

УДК 546.798.21

РАСТВОРИМОСТЬ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГИДРОКСИДА Np(V) В РАСТВОРАХ С РАЗЛИЧНОЙ ИОННОЙ СИЛОЙ

В.Г. Петров, С.Н. Калмыков, М. Альтмайер*

(кафедра радиохимии; e-mail: vladimir.g.petrov@gmail.com)

В работе представлены новые данные о растворимости гидроксида пентавалентного нептуния в водных растворах с разной ионной силой. Приведены характеристики твердых фаз, находящихся в равновесии с маточным раствором.

Ключевые слова: нептуний, растворимость, ионная сила, фазовые превращения.

Изучение химических свойств и поведения нептуния представляет практический интерес в связи с относительно высоким содержанием ^{237}Np в радиоактивных отходах (РАО), образующихся при утилизации отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), и его большим периодом полураспада ($T_{1/2} = 2,14 \cdot 10^6$ лет). В случае нарушения герметичности хранилища РАО и проникновения грунтовых вод внутрь возможно попадание радионуклидов, в том числе нептуния, в окружающую среду. Наиболее устойчивым и в то же время наиболее подвижным в геологических условиях является пентавалентный нептуний. В соединениях Np(V) представлен в виде диоксокатиона NpO_2^+ . Среди многочисленных геохимических реакций, определяющих миграционное поведение актинидов в водных системах, наиболее важными являются гидролиз, образование комплексов с такими лигандами, как карбонат-ион и гуминовые вещества, окислительно-восстановительные реакции, сорбционные процессы и процессы образования коллоидов и осадков. Для предсказания миграционного поведения Np(V) необходима полная информация о каждом из возможных процессов, протекающих в условиях хранилищ РАО и окружающей среды. В настоящее время имеется множество данных о поведении актинидов в растворах с относительно невысокой ионной силой (< 1 М). Однако в условиях хранилищ РАО за счет вымывания вмещающих пород, а также за счет частичного растворения цементных контейнеров солевой фон грунтовых вод значительно повышается и может достигать до 5,5 М в случае галита и более 10 М в случае цементных материалов.

Большинство опубликованных в литературе экспериментальных данных, посвященных растворимости гидроксида пентавалентного нептуния при $\text{pH} < 10$ [1–

10], имеют хорошую сходимость (рис. 1). Большой разброс величин растворимости гидроксида в более щелочных растворах может являться следствием присутствия карбонат-ионов в растворах и/или образования устойчивых смешанных гидроксидов Me-Np(V)-OH , где Me – катионы щелочных и щелочно-земельных металлов. В работе [3] показано, что растворимость нептуния уменьшается со временем в растворах с ионной силой большей 0,1 М, т.е. происходит “старение” твердой фазы, сопровождающееся изменением цвета осадка с зеленого на серовато-белый. Аналогичное явление наблюдали авторы [11–13] для большого числа гидроксидов, таких, как Zn(OH)_2 , Fe(OH)_3 и др. Процесс “старения” может занимать от нескольких месяцев до нескольких секунд в зависимости от температуры, ионной силы и количества твердого вещества. Так, в 1 М растворе NaClO_4 “старение” гидроксида нептуния (V) заняло несколько дней, а в 3 М растворе NaClO_4 в осадок выпадает только “состарившаяся” модификация

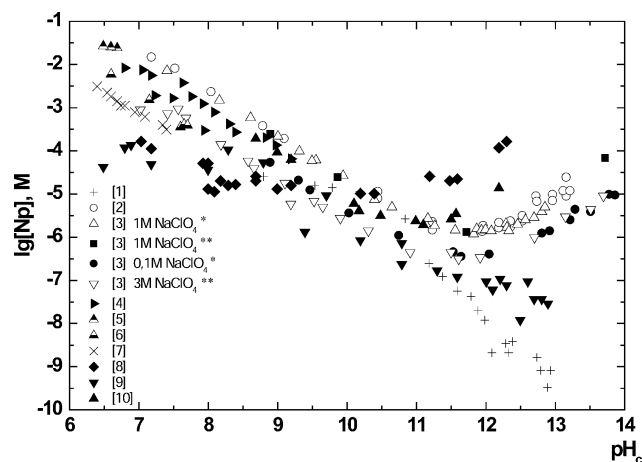


Рис. 1. Экспериментальные значения растворимости гидроксида нептуния(V) в зависимости от pH_c раствора

* Институт технологии г. Карлсруэ, Институт по проблемам захоронения радиоактивных отходов, Карлсруэ, Германия.

NpO₂OH. В то же время авторы [2], используя большие количества нептуния (около 1 г Np-237), чем в работе [3] (около 20–30 мг), не наблюдали изменения цвета (с зеленого на белый) осадка гидроксида Np(V) в 1 М растворе перхлората натрия даже после одного месяца проведения эксперимента. В настоящее время невозможно однозначно ответить на вопрос о причинах такого “старения” гидроксида нептуния(V). На этот счет высказывались следующие мнения: 1) повышается степень кристалличности осадка; 2) образуется поверхностный слой оксида Np₂O₅, обладающего более низкой растворимостью; 3) образуются менее растворимые нептуваты щелочных металлов; 4) протекают окислительно-восстановительные реакции, приводящие к образованию менее растворимых гидроксидов Np(IV) и Np(VI).

В табл. 1, 2 приведены описанные в литературе величины растворимости NpO₂OH и константы гидролиза пятивалентного нептуния, в том числе и рекомендованные Агентством по ядерной энергии [14]. Сокращения “ам.” и “стар.” обозначают аморфную (“свежую”) и «состарившуюся» модификации NpO₂OH. В качестве рекомендованных Агентством по ядерной энергии были выбраны величины, полученные группой немецких исследователей [3]. К сожалению, никто из них не проводил всестороннего изучения твердой фазы, находящейся в равновесии с маточным раствором. Отсутствуют данные, свидетельствующие о том, что осадок, контактирующий с раствором при разных значениях рН и/или ионной силы, яв-

ляется одной и той же фазой. Авторы работы [15] показали, что значения констант гидролиза зависят от состава твердой фазы. В частности, они рассчитали значения констант гидролиза Np(V), используя экспериментальные данные [3], но принимая, что твердая фаза – соединение состава NaNpO₂(OH)₂·xH₂O, при этом значения соответствующих констант оказались на три-четыре порядка выше рекомендованных Агентством по ядерной энергии (табл. 2).

Таким образом, рекомендованные в [14] значения констант гидролиза пятивалентного нептуния и растворимости его гидроксида следует использовать с большой осторожностью. В настоящей работе изучены растворимость и гидролитическое поведение пятивалентного нептуния в растворах с концентрацией хлорида натрия 0,1; 1; 3 и 5 моль/л, а также исследованы различными физико-химическими методами твердые фазы, находящиеся в контакте с маточным раствором.

Экспериментальная часть

Исследование растворимости гидроксида Np(V)

Все эксперименты по исследованию растворимости гидроксида пятивалентного нептуния проводили в перчаточном боксе в атмосфере чистого аргона с содержанием кислорода и углекислого газа < 0,001%. Использовалась только пластиковая посуда (полиэтилен и полипропилен высокого давления) для исключения возможного влияния силикатов, выщелачиваемых из

Т а б л и ц а 1

Значения произведения растворимости гидроксида пятивалентного нептуния

Равновесие	lg ПР	I _М (среда)	Ссылка
$\text{NpO}_2 \text{ OH} \times x\text{H}_2\text{O}(\text{тв}) + \text{H}^+ \rightarrow \text{NpO}_2^+ + (x+1)\text{H}_2\text{O}$	3,23	0,01 М (NaNO ₃)	[8]
	4,2 ± 0,1	0,01 М (NO ₃ ⁻)	[6]
	4,56 ± 0,10	0 М	[3] – “стар.”
	4,5 ± 0,06	1,0 М (NaClO ₄)	[3] – “стар.”
	4,35 ± 0,17	3,0 М (NaClO ₄)	[3] – “стар.”
	4,6 ± 0,2	0,1 М (NaCl)	[4] – “ам.”
	4,97 ± 0,07	0,02 М	[5] – “ам.”
	4,99	1,0 М (NaClO ₄)	[2] – “ам.”
	5,0 ± 0,2	0 М	[10] – “ам.”
	5,04 ± 0,18	5,0 М (NaCl)	[16]
	5,21 ± 0,12	0 М	[17]
	5,24 ± 0,05	0 М	[3] – “ам.”
	5,24 ± 0,05	0,1 М (NaClO ₄)	[3] – “ам.”
	5,21 ± 0,07	1,0 М (NaClO ₄)	[3] – “ам.”
	5,3 ± 0,2	0 М	[14] – “ам.”
4,7 ± 0,5	0 М	[14] – “стар.”	

Примечание. I_М – ионная сила, моль/л.

Таблица 2

Значения констант гидролиза пентавалентного нептуния

Реакция	Метод*	$\lg^*\beta$	I_M (среда)	Ссылка	
$\text{NpO}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \text{NpO}_2\text{OH}(\text{водн}) + \text{H}^+$	элф.	-7,80	0,1 М	[18]	
	элф.	-8,23	0,005 М	[18]	
	раств.	-8,2	0,01 М (NaNO_3)	[8]	
	раств.	$-8,62 \pm 0,07$	0,1/0,02 М (NaClO_4)	[19]	
	пров.	$-(8,75^{+1,0}_{-0,5})$	0,01 М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/$ 0,0005 М ClO_4^-	[20]	
	п. титр.	-8,81	1,0 М (NaCl)	[4]	
	п. титр.	-8,85	0,1 М (NaCl)	[4]	
	спектр.	$-8,89 \pm 0,09$	0,001 М	[6]	
	п. титр.	$-8,88 \pm 0,10$	0,02 М (NaClO_4)	[6]	
	п. титр.	$-8,91 \pm 0,04$	0,02 М (NaNO_3)	[6]	
	п. титр.	$-8,98 \pm 0,07$	0 М	[21]	
	п. титр.	$-9,01 \pm 0,07$	1,0 М ($(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$)	[21]	
	спектр.	$-9,08 \pm 0,08$	1,0 М ($(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$)	[21]	
	раств.	$-9,12 \pm 0,15$	1,0 М (NaClO_4)	[22]	
	п. титр.	-9,12	0,1 М	[23]	
	спектр.	$-9,13 \pm 0,07$	0,01 М (NaClO_4)	[24]	
	экстр.	-9,60	0,2 М (NaClO_4)	[25]	
	раств.	-10,10	0,02 М	[5]	
	элф.	$-10,45 \pm 0,25$	0,101 М (NaClO_4)	[26]	
	раств.	-10,70	0 М	[10]	
	раств.	$-11,30 \pm 0,20$	0 М	[3]	
	раств.	$-11,36 \pm 0,16$	0,1 М (NaClO_4)	[3]	
	раств.	$-11,13 \pm 0,20$	1,0 М (NaClO_4)1	[3]	
раств.	$-11,02 \pm 0,33$	3,0 М (NaClO_4)	[3]		
раств.	$-11,24 \pm 0,27$	5,0 М (NaCl)	[16]		
раств.	$-11,69 \pm 0,62$	1,0 М (NaClO_4)	[2]		
		$-11,30 \pm 0,70$	0 М	[14]	
	$\text{NaNpO}_2(\text{OH})_2$	-8,4	0 М	[15]	
$\text{NpO}_2^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \text{NpO}_2(\text{OH})_2^- + 2\text{H}^+$	элф.	-17,7	0,1 М	[18]	
	элф.	-18,66	0,005 М	[18]	
	спектр.	$-18,85 \pm 0,07$	1,0 М ($(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$)	[21]	
	п. титр.	$-18,95 \pm 0,07$	1,0 М ($(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$)	[21]	
	п. титр.	$-19,22 \pm 0,11$	0 М	[21]	
	раств.	-19,2	0,01 М (NaNO_3)	[8]	
	элф.	$-21,95 \pm 0,35$	0,101 М (NaClO_4)	[26]	
	раств.	-22,42	0 М	[10]	
	раств.	$-23,15 \pm 0,05$	1,0 М (NaClO_4)	[2]	
	раств.	$-23,65 \pm 0,15$	0	[3]	
	раств.	$-23,50 \pm 0,12$	0,1 М (NaClO_4)	[3]	
	раств.	$-23,19 \pm 0,14$	1,0 М (NaClO_4)1	[3]	
	раств.	$-23,25 \pm 0,26$	3,0 М (NaClO_4)	[3]	
	раств.	$-23,82 \pm 0,19$	5,0 М (NaCl)	[16]	
			$-23,6 \pm 0,5$	0	[14]
		$\text{NaNpO}_2(\text{OH})_2$	-19,4		[15]

Примечания. пров. – измерение нестационарной проводимости; п. титр. – потенциометрическое титрование; раствор. – исследование растворимости; спектр. – спектрофотометрия; экстр. – экстракция; элф. – электрофорез; $\text{NaNpO}_2(\text{OH})_2$ – расчет констант гидролиза Np(V) с учетом предполагаемого состава твердой фазы, соответствующего брутто-формуле $\text{NaNpO}_2(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; \lg^* – десятичный логарифм константы гидролиза; I_M – ионная сила, моль/л.

стекла. Все растворы готовили с использованием деионизованной воды, предварительно барботированной чистым аргоном. Гидроксид Np(V) осаждался добавлением NaOH к разбавленному радиохимически чистому солянокислому раствору нептуния-237. Полученный осадок отделяли от раствора центрифугирова-

нием при 6000 об/мин. Затем к осадку приливали раствор с заданными значениями ионной силы (фоновый электролит NaCl) и pH_c ($\text{pH}_c = -\lg[\text{H}^+]$). Концентрацию нептуния определяли методом жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии (ЖСС) после предварительной ультрафильтрации аликвоты раствора с

использованием фильтров 10 кДа. Аликвоты отбирали регулярно в течение шести месяцев.

Измерение рН в растворах с высокой ионной силой

При измерении рН растворов использовали стеклянный комбинированный электрод, предварительно откалиброванный относительно стандартных буферных растворов. Однако в растворах с высокой ионной силой экспериментально измеряемые значения рН могут отличаться от реальных за счет неодинаковой разницы потенциала в месте контакта исследуемого раствора и электролита в электроде во время калибровки с использованием буферов и во время непосредственного измерения рН. В этом случае удобно использовать величину рН_с, равную отрицательному десятичному логарифму молярной концентрации протонов в растворе:

$$pH_c = -lg[H^+]. \quad (1)$$

В свою очередь экспериментально измеряемое значение рН_{эксп} и реальное значение рН_с связаны соотношением:

$$pH_c = pH_{эксп} + A, \quad (2)$$

где *A* – эмпирический параметр, зависящий от электрода, температуры и состава измеряемого раствора. Зависимость параметра *A* от концентрации хлорида натрия определяли по следующей схеме: готовили растворы соляной кислоты и гидроксида натрия с концентрациями 0,1; 0,01 и 0,001 М. При таких концентрациях диссоциация как HCl, так и NaOH проходит нацело. Таким образом, значения рН_с исходных растворов составляют 1, 2, 3 и 13, 12, 11 соответственно. Затем в мерных колбах к растворам с известной концентрацией HCl и NaOH добавляли навеску хлорида натрия и доводили объем раствора до метки. После полного растворения соли измеряли значения рН растворов. По разнице между измеряемым значением рН_{эксп} и расчетным значением рН_с определяли величину параметра *A*. Для используемого нами электрода зависимость параметра *A* от концентрации NaCl принимает вид:

$$A = 0,0072 [NaCl]^2 + 0,1737 [NaCl] - 0,0942. \quad (3)$$

Подготовка твердых фаз для исследования физико-химическими методами

Для исследования твердых фаз, находящихся в контакте с маточным раствором, методами рентгенофазового анализа (РФА), эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ЭС–ИСП) и сканиру-

ющей электронной микроскопии с рентгеновской энерго-дисперсионной спектрометрией (СЭМ–РЭДС) отбирали аликвоту суспензии, отделяли твердую фазу центрифугированием и последующим декантированием, осадок промывали пять раз избытком этанола и высушивали на специальном держателе, представляющем собой монокристалл кремния. В табл. 3 приведен перечень образцов, исследованных указанными выше методами.

Результаты и их обсуждение

Зависимость растворимости Np(V) от величины рН_с и ионной силы раствора

Полученные зависимости растворимости Np(V) от рН_с и ионной силы раствора приведены на рис. 2. Результаты данной работы совпадают с результатами работы [3] только для растворов с относительно низкой ионной силой (0,1 М). При увеличении ионной силы наблюдается значительное расхождение с данными немецкой группы исследователей. Так, в растворах с ионной силой 1 М в диапазоне рН_с от 9,0 до 11,5 наблюдалось образование только осадка зеленого цвета. При этом изменение цвета твердой фазы не происходило даже по прошествии шести месяцев исследования. Однако при увеличении рН_с от 11,5 до 11,7 происходит быстрое (менее двух-трех дней) изменение цвета осадка с зеленого на серовато-белый. В области значений рН_с > 13,0 наблюдается образование осадка сиреневого цвета. Аналогичное поведение наблюдается в растворах с ионной силой 3 и 5 М с той лишь разницей, что изменение цвета осадков с зелено-

Таблица 3

Перечень образцов осадков, отобранных для исследования методами РФА, ЭС–ИСП и СЭМ–РЭДС

Номер образца	Ионная сила, М	рН _с	Цвет
1	0,1	10,6	зеленый
2	0,1	11,5	зеленый
3	0,1	12,4	зеленый
4	1,0	10,3	зеленый
5	1,0	11,8	белый
6	1,0	13,2	сиреневый
7	3	10,6	зеленый
8	3	12,1	белый
9	5	11,2	зеленый
10	5	12,6	белый
11	5	14,4	сиреневый

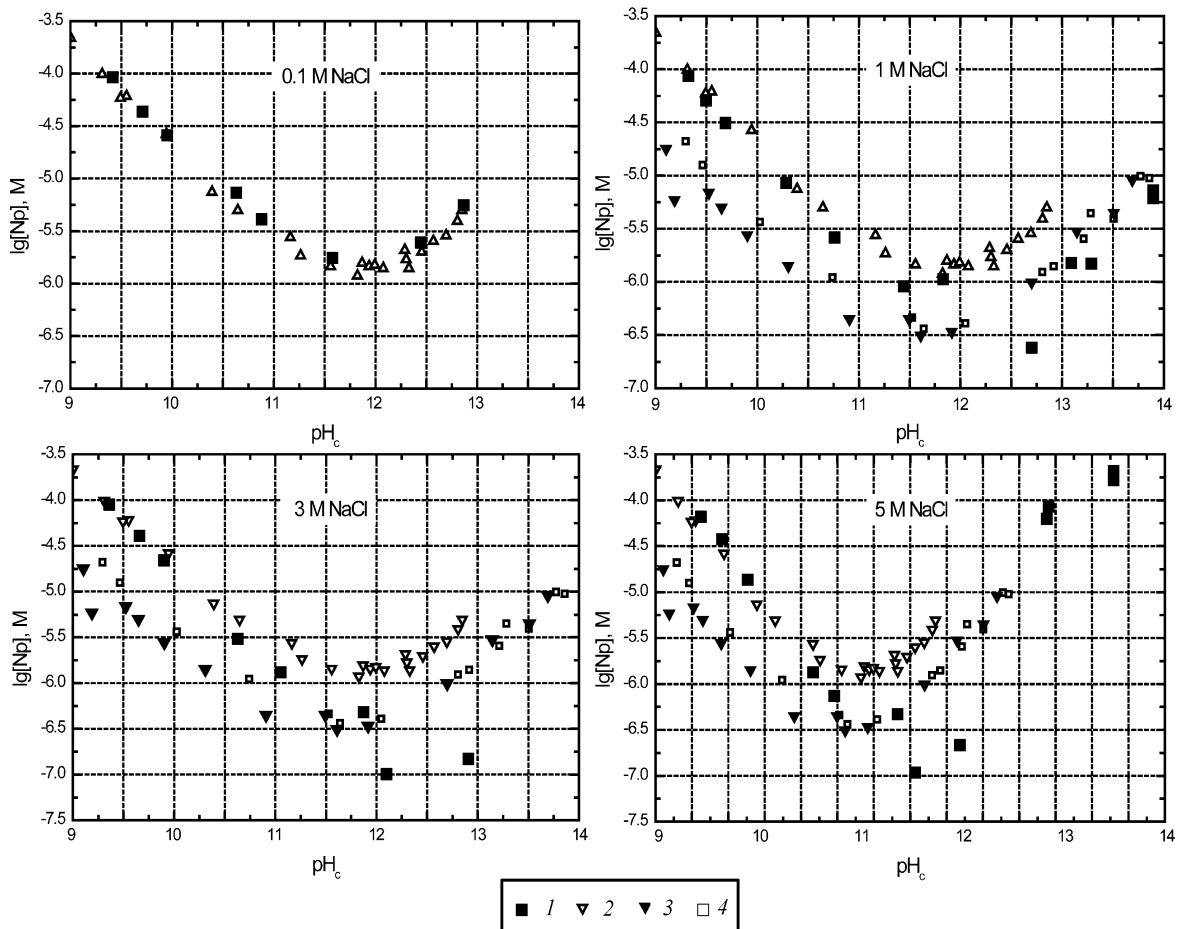


Рис. 2. Зависимость растворимости Np(V) от pH_c и ионной силы раствора. Условные обозначения: 1 – результаты данной работы; данные по растворимости Np(V) [3]: 2 – 0,1 М NaClO₄, 3 – 1 М NaClO₄, 4 – 3 М NaClO₄

го на серовато-белый происходит при более высоких значениях pH_c : 11,9–12,1 для 3 М и 12,4–12,5 для 5 М.

Таким образом, описание физико-химического поведения пентавалентного нептуния в щелочных растворах является не столь простым, как считалось ранее. Объяснение наблюдаемых изменений цвета и кристалличности твердой фазы только процессами “старения” является, скорее всего, не полным, так как представляется маловероятным столь сильное влияние малого изменения величины pH_c (0,2–0,3 ед.) на такие процессы. Для объяснения наблюдаемых явлений необходимо было провести комплексный анализ твердой фазы, находящейся в равновесии с маточным раствором.

Рентгенофазовый анализ

Рентгенограммы исследованных образцов приведены на рис. 3. Все образцы зеленого цвета представляют собой аморфные осадки, не имеющие четких пиков на рентгенограммах. Тем не менее для всех образцов зеленого цвета наблюдалась одинаковая зависимость интенсивности от угла дифракции, что кос-

венно свидетельствует об идентичности структуры независимо от ионной силы раствора и значения pH. К сожалению, на рентгенограммах некоторых образцов (№ 7, 9, 10) наблюдались пики NaCl, что указывает на недостаточно полную очистку образцов от фонового электролита.

Образцы белого и сиреневого цветов обладают четко выраженной кристаллической структурой. Исключение составил лишь образец белого цвета, отобранный из раствора с ионной силой 1 М и представляющий из себя рентгеноаморфный осадок.

Положения пиков на рентгенограммах образцов белого цвета № 8 и № 10 совпадают, что косвенно подтверждает идентичность структуры этих осадков. В случае образца № 5 на рентгенограмме не наблюдаются четких пиков. Тем не менее положение широкого гало на рентгенограмме образца № 5 совпадает с положением наиболее интенсивных пиков, наблюдающихся для образцов № 8 и № 10. Таким образом, можно предположить, что образец № 5 является большей частью рентгеноаморфным, но в кристаллической форме обладает той же структурой, что и

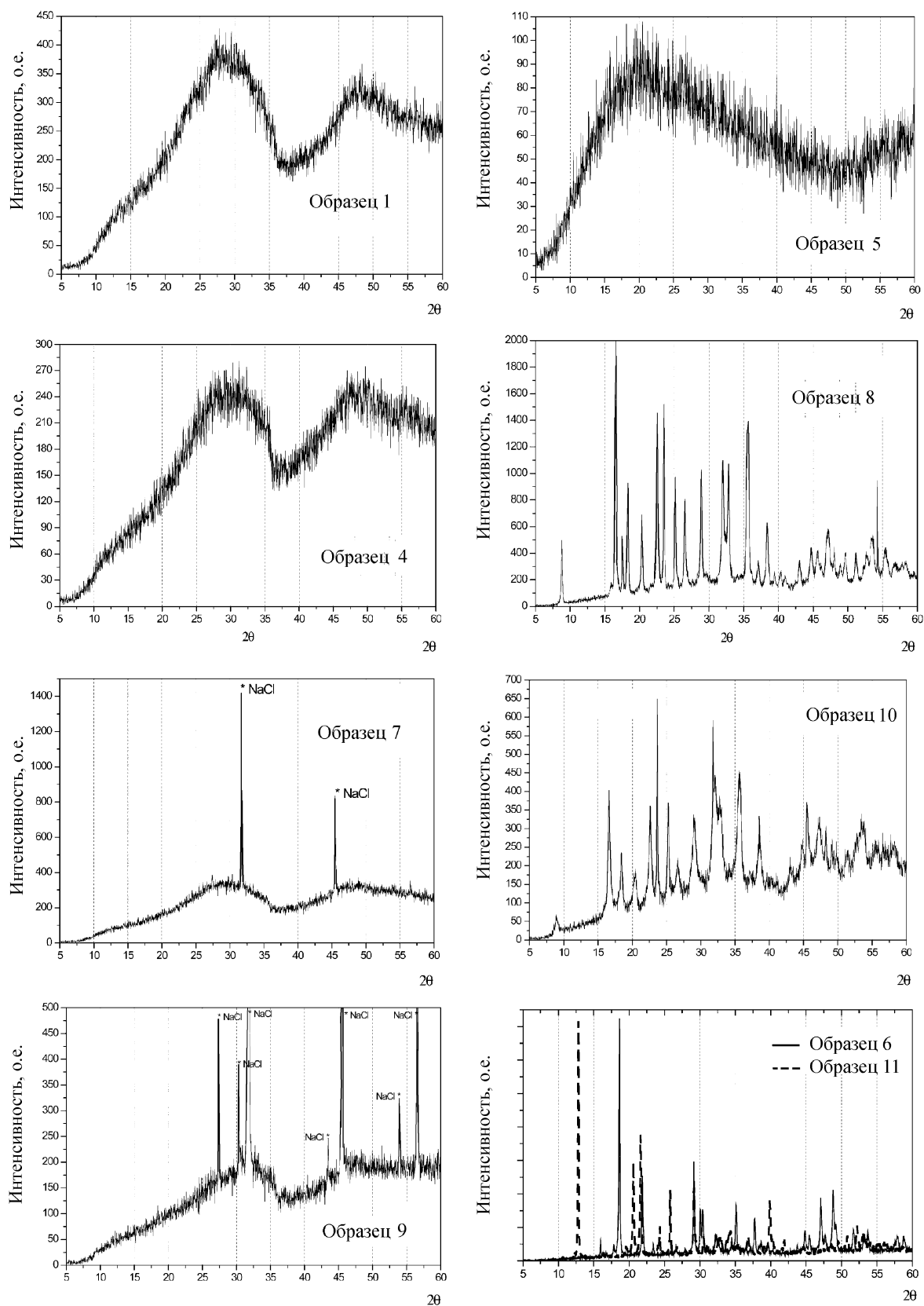


Рис. 3. Рентгенограммы твердых образцов, находящихся в равновесии с маточным раствором

образцы № 8 и № 10. В то время как для образцов зеленого и белого цветов наблюдались одинаковые и характерные для каждого цвета структуры, для образцов № 6 и № 11 сиреневого цвета положение пиков существенно отличаются.

Сканирующая электронная микроскопия

На изображениях, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 4), видно, что аморфные осадки зеленого цвета (на примере образца № 4, рис. 4, а) представляют собой агломераты частиц нанометрового размера.

Осадки белого цвета представляют собой пластинчатые кристаллы (рис. 4, б, в). Несмотря на отсутствие выраженных пиков на рентгенограмме, образец № 5 обладает кристаллической структурой, схожей со структурой образцов № 8 и № 10. Таким образом, высказанное ранее предположение о схожести структур образца № 5 и образцов № 8 и № 10, по всей видимости, является верным.

Несмотря на различие структур образцов № 6 и № 11 сиреневого цвета, показанных на рентгенограммах, форма игольчатых кристаллов этих твердых фаз весьма схожа (рис. 4, г–е).

Соотношение Na/Np

После рентгенофазового анализа образцы растворяли в азотной кислоте. Аликвоту раствора анализиро-

вали методом ЭС–ИСП для определения содержания натрия. Другую аликвоту анализировали методом ЖСС для определения содержания нептуния. На основании данных по содержанию натрия и нептуния рассчитывали соотношения Na/Np для каждого образца. Соотношения Na/Np, полученные методами ЭС–ИСП и ЖСС, а также полученные с помощью СЭМ–РЭДС, приведены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, результаты двух методов в целом совпадают. Как было отмечено выше, образцы № 7, 9 и 10 не удалось полностью очистить от фонового электролита (хлорид натрия), в связи с чем содержание натрия в этих образцах оказалось несколько завышенным.

Установлено, что даже при низких концентрациях NaCl твердая фаза зеленого цвета, находящаяся в равновесии с маточным раствором, содержит натрий, причем соотношение Na/Np колеблется в интервале от 0,1 до 0,3. Таким образом, осадок зеленого цвета не может считаться чистым гидроксидом пентавалентного нептуния. Возможными причинами присутствия натрия в твердой фазе являются либо процессы соосаждения и встраивания ионов натрия в структуру гидроксида Np(V), либо частичное присутствие нептуната натрия $\text{NaNpO}_2(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в $\text{NpO}_2\text{OH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Более точный ответ даст исследование твердой фазы методом спектроскопии расширенной тонкой структуры рентгеновского поглощения.

При переходе от образцов зеленого цвета к образцам белого и далее сиреневого цветов соотношение Na/Np увеличивается до 0,7–0,8 и 1,0–1,1 соответственно. Следовательно, при увеличении ионной силы и pH_c раствора происходит переход от гидроксида нептуния к нептунатам натрия различной структуры.

Таким образом, было показано, что схема физико-химического поведения пентавалентного нептуния в щелочных растворах должна учитывать переход раствора гидроксида нептуния в другие соединения состава $\text{NaNpO}_2(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и, возможно, $\text{Na}_2\text{NpO}_2(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ при увеличении ионной силы и pH_c .

Заключение

Установлено, что гидроксид нептуния претерпевает ряд фазовых превращений в области значений $\text{pH}_c > 11$. Установлена зависимость от ионной силы и значения pH_c состава твердых фаз, содержащих нептуний и находящихся в равновесии с маточным раствором.

Т а б л и ц а 4

Соотношение Na/Np, полученное методами ЭС–ИСП/ЖСС и СЭМ–РЭДС

Номер образца	Na/Np, ЭС–ИСП/ЖСС	Na/Np, СЭМ–РЭДС
1	0,15	0,08
2	0,24	0,22
3	0,27	0,16
4	0,26	0,21
5	0,83	0,56
6	1,10	0,88
7	1,07	0,31
8	0,81	0,71
9	14,24	0,18
10	1,64	1,00
11	1,08	0,80

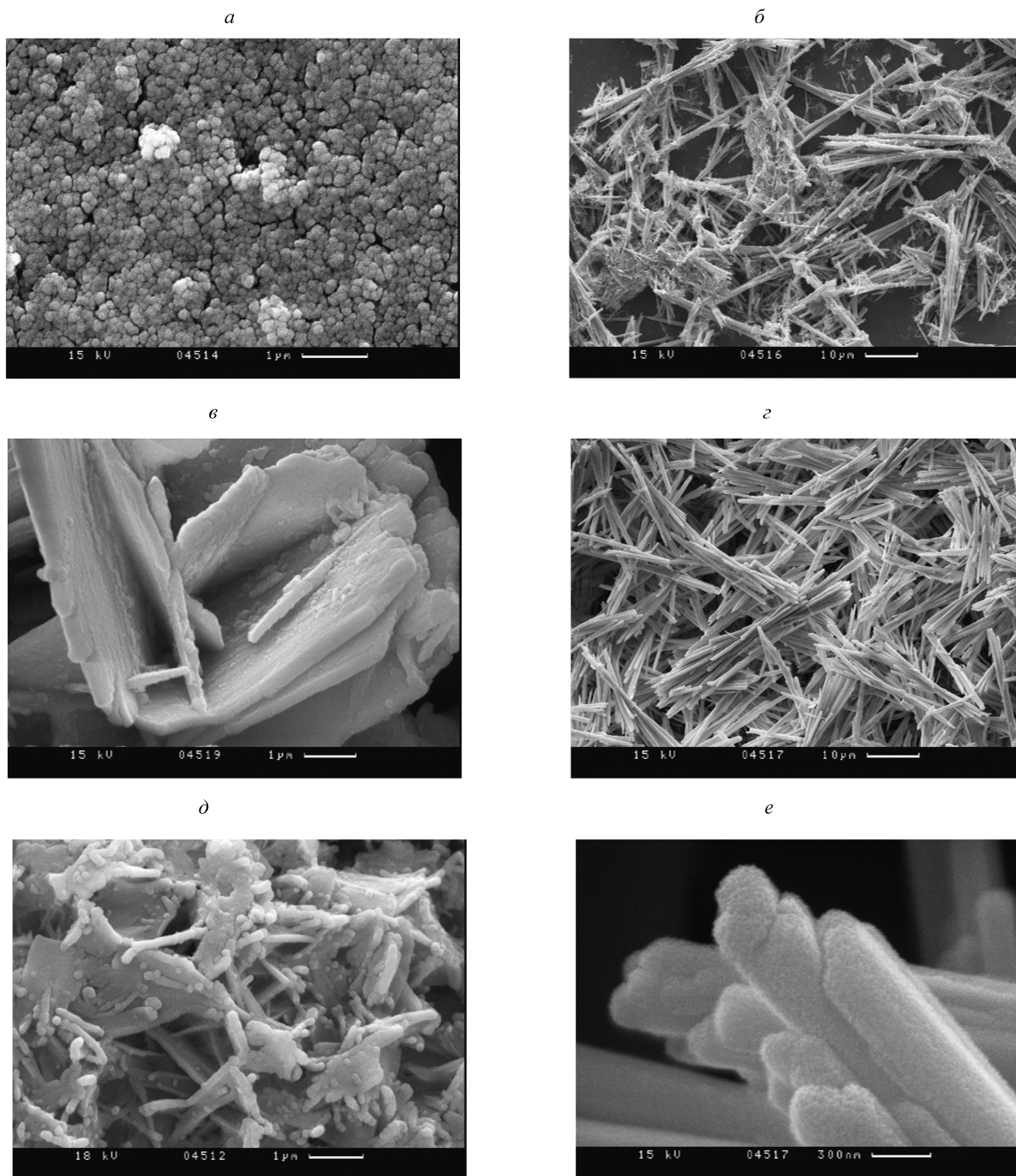


Рис. 4. Изображения исследуемых образцов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. *a* – образец № 4, *б* – образец № 5, *в* – образец № 10, *г* – образец № 6; *д*, *е* – образец № 11

Работа поддержана Министерством образования и науки (проект № 02.740.11.0853), грантом ЕС «Actinet-i3», германским фондом академических обменов DAAD.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ewart F.T., Howse R.M., Thomason H.P., Williams S.J., Cross J.E. // Scientific Basis for Nuclear Waste Management IX. Stockholm, 1986. **50**. P. 701.
2. Lierse C., Treiber W., Kim J.I. // Hydrolysis reactions of Neptunium (V). *Radiochimica Acta*. 1985. **38**. N 1. P. 27.
3. Neck V., Kim J.I., Kanellakopoulos B. // Solubility and hydrolysis behaviour of Neptunium (V). *Radiochimica Acta*. 1992. **56**. P. 25.
4. Kraus K.A. // Hydrolytic reactions of the Neptunium ions // The Peaceful uses of the atomic energy. Geneva, 1958. **A. 8**. P. 78.

5. Москвин А.И. // Радиохимия. 1971. **13**. № 5. С. 681.
6. Севостьянова Е.П., Халтурин Г.В. // Радиохимия. 1976. **18**. № 5. С. 870.
7. Musikas C. // Contribution a la chimie de coordination des ions 5f penta, hexa et heptavalents, Universite de Paris-Sud, Orsay, France. 1978. P. 142
8. Nakayama S., Arimoto H., Yamada N., Moriyama H., Higashi K. // Radiochimica Acta. 1988. **44/45**. N 1. P. 179.
9. Yamaguchi T., Prato M.I., Moriyama H., Higashi K. // Proc. 3rd International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management. Sendai, Japan. 1991. P. 999.
10. Itagaki H., Nakayama S., Tanaka S., Yamawaki M. // Radiochimica Acta. 1992. **58/59**. P. 61.
11. Feitknecht W., Schindler P. // Pure and Applied Chemistry. 1963. **6**. N 2. P. 125.
12. Schindler P., Michaelis W., Feitknecht W. // Helvetica Chimica Acta. 1963. **46**. N 2. P. 444.
13. Schindler P., Althaus H., Feitknecht W. // Helvetica Chimica Acta. 1964. **47**. N 4. P. 982.
14. Guillaumont R., Fanghanel T., Fuger J., Grenthe J., Neck V., Palmer D.A., Rand M.H. // Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium. Amsterdam, Netherlands. Elsevier Science Publishers B.V. 2003. **5**.
15. Rao L., Srinivasan T.G., Garnov A.Y., Zanonato P.L., Bernardo P.D., Bismondo A. // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2006. **70**. P. 4556.
16. Runde W., Kim J.I. // RCM-01094. Munchen. Institut fur Radiochemie. TU. 1984.
17. Roberts K.E., Silber H.B., Torretto P.C., Prussin T., Becraft K., Hobart D.E., Novak C.F. // Radiochimica Acta. 1996. **74**. P. 27.
18. Nagasaki S., Tanaka S., Takahashi Y. // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 1988. **124**. N 2. P. 383.
19. Pan P., Campbell A.B. // Radiochimica Acta. 1998. **81**. P. 73.
20. Schmidt K.H., Gordon S., Thompson R.C., Sullivan J.C. // Journal Inorganic and Nuclear Chemistry. 1980. **42**. N 4. P. 611.
21. Rao L., Srinivasan T.G., Garnov A.Y., Zanonato P.L., Bernardo P.D., Bismondo A. // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2004. **68**. N 23. P. 4821.
22. Maya L. // Inorganic Chemistry. 1983. **22**. P. 2093.
23. Sullivan J.C., Choppin G.R., Rao L.F. // Radiochimica Acta. 1991. **54**. P. 17.
24. Yadong L., Guoding L. // Journal of Nuclear and Radiochemistry. 1994. **16**. N 1. P. 49.
25. Bidoglio G., Tanet G., Chatt A. // Radiochimica Acta. 1985. **38**. N 2. P. 21.
26. Rosch F., Milanov M., Hung T.K., Ludwig R., Buklanov G.M., Khalkin V.A. // Radiochimica Acta. 1987. **42**. N 1. P. 43.

Поступила в редакцию 20.12.10

SOLUBILITY AND PHASE TRANSFORMATIONS OF Np(V) HYDROXIDE IN SOLUTIONS WITH DIFFERENT IONIC STRENGTHS

V.G. Petrov, S.N. Kalmykov, M. Altmaier

(Division of Radiochemistry)

New data on the solubility of pentavalent neptunium hydroxide in solutions with different ionic strengths are described. Characteristics of solid phases in equilibrium with supernatant are presented.

Key words: Neptunium, solubility, ionic strength, phase transformations.

Сведения об авторах: Петров Владимир Геннадиевич – инженер кафедры радиохимии химического факультета МГУ (vladimir.g.petrov@gmail.com); Калмыков Степан Николаевич – профессор кафедры радиохимии химического факультета МГУ, докт. хим. наук; Альтмайер Маркус – сотр. института технологии г. Карлсруэ, докт. хим. наук.