown, L.K. Fifield, D.H. Oughton, B. Salbu. // J.Environ.Rad. - 2009. - V.100. - N.4. - P.290-300.

81. Napoles, H.J. Source-term characterisation and solid speciation of plutonium at the Semipalatinsk NTS, Kazakhstan. / H.J. Napoles, L.L. Vintro, P.I. Mitchell, A. Omarova, M. Burkitbayev, N.D. Priest, O. Artemyev, S. Lukashenko. // Appl.Rad.Isotopes. - 2004. - V.61. - P.325-331.

82. Бурухин А.А. Синтез нанокристаллических оксидных материалов из гидротермальных и сверхкритических растворов : диссертация / А.А. Бурухин - 2001.

83. Афиногенов, А.М. Экстракционное и экстракционно-хроматографическое отделение плутония от тория и урана. / А.М. Афиногенов, Сапожников Ю.А., И.П. Ефимов, В.М. Иванов. // Вестник МГУ, Сер.Химия. - 2000. - Т.41. - №.1. - С.62-66.

84. Келлер. К. Химия трансурановых элементов. / К. Келлер. Атомиздат. - 1976.

85. Несмеянов. А.Н. Руководство к практическим занятиям по радиохимии. / А.Н. Несмеянов. ХИМИЯ. - 1968.
86. Nitsche, H. Determination of plutonium oxidation states at trace levels pertinent to nuclear waste disposal. / H. Nitsche, S.C. Lee, R.C. Gatti. // J Radioanal Nucl Chem. - 1988. - V.124. - N.1. - P.171-185.
87. Nordstrom, D.K. Reduction-Oxidation Potential (Electrode Method). / D.K. Nordstrom, F.D. Wilde, Geological Survey (U.S.). - 2005. - (Techniques of Water-Resource Investigation / V.09-A6.5).
88. Herbelin, A. FITEQL 4.0. A computer program for determination constant from experimental data. / A. Herbelin, J. Westall.
89. Puigdomenech, I. HYDRA: Hydrochemical Equilibrium-Constant Database / I. Puigdomenech. - 2010.
90. MEDUSA: Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms / Puigdomenech, I. - 2010.
91. Muller, B. ChemEQL 3.1. A Program to Calculate Chemical Speciation Equilibria, Titrations, Dissolution, Precipitation, Adsorption, Kinetics, pX-pY Diagrams, Solubility Diagrams. / Muller, B. - 2010.
92. Matijevic, E. Ferric hydrous oxide sols: III. Preparation of uniform particles by hydrolysis of Fe(III)-chloride, -nitrate, and -perchlorate solutions. / E. Matijevic, P. Scheiner. // J. Colloid Interf. Sci. - 1978. - V.63. - N.3. - P.509-524.
93. Kandori, K. TPD-MS-TG study of hematite particles produced by the forced hydrolysis reaction. / K. Kandori, T. Ishikawa. // Phys. Chem. Chem. Phys. - 2001. - V.3. - N.14. - P.2949-2954.
94. Jacob, J. VSM and Mossbauer study of nanostructured hematite. / J. Jacob, M. Abdul Khadar. // J. Magn. Magn. Mater. - 2010. - V.322. - N.6. - P.614-621.
95. Lemine, O.M. Rietveld analysis and Mossbauer spectroscopy studies of nanocrystalline hematite α -Fe₂O₃. / O.M. Lemine, M. Sajieddine, M. Bououdina, R. Msalam, S. Mufti, A. Alyamani. // J. Alloys Compd. - 2010. - V.502. - N.2. - P.279-282.
96. Vayssieres, L. On the Effect of Nanoparticle Size on Water-Oxide Interfacial Chemistry. / L. Vayssieres. // J. Phys. Chem. C. - 2009. - V.113. - N.12. - P.4733-4736.
97. Abbas, Z. Size-Dependent Surface Charging of Nanoparticles. / Z. Abbas, C. Labbez, S. Nordholm, E. Ahlberg. // J. Phys. Chem. C. - 2008. - V.112. - N.15. - P.5715-5723.
98. Ridley, M.K. Characterization and Surface-Reactivity of Nanocrystalline Anatase in Aqueous Solutions. / M.K. Ridley, V.A. Hackley, M.L. Machesky. // Langmuir. - 2006. - V.22. - N.26. - P.10972-10982.

99. Bradbury, M.H. Sorption modelling on illite. Part II: Actinide sorption and linear free energy relationships. / M.H. Bradbury, B. Baeyens. // *Geochim.Cosmochim.Acta.* - 2009. - V.73. - N.4. - P.1004-1013.
100. Bradbury, M.H. Modelling the sorption of Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Eu(III), Am(III), Sn(IV), Th(IV), Np(V) and U(VI) on montmorillonite: Linear free energy relationships and estimates of surface binding constants for some selected heavy metals and actinides. / M.H. Bradbury, B. Baeyens. // *Geochim.Cosmochim.Acta.* - 2005. - V.69. - N.22. - P.5391-5392.
101. Hachiya, K. Static and kinetic studies of adsorption-desorption of metal ions on a gamma-alumina surface. 1. Static study of adsorption-desorption. / K. Hachiya, M. Sasaki, Y. Saruta, N. Mikami, T. Yasunaga. // *J.Phys.Chem.* - 1984. - V.88. - N.1. - P.23-27.
102. Balistrieri, L. Scavenging residence times of trace metals and surface chemistry of sinking particles in the deep ocean. / L. Balistrieri, P.G. Brewer, J.W. Murray. // *Deep Sea Research Part A.Oceanographic Research Papers.* - 1981. - V.28. - N.2. - P.101-121.
103. Schindler, P.W. Ligand properties of surface silanol groups. I. surface complex formation with Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} . / P.W. Schindler, B. Furst, R. Dick, P.U. Wolf. // *J.Colloid Interf.Sci.* - 1976. - V.55. - N.2. - P.469-475.
104. Choppin. G.R. Actinide speciation in aquatic systems. / G.R. Choppin. // *Marine Chem.* - 2006. - V.99. - N.1-4. - P.83-92.
105. Peacock, C.L. Copper(II) sorption onto goethite, hematite and lepidocrocite: a surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. / C.L. Peacock, D.M. Sherman. // *Geochim.Cosmochim.Acta.* - 2004. - V.68. - N.12. - P.2623-2637.
106. Gunnarsson, M. Sorption Studies of Cobalt(II) on Colloidal Hematite Using Potentiometry and Radioactive Tracer Technique. / M. Gunnarsson, A.M. Jakobsson, S. Ekberg, Y. Albinsson, E. Ahlberg. // *J.Colloid Interf.Sci.* - 2000. - V.231. - N.2. - P.326-336.
107. Music, S. Sorption of trace amount of gallium(III) on iron(III) oxides. / S. Music, M. Gessner, R. Wolf. // *Radiochim.Acta.* - 1979. - V.26. - P.51-54.
108. Sverjensky. D.A. Prediction of surface charge on oxides in salt solutions: Revisions for 1:1 (M^+L^-) electrolytes. / D.A. Sverjensky. // *Geochim.Cosmochim.Acta.* - 2005. - V.69. - N.2. - P.225-257.
109. Karasyova, O.N. Strontium Sorption on Hematite at Elevated Temperatures. / O.N. Karasyova, L.I. Ivanova, L.Z. Lakshtanov, L. Lovgren. // *J.Colloid Interf.Sci.* - 1999. - V.220. - N.2. - P.419-428.
110. Rabung, T. Sorption of Eu(III) on a Natural Hematite: Application of a Surface Complexation Model. / T. Rabung, H. Geckeis, J.I. Kim, H.P. Beck. // *J.Colloid Interf.Sci.* - 1998. - V.208. - N.1. - P.153-161.

111. Guo, Z. Experimental and modeling studies of Eu(III) sorption on TiO₂. / Z. Guo, S. Wang, K. Shi, W. Wu. // *Radiochim.Acta.* - 2009. - V.97. - P.283-289.
112. Vohra, M.S. Adsorption of Pb(II), NTA, and Pb(II)-NTA onto TiO₂. / M.S. Vohra, A.P. Davis. // *J.Colloid Interf.Sci.* - 1997. - V.194. - N.1. - P.59-67.
113. Yang, J.K. Competitive Adsorption of Cu(II)-EDTA and Cd(II)-EDTA onto TiO₂. / J.K. Yang, A.P. Davis. // *J.Colloid Interf.Sci.* - 1999. - V.216. - N.1. - P.77-85.
114. Jakobsson. A.M. Measurement and Modeling of Th Sorption onto TiO₂. / A.M. Jakobsson. // *J.Colloid Interf.Sci.* - 1999. - V.220. - N.2. - P.367-373.
115. Jakobsson, A.M. Sorption of NpO₂⁺ and Co²⁺ onto TiO₂. / A.M. Jakobsson, Y. Albinsson. // *Radiochim.Acta.* - 1998. - V.82. - P.257-262.
116. Lu, N. Reversibility of sorption of plutonium-239 onto colloids of hematite, goethite, smectite, and silica: report / N. Lu, I.R. Triay, C.R. Cotter, H.D. Ketten, J. Bentley. 1988. - LA-UR-98-3057.
117. Kyllonen, J. Modeling of cesium sorption on biotite using cation exchange selectivity coefficients. / J. Kyllonen, M. Hakanen, A. Lindberg, R. Harjula, M. Vahkamaki, J. Lehto. // *Radiochim.Acta.* - 2014. - V.102. - N.10. - P.919-929.
118. Clark, Plutonium. D.L. / D.L. Clark, S.S. Hecker, G.D. Jarvinen, M.P. Neu // *The chemistry of the actinide and transactinide elements.* Eds. Morss L.R., Edelstein N.M., Fuger J. / Springer. - 2006. - P.813-1265.
119. Ewing, R.C. Environmental impact of the nuclear fuel cycle: Fate of actinides. / R.C. Ewing, W. Runde, T.E. Albrecht-Schmitt. // *MRS Bulletin.* - 2010. - V.35. - P.859-866.
120. Yanina, S.V. Linked Reactivity at Mineral-Water Interfaces Through Bulk Crystal Conduction. / S.V. Yanina, K.M. Rosso. // *Science.* - 2008. - V.320. - P.218-222.
121. Handler, R.M. Atom Exchange between Aqueous Fe(II) and Goethite: An Fe Isotope Tracer Study. / R.M. Handler, B.L. Beard, C.M. Johnson, M.M. Scherer. // *Environ.Sci.Technol.* - 2009. - V.43. - N.4. - P.1102-1107.
122. Pivovarov. S. Surface and site density of the oxide – solution interface. / S. Pivovarov. // *J.Coll.Interf.Sci.* - 1997. - V.196. - P.321-323.
123. Seco, F. Sorption of Th(IV) onto Iron Corrosion Products: EXAFS Study. / F. Seco, C. Hennig, J.d. Pablo, M. Rovira, I. Rojo, V. Marti, J. Gimenez, L. Duro, M. Grive, J. Bruno. // *Environ.Sci.Technol.* - 2009. - V.43. - N.8. - P.2825-2830.
124. Bargar J.R. Characterization of U(VI)-carbonato ternary complexes on hematite: EXAFS and electrophoretic mobility measurements. / J.R. Bargar, R. Reitmeyer, J.J. Lenhart, J.A. Davis. // *Geochim.Cosmochim.Acta.* - 2000. - V.64. - N.16. - P.2737-2749.

125. Roof, R. X-Ray Diffraction Data For Plutonium Compounds : report / R. Roof. – 1989. - LAUR-11619.
126. Wold, A. Photocatalytic properties of titanium dioxide (TiO₂). / A. Wold. // Chem.Mater. - 1993. - V.5. - N.3. - P.280-283.
127. Yu, J. Enhanced Photocatalytic CO₂-Reduction Activity of Anatase TiO₂ by Coexposed {001} and {101} Facets. / J. Yu, J. Low, W. Xiao, P. Zhou, M. Jaroniec. // J.Am.Chem.Soc. - 2014. - V.136. - N.25. - P.8839-8842.
128. Eliet, V. Kinetics of the Laser-Induced Photoreduction of U(VI) in Aqueous Suspensions of TiO₂ Particles. / V. Eliet, G.i. Bidoglio. // Environ.Sci.Technol. - 1998. - V.32. - N.20. - P.3155-3161.
129. Metivier, H. Hydrolyse du plutonium tetravalent. / H. Metivier, R. Guillaumont. // Radiochem.Radioanal.Lett. - 1972. - V.10. - P.27-35.
130. Lemire, R. J.Chemical thermodynamics of neptunium and plutonium. / R.J. Lemire, J. Fuger, K. Spahiu, H. Nitsche, J. Sullivan, W.J. Ullman, P. Potter, P. Vitorge, M.H. Rand, H. Wanner, J. Rydberg, OECD Nuclear Energy Agency. - 2001. - (Chemical Thermodynamics / V.4).
131. Guillaumont, R.Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technecium. / R. Guillaumont, T. Fanghanel, V. Neck, J. Fuger, D.A. Palmer, I. Grenthe, I., M.H. Rand. OECD Nuclear Energy Agency. - 2003. - (Chemical Thermodynamics / V.5).

ПРИЛОЖЕНИЕ

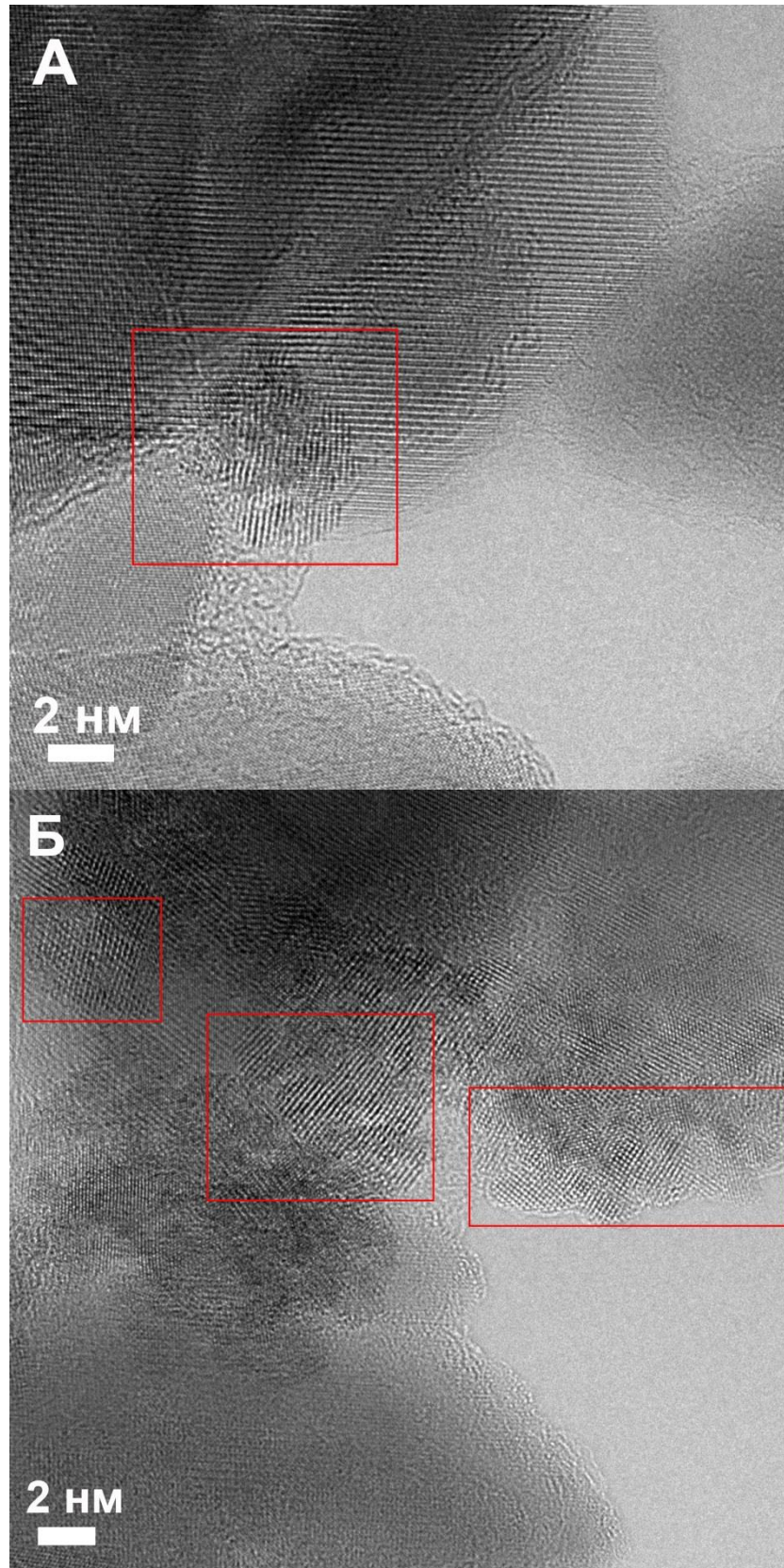


Рисунок 1 – Изображения RuO_{2+x} частиц, образовавшихся в результате сорбции Ru(V,VI) на поверхности гематита (**образец 1**), полученные методом ПЭМВР. Частиц RuO_{2+x} выделены красными прямоугольниками.

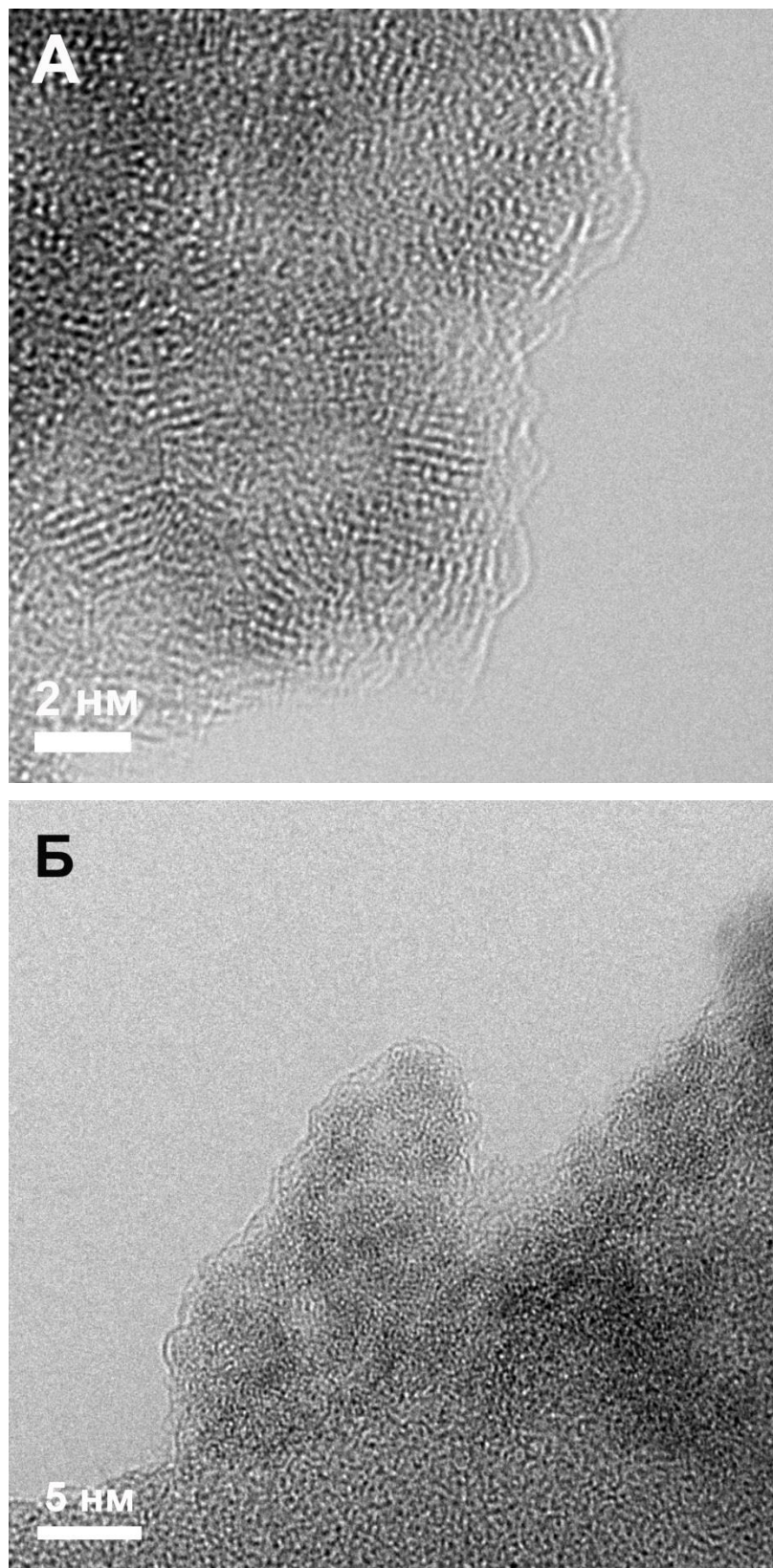


Рисунок 2 – Изображения, полученные методом ПЭМВР, для истинных коллоидных частиц PuO_{2+x} , полученных гидролизом Pu(IV) при $[\text{Pu(IV)}] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} = 6$.

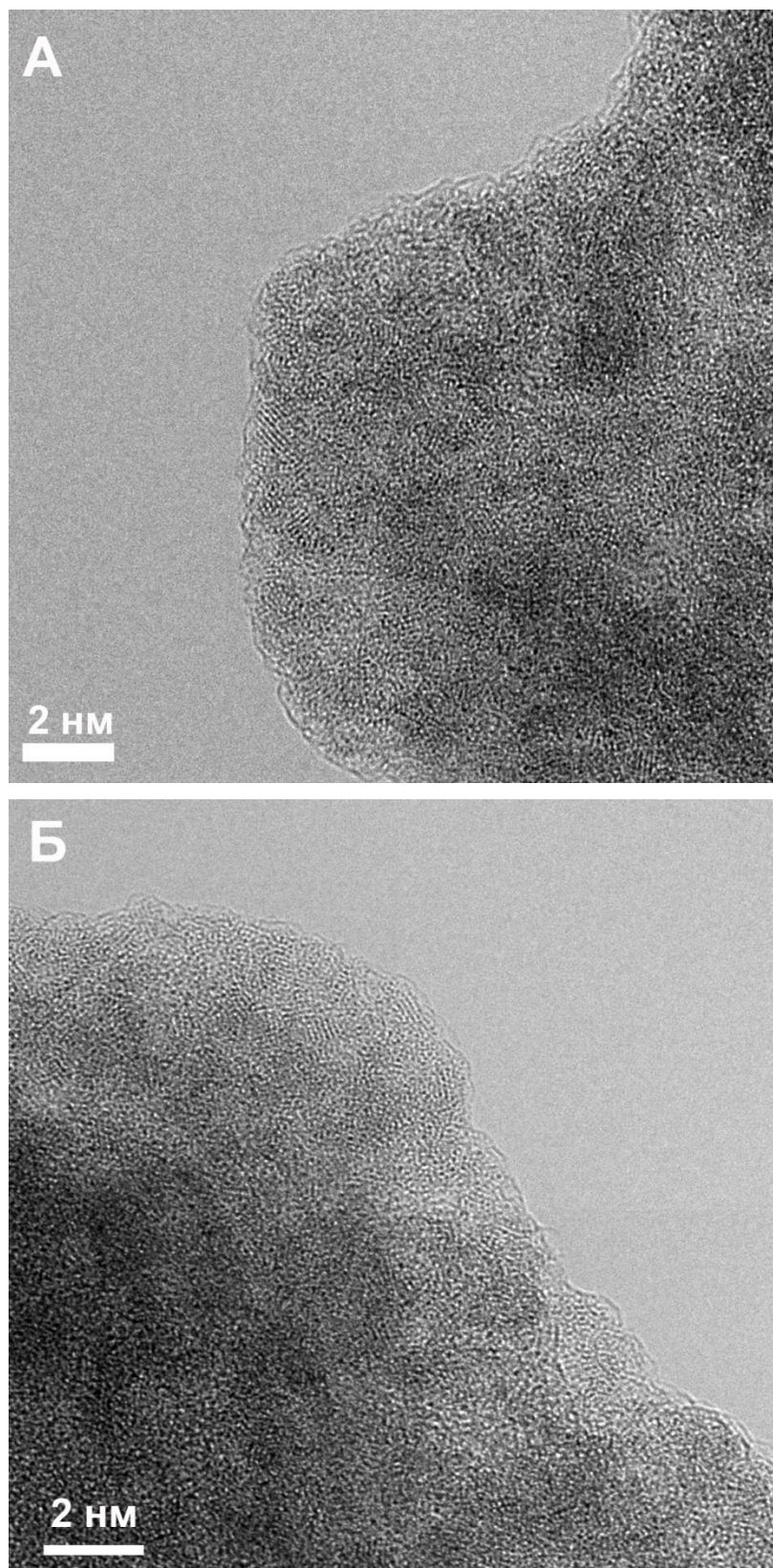


Рисунок 3 – Изображения, полученные методом ПЭМВР, для истинных коллоидных частиц PuO_{2+x} , полученных гидролизом Pu(IV) при $[\text{Pu(IV)}] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} = 9$.

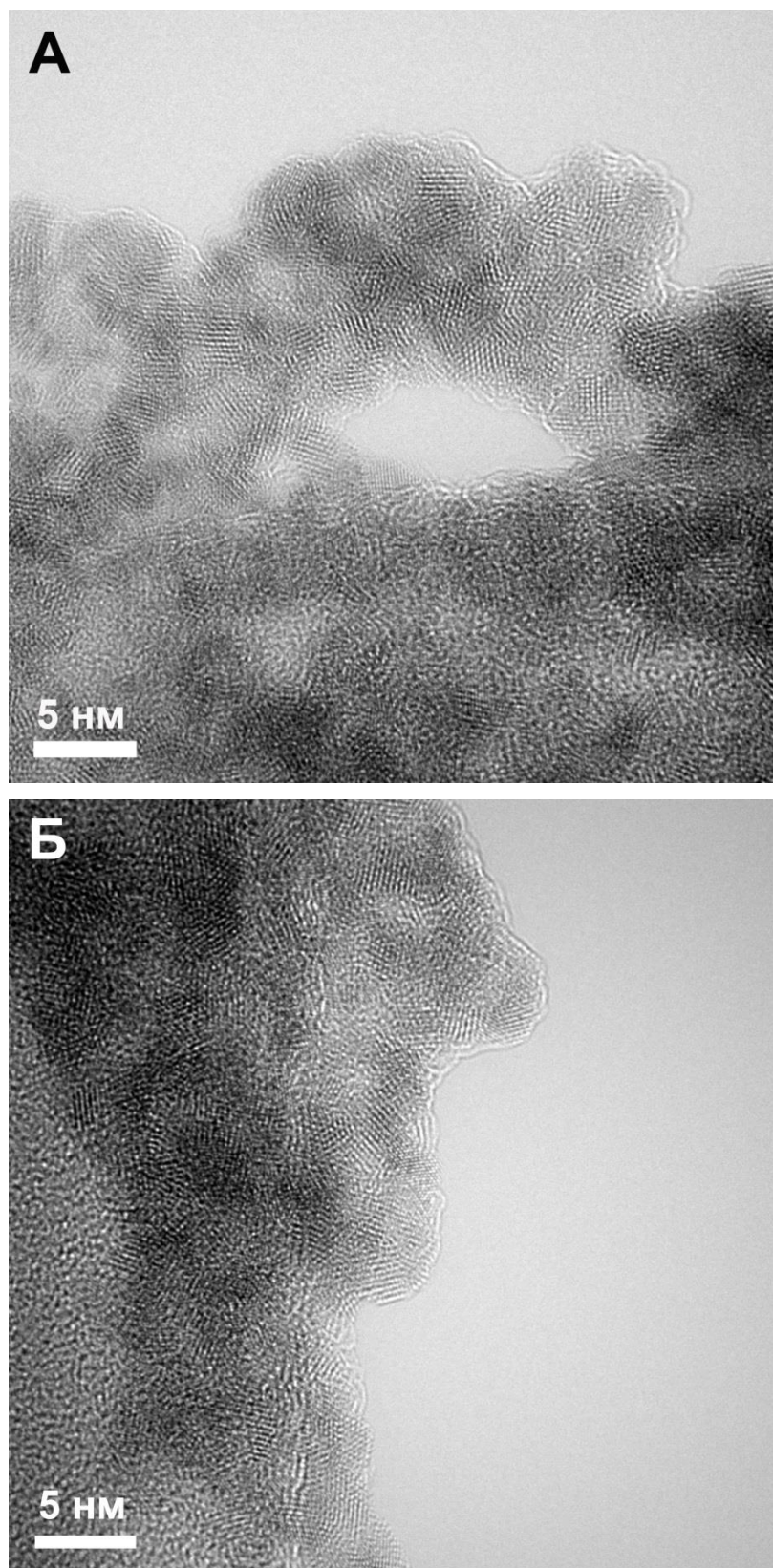


Рисунок 4 – Изображения, полученные методом ПЭМВР, для истинных коллоидных частиц PuO_{2+x}, полученных гидролизом Pu(IV) при [Pu(IV)] = 2 · 10⁻⁴ М, рН = 11.

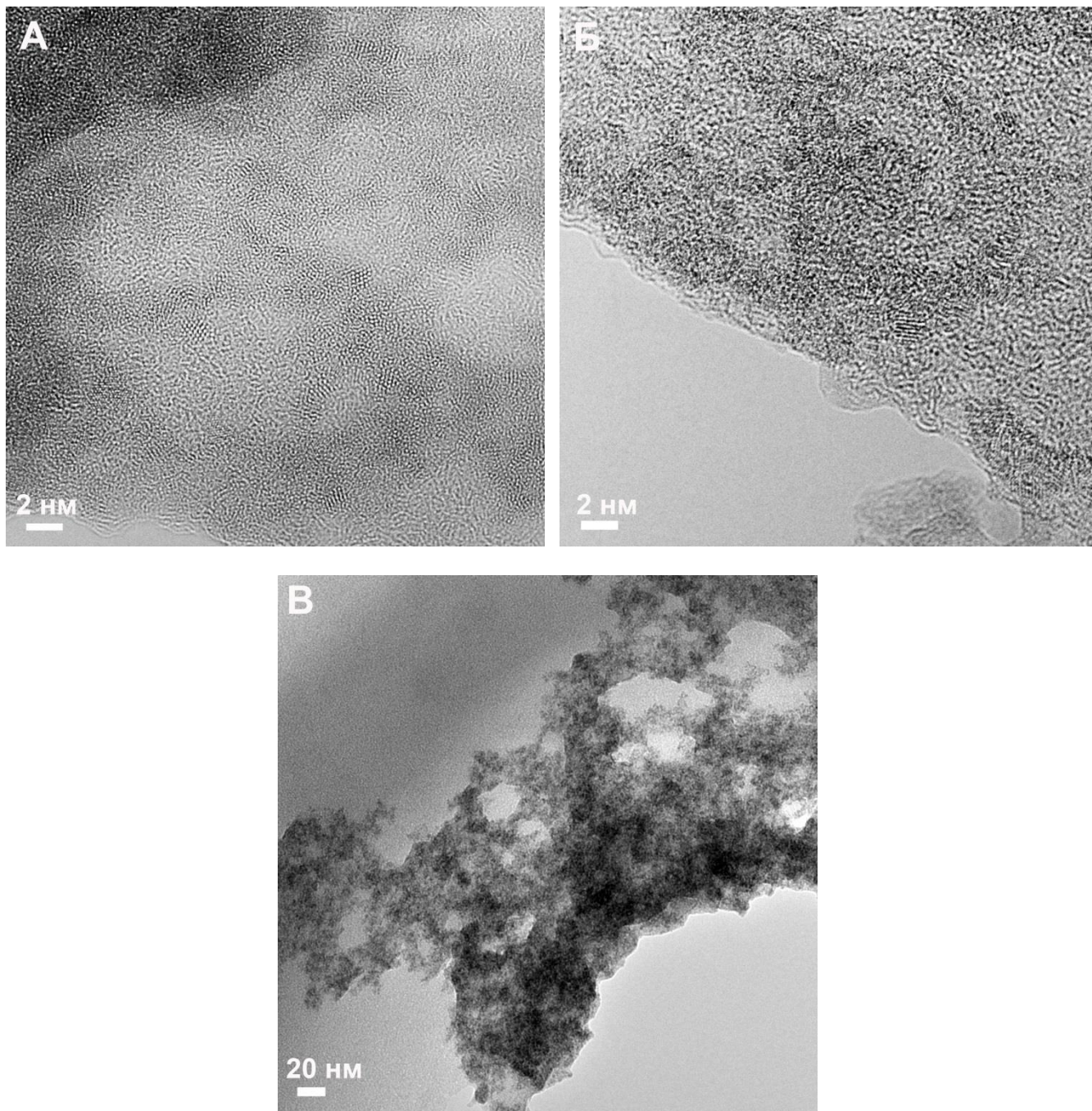


Рисунок 5 – Изображения, полученные методом ПЭМВР, частиц PuO_{2+x} , образовавшихся в водном растворе Pu(V,VI) при $\text{pH} = 8,4 \pm 0,1$ после 100 дней уравнивания. ($[\text{Pu(V,VI)}] = 2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$).

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю признательность своему научному руководителю профессору Степану Николаевичу Калмыкову за помощь, воспитание и терпение. Автор благодарит Александра Егорова за помощь в проведение анализа методом ПЭМВР; Яна Витаутасовича Зубавичуса и Андрея Альбертовича Ширяева – за помощь в получении и интерпретации спектров EXAFS и XANES; Рамиза Автандиловича Алиева – за получение ^{237}Pu ; Евгения Смирнова, Василия Лебедева и Алексея Викторовича Гаршева – за синтез и характеризацию образцов диоксида титана; Дениса Александровича Панкратова и Игоря Александровича Преснякова – за анализ образца оксида железа методом мессбауэровской спектроскопии. Автор благодарит Ирину Энгельсовну Власову, Сергея Серафимовича Бердоносова, Михаила Ивановича Афанасова и Игоря Витальевича Мелихова за ценные замечания и помощь при подготовке текста автореферата и диссертации. Также автор отдельно благодарит Владимира Петрова и Байирту Егорову за ценные советы и поддержку на протяжении выполнения всей работы. Автор искренне благодарит своего первого научного руководителя Хасанову (Петрову) Айгуль Билгиновну. Огромную благодарность автор выражает всему коллективу лаборатории дозиметрии и радиоактивности окружающей среды за неповторимую творческую и вместе с тем семейную атмосферу, в которой каждый всегда готов прийти на помощь. Искреннюю благодарность автор выражает друзьям и родственникам за постоянную помощь и поддержку.