

ПОДСЕКЦИЯ «РАДИОХИМИЯ»

Изучение влияния трития на люминесцентные бактерии

Александрова М.А.

аспирант

Сибирский Федеральный Университет, Красноярск, Россия

E-mail: maka-alexandrova@rambler.ru

Перспективным направлением исследований в настоящее время является изучение воздействия малых доз радиации на простейшие организмы. Состояние микроорганизмов может служить индикатором состояния экосистемы в целом. Удобными тестовыми объектами являются морские люминесцентные бактерии. Для количественной оценки состояния этих микроорганизмов в различных условиях окружающей среды используется интенсивность их люминесценции. Люминесцентные бактерии уже несколько десятилетий используются для мониторинга химической токсичности среды, но только недавно показана перспективность использования люминесцентных бактерий для мониторинга радиационной токсичности на примере растворов америция-241 и урана-(235+238), характеризующихся альфа-распадом. Представляет интерес изучение воздействия трития, характеризующегося бета-распадом, который все чаще встречается в окружающей среде и способен замещать водород в природных соединениях. Цель работы – изучение влияния тритиевой воды и меченных тритием аминокислот на рост и люминесценцию бактерий *P.Phosphoreum*.

В работе использовались люминесцентные бактерии *P.Phosphoreum*, тритиевая вода, растворы аминокислот (валина и глицина), меченых тритием. Меченые аминокислоты получены на кафедре радиохимии МГУ с помощью метода термической активации.

Для исследования воздействия тритиевой воды на бактерии готовили рабочую и контрольную суспензии бактерий путем добавления тритиевой и обычной дистиллированной воды соответственно. Суспензии выдерживали при 4°C. Затем через определенные промежутки времени отбирали 10 – 50 мкл рабочей и контрольной суспензий для приготовления рабочего и контрольного растворов соответственно. Интенсивность биолюминесценции рабочего и контрольного растворов измеряли с помощью биохемилуминометра при комнатной температуре. При активностях > 300 кБк/л зарегистрирована активация (до 200%) биолюминесценции. При этом ингибирование биолюминесценции не было зафиксировано.

Исследовано влияние меченных тритием валина и глицина на рост и люминесценцию бактерий, выращенных на минимальной среде, включающей набор солей и данные аминокислоты. В качестве контроля использовали нерадиоактивную питательную среду того же химического состава, включающую немеченые аминокислоты. Бактерии выращивали на этих средах при температуре 25°C, затем измеряли интенсивность люминесценции, оптическую плотность и активность трития в бактериях и в среде. Показано, что в течение времени жизни данной культуры (20 часов) присутствие трития активировало люминесценцию бактерий.

Для исследования воздействия трития в течение более длительного времени подобрали оптимальную питательную среду, состоящую из агара, набора солей и меченого валина с разными удельными активностями: 1,0 МБк/мл, 0,7 МБк/мл, 0,5 МБк/мл, 0,3 МБк/мл. Результаты обсуждаются с учетом полученных закономерностей воздействия растворов радионуклидов.

Литература

1. Rozhko T. V., Kudryasheva N.S., Kuznetsov A.M., Vydryakova G.A., Bondareva L.G. and Bolsunovsky A.Ya. (2007) Effect of low-level α -radiation on bioluminescent assay systems of various complexity//Photochem. Photobiol. Sci., V.6, p.67-70.
2. T.V.Rozhko, N.S.Kudryasheva, M.A.Aleksandrova, L.G.Bondareva, A.A.Bolsunovsky, G.V.Vydryakova (2008) Comparison of Effects of Uranium and Americium on Bioluminescent Bacteria//Journal of Siberian Federal University. Biology, V.1, p.60-64.

Необычное электронное состояние примесных катионов ^{119}Sn в титанатах со структурой ильменита MgTiO_3 и NiTiO_3 при отжиге в водороде

Асташкин Р.А.

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: rusoverdose@gmail.com

Мессбауэровское исследование *in situ* поликристаллических образцов MgTiO_3 и NiTiO_3 , содержащих 0,2 ат.% $^{119}\text{Sn}^{4+}$, выявило, что при отжиге в H_2 олово переходит в необычное электронное состояние. Частично восстановленные катионы ^{119}Sn , образующиеся в приповерхностных слоях кристаллитов, характеризуются промежуточным значением изомерного сдвига $S = 1,6$ мм/с по сравнению с типичными значениями для оксидных фаз Sn(IV) ($\delta \sim 0$ мм/с) и Sn(II) ($\delta -3,0$ мм/с). Это позволяет формально считать их соответствующими ионам « Sn^{3+} ». Спектральному обнаружению « Sn^{3+} » предшествовал другой неожиданный эффект - отсутствие быстрого окисления при контакте с воздухом ионов Sn^{2+} , успевших образоваться на поверхности кристаллитов. Пассивирующее действие отжига в H_2 в случае MgTiO_3 объяснено появлением на t_{2g} -орбиталях Ti^{4+} небольшого числа подвижных электронов, которое является начальной стадией восстановления титаната при температурах порядка 600°C . Последующее взаимодействие этих электронов с адсорбированными из воздуха молекулами O_2 делает последние неспособными быстро окислять ионы Sn^{2+} при комнатной температуре [1]. В то время как для образования « Sn^{3+} » в MgTiO_3 потребовался отжиг в H_2 при 900°C , в случае NiTiO_3 , содержащего легко восстанавливающиеся катионы Ni^{2+} , интенсивный синглет с $\delta = 1,6$ мм/с проявился после отжига уже при 350°C . Можно полагать, что в обоих случаях эта спектральная компонента отражает иммобилизацию возросшего числа подвижных $3d$ -электронов на расположенных по соседству с Sn^{4+} катионах Ti^{4+} (в MgTiO_3) или Ni^{2+} (в NiTiO_3). Спектры ^{119}Sn при 4,2 К показали, что в структуре NiTiO_3 ($T_N = 23$ К), ионы « Sn^{3+} », в отличие от ионов Sn^{4+} в позициях Ti^{4+} , не подвергаются спиновой поляризации. Это свидетельствует в пользу их нахождения в позициях замещения Ni^{2+} , имеющего полностью заполненные t_{2g} -орбитали, неспособные поляризовать электронную оболочку ^{119}Sn посредством прямых обменных взаимодействий. Каталитические эксперименты показали, что образование « Sn^{3+} » в NiTiO_3 сопровождается двукратным увеличением энергии активации реакции CO с кислородом. Это изменение согласуется с предложенной интерпретацией спектров ^{119}Sn , согласно которой присутствие олова в приповерхностных слоях NiTiO_3 приводит к их обогащению электронами, пассивирующими адсорбированные молекулы O_2 .

Литература

- [1] P.V.Fabritchnyi, M.I.Afanasov, M.V.Korolenko. Zeitschrift für Naturforschung 63b (2008) 637.

Методика выделения радионуклидов тория и актиния из облученной радиевой мишени

Буткалюк П.С., Буткалюк И.Л.

Младший научный сотрудник

ОАО «Государственный научный центр научно-исследовательский институт атомных реакторов», Димитровград-10, Ульяновской обл., Россия

E-mail: orip@niiar.ru

Целью работы являлась разработка и апробация методики выделения и очистки радионуклидов $^{228,229}\text{Th}$ и ^{227}Ac после облучения радиевой мишени (^{226}Ra) в высокопоточном реакторе СМ для последующего определения их выходов.

Стартовый материал мишени представлял собой матрицу из оксида свинца (II) с включенным в нее карбонатом радия. Основными продуктами облучения являются радионуклиды $^{228,229}\text{Th}$ и ^{227}Ac (в равновесии с соответствующими дочерними продуктами распада). На стадии разработки методики их выделения и разделения в качестве имитатора радия был использован барий, меченный радионуклидом ^{133}Ba , имитатора актиния – лантан. Лантан, торий и свинец определяли спектрофотометрически с арсеназо III.

Для выделения радия из раствора облученной мишени использовали метод соосаждения с нитратом свинца из концентрированной азотной кислоты. Эксперименты показали, что степень соосаждения бария (радия) с нитратом свинца из 10 М HNO_3 составляет 95%.

Была показана возможность быстрой регенерации стартовой свинец-радиевой композиции для повторного облучения без предварительного выделения и очистки радия.

Фракцию тория выделяли сорбцией на анионообменной смоле AG-1x8. Коэффициенты очистки Th от Ac, Pb и Ra превысили 400, 700, 1500 соответственно. В качестве элюента использовали 0,5 М HNO_3 . Аффинаж актиния осуществлялся методом экстракционной хроматографии на хроматографической колонке с Д2ЭГФК. Коэффициенты очистки Ac от Pb, Ra и Th превысили 90, 1500 и 1500 соответственно. Элюирование актиния проводилось 0,5 М HNO_3 . Элюирование тория с хроматографической колонки с Д2ЭГФК проводили 5 М H_2SO_4 .

В докладе представлены результаты радиохимической переработки облученной радиевой мишени.

Получение альфа-излучающих радионуклидов медицинского назначения облучением ^{226}Ra в реакторе СМ

Буткалюк П.С., Буткалюк И.Л.

Младший научный сотрудник

ОАО «Государственный научный центр научно-исследовательский институт атомных реакторов», Димитровград-10, Ульяновской обл., Россия

E-mail: orip@niiar.ru

Радионуклидная терапия с использованием альфа-излучающих радионуклидов - ^{212}Bi , ^{213}Bi , ^{225}Ac , ^{223}Ra , ^{212}Pb и ^{227}Th является перспективным методом лечения рассеянных и метастазирующих онкологических заболеваний. Основным способом получения указанных выше радионуклидов – периодическое отделение от материнских изотопов ^{228}Th , ^{229}Th и ^{227}Ac (радионуклидные генераторы). Перспективным способом получения данных радионуклидов тория и актиния является облучение ^{226}Ra в высокопоточном ядерном реакторе.

Целью данной работы являлась экспериментальная оценка выходов радионуклидов ^{227}Ac , ^{228}Th и ^{229}Th при облучении ^{226}Ra в нейтронной ловушке реактора СМ. В качестве стартовой композиции для облучения ^{226}Ra была выбрана смесь карбоната радия и оксида свинца (II). Эта композиция удовлетворяет требованиям безопасности при облучении (низкая растворимость в воде, высокая температура плавления и разложения) и облегчает дистанционное (в условиях защитной камеры) обращение с малыми количествами радия. Химические свойства свинца позволяют использовать его в качестве неизотопного носителя радия, что упрощает радиохимическую переработку облученной мишени и последующее изготовление мишени для повторного облучения без выделения радия в чистом виде. Важно, что природные изотопы свинца имеют очень малые значения сечений реакций с нейтронами, поэтому практически не активируются и не влияют на параметры нейтронного поля в объеме облучаемого материала.

Стартовая композиция была получена соосаждением карбоната радия с карбонатом свинца, и последующим отжигом при 600°C , после чего она была облучена в нейтронной ловушке реактора СМ в течение 25 эффективных суток при плотности потока тепловых нейтронов $1,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$. После облучения и выдержки было произведено вскрытие облученной мишени, разделение образовавшихся радионуклидов и их очистка. По результатам эксперимента была сделана оценка выходов продуктов активации радия.

Биологическая доступность радионуклидов урана и радия в природных экосистемах Беларуси

Войникова Е.В.

Младший научный сотрудник

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

E-mail: grehem@mail.ru

Естественные радионуклиды урана и радия вместе с дочерними продуктами их распада вносят заметный вклад в формирование дозы облучения человека. В связи с введением ограничений на облучение населения от источников естественного и техногенного происхождения контроль поступления естественных радионуклидов в трофические цепи через звено почва – растение является актуальной задачей.

Настоящая работа посвящена изучению биологической доступности радионуклидов урана и радия травяной растительности природных экосистем Беларуси при фоновых уровнях содержания этих радионуклидов в почвах. Биологическую доступность радионуклидов оценивали по величинам коэффициентов накопления (КН), биологического поглощения (КБП) и перехода (КП). Коэффициент КН представляет собой отношение удельных активностей сухих образцов наземной части растительной биомассы и почвы в области корневого питания растения, КБП — отношение удельных активностей растительной и почвенной золы, КП — отношение удельной активности сухой растительности к запасу радионуклида в почвенном слое в области корневого питания в расчете на единицу площади поверхности почвы.

Объектами исследования служили сопряженные образцы минеральных и органических почв и травяной растительности (*Cladina stellaris*, *Pleurozium schreberi*, *Dicranum scoparium*, *Carex acuta*, *Rubus chamaemorus*), отобранные на участках, не относящихся к зоне загрязнения альфа-излучающими радионуклидами чернобыльского выброса. Содержание урана и радия в образцах почв, растительности установлено с помощью усовершенствованных методик радиохимического анализа. Поскольку при переходе радионуклидов из почвы в растительность важную роль играют радионуклиды, накапливающиеся в почвенных поровых водах, контролировалось и содержание урана и радия в поровых растворах, выделенных из почв посредством высокоскоростного центрифугирования.

Установлено, что при содержании в образцах (0-10)-см слоев почв ^{238}U 4,8–22 Бк/кг, удельная активность образцов растительности составляла 0,11–3,9 Бк/кг сухой биомассы или 2,0–49 Бк/кг золы. При содержании в почве ^{226}Ra 4,5–26 Бк/кг удельная активность растительных образцов составляла 0,26–8,0 Бк/кг сухой биомассы или 4,6–92 Бк/кг золы.

Величины КН (^{238}U) для изученных видов травяной растительности находятся в пределах от 0,013 до 0,42, а КН (^{226}Ra) — от 0,019 до 1,0. Значения КБП для соответствующих радионуклидов составляют 0,23 – 7,0 и 0,3 – 28, а значения КП — $(0,14–12) \cdot 10^{-3}$ и $(0,19–27) \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/\text{кг}$.

Показано, что мхи и лишайники отличаются повышенным накоплением естественных радионуклидов урана и радия по сравнению с другими видами травяной растительности, произрастающей на почвах подобного типа. Увеличение степени гидроморфности почв, кислотности почвенной среды и относительного содержания радионуклидов урана и радия в поровых растворах почв в области корневого питания растений способствует увеличению биологической доступности радионуклидов. Об этом свидетельствуют соответствующие изменения коэффициентов КН, КБП и КП.

Выявлено, что биологическая доступность урана и радия при переходе из автоморфных дерново-подзолистых почв в изученные виды растительности соизмерима, а при поступлении из гидроморфных торфяно-болотных почв для радия она заметно выше, чем для урана.

Твердые растворы в системе фосфатов тория и циркония со структурой типа $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$

Волгутов В.Ю.¹, Хайнаков С.², Орлова А.И.¹

Студент

¹*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
г. Нижний Новгород, Россия*

²*University Oviedo, Oviedo, Spain*

E-mail: valeriy.volgutov@inbox.ru

Фосфаты со структурой $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, NZP (аналог минерал коснарит $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$) рассматриваются в качестве перспективных материалов для иммобилизации отходов ЯТЦ, в т. ч. содержащих актиниды. Ранее установлено существование ряда изоструктурных фаз вида $\text{M}_{0,25}^{\text{IV}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, где M^{IV} – f- и d-элементы Th, U, Np, Pu и Zr, пр. гр. $\text{R}\bar{3}\text{c}$ [1], позднее для Zr-аналога определено понижение симметрии ячейки до $\text{P}\bar{3}\text{c}$ [2]. Для образования твердых растворов в рядах $\text{An}_{0,25}^{\text{IV}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3 - \text{Zr}_{0,25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (An – актинид) наличие изоструктурности фаз является необходимым, но недостаточным условием. В соответствии с критериями изоморфизма важную роль играет также геометрический фактор. Для катионов An–Zr он составляет $\frac{\Delta r}{r}$ от 20% (Pu) до 30,5% (Th), и в таком случае возможность изоморфного замещения в указанных рядах может быть доказана только эмпирическим путем.

В настоящей работе синтезировали фосфаты, содержащие Th и Zr, составов $\text{Th}_{0,25-x}\text{Zr}_{(1-x)-0,25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ при $x = 0; 0,06; 0,125; 0,19; 0,25$. Использовали приемы золь-гель технологии с применением органических комплексообразователей и процесса этерификации. Идентификацию фаз выполняли методом РФА на приборе DRX–6000 (Shimadzu).

Формирование монофазных продуктов происходило при последней температурной обработке при 900 °С. По результатам индиферирования фазы кристаллизовались в структурном типе $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, пр. гр. $\text{P}\bar{3}\text{c}$. Рассчитаны параметры элементарных ячеек, которые монотонно менялись с изменением x : с увеличением x параметр a увеличивался, c уменьшался. При $T = 1000$ °С имело место частичное разложение фаз, дополнительные рефлексы на рентгенограммах соответствовали фазе пирофосфата циркония.

Для выяснения вопроса о виде занимаемых торием позиций (M1 или L) было проведено уточнение структуры на примере крайнего члена ряда $\text{Th}_{0,25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (методом Ритвельда) по данным порошковой рентгенографии на синхротронном излучении, $\lambda = 0,82656(4)$ Å, beamline BM25A, ESRF, Grenoble (France) (аналог $\text{Eu}_{0,33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, пр. гр. $\text{P}\bar{3}\text{c}$). Уточнена группа симметрии $\text{P}\bar{3}\text{c}$, химическая формула $\text{Th}_{0,25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, параметры элементарной ячейки: $a = b = 8,7311(4)$, $c = 23,3090(19)$ Å, $Z = 6$, $V = 1538,79(23)$ Å³; заселенность торием позиций: 0,25 M1 (Th–O = 2,64 Å). На основании этих данных можно предположить, что в изучаемом ряду $\text{Th}_{0,25-x}\text{Zr}_{(1-x)-0,25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ возможна реализация изоморфизма тория и циркония в позициях M1 в соответствии с кристаллохимической формулой $\text{Th}_{0,25-x}\text{Zr}_{(1-x)-0,25}(\square_3)[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]$, где \square – вакантные позиции типа M2.

Литература

1. Волков Ю.Ф., Томилин С.В., Орлова А.И и др. // ЖНХ. 2005. Т. 50, N 11. С. 1776.
2. Орлова А.И., Самойлов С.Г., Казанцев Г.Н. и др. // Кристаллография 2009. Т. 54, N 3. С. 448 – 455.
3. Bykov D.M., Gobechiya E.R., Kabalov Yu.K. et al. // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. P. 3001 – 3006.

Разработка установки для равномерного облучения аншлифов большого размера для гамма-активационной автордиографии

Гроздов Д.С.

Аспирант

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, РАН,
Москва, Россия*

E-mail: umkadimon@rambler.ru

Известно, что активирующее поле тормозного излучения ускорителя весьма неоднородно и отличается резким спадом интенсивности как в продольном (по оси пучка), так и в поперечном направлении. Относительно равномерная активация доступна для образцов диаметром до 1 см. В случае автордиографического анализа распределения микроэлементов в аншлифах большого размера (до 5 см в диаметре) имеет место недопустимо большая неравномерность дозового поля, что не позволяет использовать этот метод для скринингового анализа геологических образцов (например, для экспрессного выявления микровключений благородных элементов). Решением проблемы является разработка устройства, которое обеспечивало бы перемещение образца в плоскости, перпендикулярной оси пучка. При этом устройство, работающее в высокоинтенсивном поле активирующего излучения, должно быть достаточно простым с тем, чтобы обеспечить надежность его функционирования. Разработана кинематическая модель установки для равномерного облучения образцов большого размера. Устройство состоит из платформы, приводимой в возвратно-поступательное движение двигателем переменного тока через кривошипно-шатунный механизм; на платформе расположены держатель образца и второй двигатель, вращающий образец.

Сборке и испытанию пилотной установки для равномерного облучения геологических образцов большого размера предшествовало компьютерное моделирование процесса набора дозы активирующего излучения. Это необходимо для оценки равномерности дозы при различных параметрах движения установки. Была разработана программа DoseModelling на языке C#. Показано, что предложенная схема движения образца обеспечивает значительное выравнивание дозы, включая периферийные области образца, в которых в случае неподвижного образца набираемая доза практически нулевая. При варьировании различных входных параметров модели показано, что для минимизации относительного стандартного отклонения распределения интегральной дозы, необходимо выполнение следующих условий: отношение частоты вращения образца к частоте возвратно-поступательного движения должно быть не меньше 5,5; время облучения должно составлять не менее 300 секунд.

Результаты компьютерного моделирования находятся в хорошем соответствии с данными экспериментов.

Исследование биодоступности и метаболизма [³H]-пантетина в миокарде животных

Дорофей Д.С.¹

Аспирант

Государственное учреждение «Научно-производственный центр
«Институт фармакологии и биохимии Национальной академии наук Беларуси»,
Гродно, Беларусь
E-mail: dor-dmitrij@yandex.ru

D-пантетин (ПТ) является природным и лекарственным соединением, который проявляет гиполипидемическую, кардиопротекторную и антиоксидантную активность. Его метаболическая активность реализуется через систему биосинтеза кофермента А (КоА) из пантотеновой кислоты (ПАК), основного механизма образования и окисления ацил-КоА в миокарде.

В эксперименте на крысах-самках линии Wistar массой 105-125 г исследованы накопление и биотрансформация в миокарде [³H]-ПТ при внутрибрюшинном введении в дозе 1,36 мКи/кг (удельная радиоактивность 2 мКи/ммоль) сроком на 5, 10, 30, 180, 360 и 720 мин. Препарат [³H]-ПТ синтезирован на кафедре радиохимии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова методом термической активации трития. Хроматографический анализ [³H]-ПТ проводили с помощью тонкослойной хроматографии на пластинках «Silufol» в системе бутанол-уксусная кислота-вода 3:1:1. Положение стандарта ПТ на пластинке определяли с помощью УФ-лампы и по сорбции паров йода. Распределение радиоактивности определяли с помощью сканера «БетаХром» (Россия). Измерение радиоактивности проводили в сцинтилляционной жидкости «OptiPhase Hi Safe3» на сцинтилляционном спектрометре «RackBeta 1215» (Финляндия). Биотрансформацию [³H]-ПТ исследовали методом ВЭЖХ в режиме изократической элюции на хроматографе «Ликвохром-2010» с УФ-детектором (Венгрия), насос «LKB-2150» (Швеция), колонка Spherisorb 5 ODS 150x4,6 мм. В качестве подвижной фазы применяли 50 мМ калий-фосфатный буфер рН 5,0 – метанол, (95:5) (v/v). Фракции собирали со скоростью потока 1 мл/мин и определяли в них радиоактивность на жидкостном сцинтилляционном счётчике «LKB Wallac-81000» (Швеция). Субклеточные фракции миокарда выделяли методом дифференциального центрифугирования при 4°C.

Установлено, что накопление радиоактивности в миокарде возрастает в период 5-30 мин преимущественно за счёт постмитохондриальной фракции с последующим снижением в период 360-720 мин наблюдений. В начальный срок (5 мин) эксперимента выявлено поступление в миокард (постмитохондриальную фракцию) [³H]-ПТ в его восстановленной форме – пантетеина (ПН). Зарегистрирована биотрансформация ПН в 4'-фосфо-ПН и КоА. Возросшее фосфорилирование ПН отмечено и к 10 мин эксперимента, которое не сопровождалось увеличением фракции КоА, однако в этот и последующий период возрастала трансформация ПН (ПТ) в ПАК с одновременным процессом её фосфорилирования в 4'-фосфо-ПАК. Пик биосинтеза 4'-фосфо-ПН отмечен к 30 мин, после чего наблюдалось повторное накопление в гомогенате и постмитохондриальной фракции ПН, 4'-фосфо-ПН и КоА. Интенсивность образования последних двух метаболитов снижалась к 720 мин наблюдений, тогда как возрастало накопление радионуклида в форме ПН.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что процесс биотрансформации [³H]-ПТ в миокарде происходит во внемитохондриальном пространстве и включает как прямое фосфорилирование (через ПН), так и опосредованное (через ПАК), а также, вероятно, поступление ПН (ПТ) из внемиокардиального депо.

¹ Автор выражает признательность доценту, к.х.н. Бадуну Г.А. за помощь в синтезе [³H]-пантетина.

Экстракция лантаноидов диамидами 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты

Елисеев И.И. мл,¹ Аляпышев М.Ю.,¹ Костин А.А.²

¹ Младший научный сотрудник, старший научный сотрудник, к.х.н.

ФГУП «НПО «Радиовый институт им. В.Г.Хлопина»»,

С-Петербург, Россия

E-mail: iviv84@mail.ru

² Дипломник

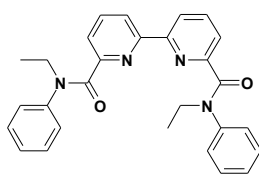
МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

Одной из мер, позволяющих снизить объем высокоактивных жидких отходов (ВАО), является разделение минорных актиноидов (в особенности, америция и кюрия) и редкоземельных элементов, содержащихся в этих отходах. Наиболее перспективными экстрагентами для разделения америция от лантаноидов являются поли-азотсодержащие комплексоны. Такие соединения, как N,N,N',N'-тетраakis-(2-пиридил-метил)-этилендиамин (ТРЕН), трис-приридил-триазины, трипиридины, бис(бенз-имидазол) пиридины, бис-(триазирил) пиридины и др., позволяют отделять америций от европия с достаточно высоким коэффициентом разделения. Основными недостатками разработанных поли-азотсодержащих лигандов являются возможность эффективного разделения только при экстракции из слабокислых растворов (рН 2-4) для большинства из указанных соединений и низкая стойкость к гидролизу для бис-(триазирил) пиридинов.

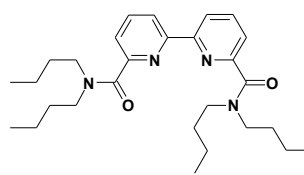
Известно, что добавление объемного гидрофобного аниона, такого, как хлорированный дикарболлид кобальта (ХДК), может повысить экстракционную способность нейтральных лигандов. ХДК использовался как синергетная добавка ко многим известным комплексонам. Обычно для систем на основе ХДК значения коэффициентов распределения актиноидов и лантаноидов очень близки, однако смеси некоторых полиазотсодержащих соединений с ХДК характеризуются высокими коэффициентами разделения Am/Eu.

Была синтезирована серия диамидов 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты, при этом наибольшую экстракционную способность и селективность показал бис(этилфениламид) 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты (Дур-1).

Было показано, что в присутствии ХДК для диамидов 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты был обнаружен сильный синергетный эффект, растворы ХДК–Дур экстрагируют америций и лантаноиды из растворов азотной кислоты. При этом достигается коэффициент разделения америций-европий ~20-30 для экстракции из кислой среды (1-2 М HNO₃).



Дур-1



Дур-2

Целью данной работы является изучение экстракции металлов ряда лантаноидов системой ХДК–Дур-1 из растворов азотной кислоты.

Литература

1. Z. Kolarik, U. Müllich, F. Gassner (1999) Selective extraction of Am(III) over Eu(III) by 2,6-ditriazolyl- and 2,6-ditriazinylpyridines // Solvent Extr. Ion Exch., №17(1), p. 23-32.
2. J. Rais, S. Tachimori (1994) Extraction separation of trivalent americium and lanthanides in the presence of some soft and hard donors and dicarbollide // Sep. Scie. Technol., №29(10), p. 1347-1365.
3. М.Ю. Аляпышев, В.А. Бабайн, Н.Е. Борисова, Р.Н. Киселева, Д.В. Сафонов, М.Д. Решетова (2008) New systems based on 2,2' dipyridyl-6,6'-dicarboxylic acid diamides for Am-Eu separation // Mendeleev Commun., №18(6), p. 336-337.

Взаимодействие актинидов с гетероциклическими лигандами: синтез дипиколинатов урана²

Левцова А.А.¹, Кожухов В.С.²
аспирантка¹, студент²

¹ Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии
им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия

² Московская государственная академия тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия
E-mail: Levtsova.a@mail.ru

Способность дипиколиновой кислоты (DPA) координировать актинид - ионы представляет особый интерес в виду ее биологической значимости в качестве лиганда. Для изучения ее комплексообразования был синтезирован ряд урановых комплексов с дипиколиновой кислотой в различных условиях. Были получены комплексы с разнообразными гетероциклическими катионами (имидазолий - HIm, метилимидазолий - HMeIm, бипиридиний - HВipy), $(\text{HIm})_2[\text{UO}_2(\text{DPA})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1), $(\text{HIm})_2[(\text{UO}_2)_2(\text{DPA})_2(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2), $(\text{HMeIm})_2[\text{UO}_2(\text{DPA})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3), $(\text{HMeIm})_2[(\text{UO}_2)_2(\text{DPA})_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (4), $(\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NH}_3)[(\text{UO}_2)(\text{DPA})_2]$ (5), $(\text{HВipy})_2[(\text{UO}_2)_3(\text{DPA})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (6). Структуры соединений были определены методом рентгеноструктурного анализа.

Показано, что соединения 1, 3 и 5 содержат ион $[\text{UO}_2(\text{DPA})_2]^{2-}$, внешнесферную молекулу воды и катион HIm или HMeIm соответственно. Координационным полиэдром урана является гексагональная бипирамида, экваториальные позиции которой заняты атомами азота и кислорода двух анионов DPA^{2-} .

Соединения 2 и 4 содержат димерный анион $[(\text{UO}_2)_2(\text{DPA})_2(\text{OH})_2]^{2-}$, внешнесферную молекулу воды и катион HIm или HMeIm соответственно. Координационным полиэдром урана является пентагональная бипирамида, экваториальные позиции которой заняты атомами азота и кислорода двух анионов DPA^{2-} и двумя мостиковыми атомами кислорода гидроксо-групп.

Соединения 6 содержит тримерный анион $[(\text{UO}_2)_3(\text{DPA})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, катион HВipy и внешнесферную молекулу воды. Координационным полиэдром центрального атома урана является гексагональная бипирамида, образованная двумя анионами DPA^{2-} , тогда как остальные атомы урана связаны с двумя анионами DPA^{2-} и молекулой воды.

В результате исследований нами впервые были получены новые урановые комплексы дипиколиновой кислоты, структура которых была определена методом рентгеноструктурного анализа. Полученные сведения будут иметь большое значение для определения форм переноса урана и трансурановых элементов при миграции, их распределения в гетерогенных природных системах.

² Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 08-03-00525.

Прогнозирование экстракционных свойств N-фосфорилмочевин³

Летушов А.А.⁴

Аспирант

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

E-mail: letushov@list.ru

В настоящее время наиболее перспективным методом выделения долгоживущих актинидов в аналитических и технологических целях является жидкостная экстракция бидентатными нейтральными фосфорорганическими соединениями (БНФОС). Наиболее широко изучены замещенные карбамоилметилфосфиноксиды (КМФО), но, к сожалению, высокая стоимость и малая селективность КМФО препятствует их широкому практическому применению. Поэтому очень важен поиск новых типов столь же эффективных, но более селективных и менее дорогих БНФОС.

Методом квантово-химического расчета молекулярных электростатических полей (МЭСП) был осуществлен дизайн нового типа БНФОС – N-дифенилфосфорил-N'-n-алкил(C₄-C₁₀)мочевин Ph₂P(O)NHC(O)NHC_nH_{2n+1} (I, n = 4-10) в структуре которых можно ожидать эффективного взаимодействия p-электронов комплексообразующих групп (P=O и C=O) через неподеленную электронную пару азота имидного мостика, что должно способствовать согласованному взаимодействию двух лигандирующих центров при связывании катионов. Расчет параметров (эффективные заряды на атомах кислорода P=O и C=O групп, торсионный угол между этими группами, ширина зоны МЭСП) указал на высокую комплексообразующую способность (I, n = 4-10) по отношению к лантанидам и актинидам.

С целью проверки сделанных предположений и расчетов был разработан технологичный «one-pot» метод синтеза (I; n = 4-10) на основе дешевого коммерчески доступного дифенилхлорфосфина.

Показано, что фосфорилированные мочевины типа (I, n = 4-10) в особенности N-дифенил-фосфорил-N'-n-октилмочевина (Ia), являются высокоэффективными экстрагентами, способными извлекать актиниды и лантаниды из азотнокислых растворов, существенно превосходя при этом известные БНФОС.

Установлено, что экстракционная способность (I, n = 4-10) существенно зависит от природы заместителей у терминального атома азота. Изучение влияния на экстракционную способность N-органфосфорилмочевин (R(R'O)P(O)NHC(O)NHC₈H₁₇-n) природы заместителей у атома фосфора (R = Me, Ph; R' = Et, Ph) показало, что замена одной фенильной группы у атома фосфора на алкоксильный или ароксильный радикал приводит к резкому снижению экстракционной способности этих мочевины по отношению к лантанидам и актинидам по сравнению с (Ia).

На основе лиганда (Ia) была синтезирована серия стабильных комплексов с актинидами и лантанидами. Комплексы имеют состав металл-лиганд 1 : 1, а их строение было установлено методами ИК и ЯМР (¹H, ¹³C, ³¹P) спектроскопии.

Изучение избирательности (Ia) по отношению к солеобразующим элементам (Fe³⁺, Zr⁴⁺, Mo⁴⁺, Al³⁺, Ni²⁺, Cr³⁺ и др.) показало, что данные элементы не экстрагируются, а целевые металлы (U(VI), Pu(IV), Am(III), Eu(III)) в присутствии вышеуказанных элементов извлекаются на 99 % в широком диапазоне концентраций HNO₃.

На основе использования (Ia) предложен и апробирован метод разделения шести-, четырех- и трехвалентных элементов, который может применяться для разделения и концентрирования металлов в технологических или аналитических целях.

³ Тезисы доклады основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта РФФИ 05-03-08017-офи_э и Программы № 8 фундаментальных исследований Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов».

⁴ Автор выражает признательность профессору, д.х.н., чл.-корр. РАН Тананаеву И.Г. за помощь в подготовке тезисов.

Радиационная и химическая устойчивость матриц актинидов⁵

Лившиц Т.С.¹, Лизин А.А.²

Научный сотрудник, к.г.-м.н.

¹-Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии
РАН, Москва, Россия

E-mail: lita_232@yahoo.com

²-Старший научный сотрудник, к.х.н.

НИИ Атомных реакторов, Димитровград, Россия

E-mail: lizin@sai-net.ru

Исследованы образцы потенциальных консервирующих матриц актинидно-редкоземельной составляющей высокоактивных отходов на основе ферриграната, Y-Al-граната и Sn-пирохлора. Проведено сравнение полученных данных с результатами изучения Ti-Zr-пирохлора. Радиационная прочность изучена включением в матрицы ~3 мас.% изотопа ²⁴⁴Cm (T_{1/2}=18 лет), химическая устойчивость определена до и после аморфизации структуры матриц в воде: 90°C, отбор проб раствора через 3, 7 и 14 суток после начала опытов. Доза облучения, необходимая для разрушения структуры гранатов, составляет 0,12 смещ./ат, что близко к устойчивости этих соединений при ионном облучении (Utsunomiya et al., 2005). Разрушение структуры Sn-пирохлора не достигнуто в связи с небольшим временем проведения эксперимента. Аморфизация структуры Ti-Zr-пирохлора происходит при дозе 0,6 смещ./ат (Yudintsev et al., 2009). Скорость накопления радиационных повреждений дает основание полагать, что для аморфизации структуры Sn-пирохлора потребуется меньшая, чем для Ti-Zr-фазы, доза облучения. Имеющиеся в литературе данные показывают, что значение аморфизационной дозы для пирохлоров зависит от состава фаз (Weber, Ewing, 2002).

Скорости выноса Cm из кристаллических гранатов и пирохлоров достигают значений (в г/м²сут): 1,4×10⁻³ (Fe-гранат), 3,5×10⁻² (Y-Al-гранат), 1,7×10⁻² (Ti-Zr-пирохлор) и 10⁻¹ (Sn-пирохлор). После аморфизации Cm скорость выщелачивания увеличивается в 3–5 раз. Интенсивный вынос Cm из матриц на основе Y-Al-граната и пирохлоров может быть обусловлен присутствием микроколичеств менее устойчивых Cm-содержащих фаз. Кроме того, радиолиз воды при распаде Cm приводит к увеличению кислотности контактового раствора до 4 – 4,5 единиц pH, что является одним из факторов, снижающих устойчивость матриц к выщелачиванию (Лившиц, 2008). Ферригранат обладает наибольшей химической устойчивостью среди изученных соединений. Такая матрица будет надежно удерживать актиниды даже после аморфизации структуры. Выбор участков для хранилищ высокоактивных отходов с нейтральными – слабощелочными значениями pH подземных вод будет способствовать прочной фиксации актинидов в консервирующих матрицах.

Литература

1. Yudintsev S.V., Lukinykh A.N., Tomilin S.V., Lizin A.A., Stefanovsky S.V. (2009) Alpha-decay induced amorphization in Cm-doped Gd₂TiZrO₇ // J. Nucl. Mater., №1 (385), p.200–213.
2. Utsunomiya S., Yudintsev S.V., Ewing R.C. (2005) Radiation effects in ferrate garnet // J. Nucl. Mater. №2–3 (336), p. 251–260.
3. Weber W.J., Ewing R.C. (2002) Radiation effects in crystalline oxide host phases for the immobilization of actinides // Proc. of sympos. “Sci. Bas. Nucl. Waste Managem.– XXV”. Warrendale, PA: MRS, (713), p. 443–454.
4. Лившиц Т.С. (2008) Устойчивость искусственных ферритных гранатов с актиноидами и лантаноидами в водных растворах // Геол. руд. мест-ний, № 6 (49), с. 535–547.

⁵ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 08–05–00024–а).

Осаждение технеция из комплексообразующих азотнокислых растворов в присутствии гидразина⁶

Мелентьев А.Б.⁷

аспирант

Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
E-mail: geokhi@mail.ru

Изучены условия образования и свойства трудно растворимых соединений технеция, образующихся в азотнокислых средах в присутствии гидразина и ДТПА, в том числе их растворимость, состав, химическая устойчивость и реакционная способность. Оценена скорость каталитического разложения гидразина в присутствии указанного выше осадка под воздействием различных факторов. Исследованы гетерогенные системы с различной исходной концентрацией азотной кислоты, гидразина и соединений технеция. Время наблюдения за системами составило более трех месяцев.

Установлено, что наличие ДТПА в системе приводит к образованию осадков при широком интервале концентрации HNO_3 от 0,5 до 5 моль/л. Было сделано предположение, что осадки образуются за счет восстановления технеция(VII) гидразин-нитратом до четырехвалентного состояния с последующим связыванием с комплексообразователем. Спектрофотометрически исследована кинетика восстановления технеция(VII) гидразином в присутствии ДТПА в зависимости от температуры и концентрации HNO_3 , Tc(VII), $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ и ДТПА. Обнаружено, что при концентрации HNO_3 0,5 моль/л осадок образуется примерно через 20-25 сут. С ростом концентрации азотной кислоты время начала образования осадка уменьшается примерно до 6 сут. При последующей выдержке наблюдается постепенное растворение осадка, причем скорость растворения растет с ростом содержания HNO_3 . При низкой концентрации азотной кислоты (<0,5 моль/л) растворения осадка за время наблюдения не отмечалось.

Судя по тому, что формирование осадков в изученных системах является длительным процессом, происходящим на фоне постепенного разложения гидразина, были систематизированы данные по осадкообразованию в привязке к процессу разложения гидразина. Было установлено, что образование технеций содержащего осадка начинается только в том случае, если в растворе остается менее 20% от исходного количества гидразина.

Также были изучены свойства полученных трудно растворимых осадков технеция, представляющие собой мелкодисперсный порошок темно-коричневого цвета со сложной структурой в виде конгломератов с размерами частиц от 20 до 40 мкм. Определен состав указанного выше соединения. Соотношение Tc:ДТПА для него составляет 1:1.

В литературных источниках упоминания об образовании труднорастворимых соединений технеция в кислых средах отсутствуют, поэтому механизм формирования, структура и свойства осадков на основе технеция, полученных из гидразинсодержащих растворов азотной кислоты в присутствии комплексона в настоящий момент подвергаются более детальному анализу.

⁶ Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 09-08-00153-а

⁷ Автор выражает признательность чл.-корр. РАН И.Г. Тананаеву за помощь в подготовке тезисов.

Раздельное изучение пространственного распределения различных альфа-излучателей с использованием альфа-трековой радиографии

Митрофанов А.А.

Студент

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Факультет наук о материалах, Москва, Россия

e-mail: mitrof-dzirt@mail.ru

Актуальная в наше время проблема безопасности предприятий ядерно-топливного цикла приводит к необходимости построения моделей поведения радионуклидов в условиях окружающей среды путем детального изучения образцов почв, взятых из районов, непосредственно прилегающих к этим предприятиям. Для решения этой проблемы необходимо изучить микрораспределение радионуклидов в природных пробах и их приуроченность к тем или иным минеральным фазам с использованием неразрушающих методов анализа.

Альфа-трековый анализ является одним из методов определения альфа-излучающих радионуклидов. Целью данной работы является калибровка α -трекового детектора по энергии для раздельного анализа α -излучающих радионуклидов в пробах сложного образца.

При решении этой проблемы ставятся две основные задачи: приготовление препаратов, содержащих альфа-излучающие радионуклиды разной энергии (требования к препаратам: без эффекта самоослабления, плоские, состоящие из одного альфа-излучающего радионуклида на первом этапе и смешанные на заключительном); собственно калибровка детектора по энергии (подбор режима травления, измерение диаметров, обработка данных).

В работе представлены результаты калибровки детектора путем измерения диаметров треков, полученных на детекторе при использовании различных препаратов радионуклидов.

Формы нахождения Np при взаимодействии с минералами осадочных пород

Михайлина А.В.

Аспирант

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

E-mail: Alevtina_fly@mail.ru

В течение длительного времени в России в глубинные пласты-коллекторы, сложенные осадочными породами, удаляют жидкие РАО, отличающиеся по составу от подземных вод. Процессы, происходящие в хранилищах, приводят к развитию техногенного минералообразования, инициируемого повышенной температурой и присутствием в удаляемых отходах кислорода. Изменение минерального состава вмещающих пород может по-разному влиять на их сорбционные свойства по отношению к наиболее экологически опасным долгоживущим радионуклидам.

Целью данной работы является изучение влияния техногенных процессов на поведение наиболее мобильного в природных системах радионуклида – Np(V). Исследована кинетика сорбции, влияние рН и температуры на поглощение нептуния минералами. Для выяснения прочности связывания нептуния, изучены его формы нахождения на поверхности минералов методами селективной десорбции и радиографии, степени окисления определены методами жидкостной экстракции и РФЭС. Показано, что под влиянием температуры, рН-Eh растворов происходят изменения в структуре минералов и, соответственно, меняется способность к сорбции. Полученные результаты необходимы для прогнозирования долговременного безопасного существования глубинных хранилищ жидких РАО.

Комплексные соединения актинидов с 2,6-пиридиндикарбоновой кислотой

Мишкевич В.И.

Студент

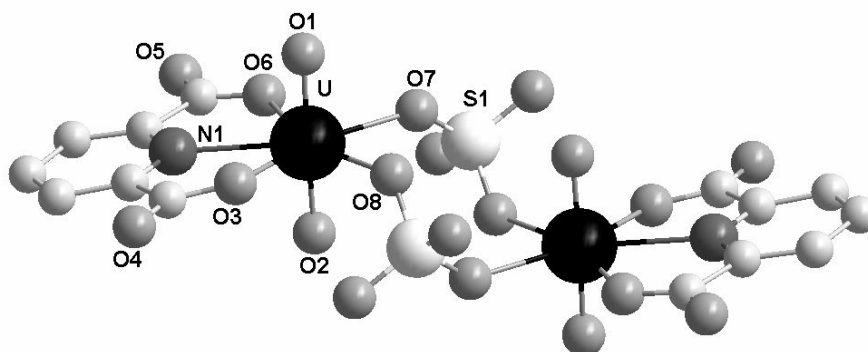
*Московская государственная академия тонкой химической технологии
имени М.В. Ломоносова, естественно-научный факультет, Москва, Россия*

E-mail: mishkevitch@gmail.com

В последнее десятилетие комплексы актинидов и 2,6-пиридиндикарбоновой (дипиколиновой) кислоты привлекли немалое внимание своими структурными особенностями. Получено множество соединений, имеющих как островные, так и полимерные структуры. Наиболее изученными являются комплексы тория и урана. Соединений с трансурановыми элементами известно гораздо меньше. Кроме научного интереса, подобные соединения рассматриваются как перспективные прекурсоры для получения и переработки ядерного топлива.

В ходе работы по исследованию влияния внешнесферных органических катионов на состав, строение и свойства комплексов актинидов с дипиколиновой кислотой были получены кристаллы пяти новых соединений: $(\text{HIm})_2[\text{Th}(\text{di-Pic})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1), $(\text{HIm})_2[\text{U}(\text{di-Pic})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2), $(\text{H}_2\text{HMDA})[\text{U}(\text{di-Pic})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3) $(\text{HPy})_2[\text{UO}_2(\text{di-Pic})_2]$ (4) $(\text{HGua})_2[(\text{UO}_2)(\text{di-Pic})(\text{SO}_4)]$ (5), где Im = имидазол, HMDA = 1,6-гександиамин, Py = пиридин, Gua = гуанидин, di-Pic = анион дипиколиновой кислоты. Соединение 5 представляет собой смешанный дипиколинатно-сульфатный комплекс, который первоначально был получен в смеси с уже известным соединением урана $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})\text{PDC}]_x$, однако, позднее нам удалось разработать методику для целенаправленного получения комплекса 5. Все полученные соединения были исследованы методом рентгеноструктурного анализа.

Соединения 1-3 имеют островную структуру. Координационное число центрального атома равно 9. Координационный полиэдр представляет собой искаженную трехшпачную тригональную призму, в которой роль «шапок» выполняют атомы азота дипиколинатных лигандов. Структура комплекса 4 также является островной, координационное число атома урана равно 8. Координационный полиэдр представляет собой гексагональную бипирамиду, в апикальных вершинах которой находятся «ильные» атомы кислорода, а в основании четыре атома кислорода и два атома азота от дипиколинатных лигандов. Структура комплекса 5 является димерной, в которой мономеры соединены двумя мостиковыми сульфат-анионами. Координационное число атомов урана равно 7, координационный полиэдр представляет собой искаженную пентагональную бипирамиду, в апикальных вершинах которой располагаются атомы кислорода уранильной группировки, а в основании лежат два атома кислорода и один атом азота дипиколинового лиганда и два атома кислорода от двух сульфат-ионов. Строение комплексного аниона в соединении 5 приведено на рисунке.



Ядерно-химические эффекты в природных титано-тантало-ниобатах

Парников Н.Г., Пидченко И.Н.

Аспирант, сотрудник

Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: nikolaparnikov@rambler.ru

В последнее время большое внимание уделяется исследованию природных минералов, в частности пироксенов, одним из видов которых являются титано-тантало-ниобаты кубической сингонии (эшинит, эвксенит, самарскит и т.п.). Этот интерес обусловлен проблемой консервации актинидов в составе минералоподобных матриц. В центре внимания исследователей находятся такие вопросы, как устойчивость структуры под действием радиации, электронно-микроскопические наблюдения треков атомов отдачи, рентгеноспектральное исследование валентного состояния урана и т. д.

Менее исследованы ядерно-химические процессы, происходящие непосредственно в треках, образуемых радиогенными атомами при альфа-распаде материнских нуклидов. Этот вопрос представляет первостепенный интерес, поскольку специфика химических процессов в объеме трека определяет кинетику спонтанного отжига структурных нарушений и, следовательно, устойчивость матрицы по отношению к воздействию агрессивных агентов окружающей среды.

Ядерно- и радиационно-химические процессы, протекающие в матрицах радиоактивных отходов, приводят к разрушению первоначальной структуры и уменьшению ее устойчивости к воздействию агрессивных факторов окружающей среды. Удачными моделями синтетических матриц являются природные акцессорные минералы и, в частности, титано-тантало-ниобаты кальция и редких земель.

Целью работы является изучение редокс-процессов, происходящих в треках атомов в природных минеральных системах на основе виикитов – минералов, близких по природе к пироксенов. В качестве химического зонда процессов, протекающих в аморфизованных областях кристалла, выступает радиогенный уран, образующийся в объеме трека, создаваемого атомом отдачи ^{234}Th . Показано, что ядерный распад и сопутствующие радиационные электронно-дырочные процессы обеспечивают стабилизацию радиогенных атомов в основном в восстановленном состоянии. Этот эффект усиливается с возрастанием дозы альфа-распадов, полученной образцом минерала за время его геологической истории. Полученные результаты дают основание предполагать, что актиниды (Pu, ^{237}Np , ^{241}Am и т. д.) будут сохранять в подобных синтетических матрицах преимущественно низшее валентное состояние за время их хранения в репозитории.

Литература

1. Rodney C. Ewing. The metamict state: 1993 – the centennial. / Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 1993, В 91, pp 22-29.
2. Gregory R. Lumpkin and Rodney C. Ewing. Alpha-decay damage in Minerals of the Pyrochlore Group. / Phys. Chem. Minerals. 1988, Vol.16, pp 2-20.
3. Минералогическая энциклопедия / под ред. К. Фрея. (Перевод с англ.) Ленинград, «Недра» Л/О, 1985.
4. Shirvington P.J. Fixation of radionuclides in the 238U decay series in the vicinity of mineralized zones: the Austatom Uranium Prospect, Northern Territory, Australia. / Geochim. Et Cosmochim Acta. 1983, Vol. 47, pp 403-412.
5. Kobashi A., Sato J., Saito N. / Radiochimica Acta. 1979, Vol. 26, № 2, pp 107-111.
6. Kobashi A., Tominaga T. / Radiochimica Acta. 1982, Vol. 30, № 2, pp 205-212.
7. Л. В. Авенирова, Р. В. Богданов, С. А. Озерная, А. С. Сергеев. Радиохимия, № 3, 200-213. 1992.

Структура нестехиометрических оксидов урана UO_{2+x} в диапазоне $0 \leq x \leq 0,25$ ⁸

Петров В.Г.¹, Алексеенко Е.А.²

¹ – аспирант, ² – студент

*¹ – Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия*

*² – Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

E-mail: vladimir@radio.chem.msu.ru

Диоксид урана является основным компонентом ядерного топлива. На воздухе UO_2 окисляется до высших оксидов, что схематически можно показать в следующем виде: $UO_2 \rightarrow U_4O_{9-y} \rightarrow \beta - U_3O_7 \rightarrow U_3O_8$. Окисление UO_2 до U_3O_8 ведет к увеличению объема элементарной ячейки на 36%, и как следствие, возникновению напряжений, появлению деформаций и разрушению структуры топливных элементов. Таким образом, исследование процессов окисления диоксида урана является важной не только фундаментальной, но и практической задачей современной радиохимии.

Известно, что соединения состава $UO_2 - U_4O_9$ имеют гранецентрированную кубическую кристаллическую структуру, т.е. даже при окислении 25% урана кристаллическая структура сохраняется с незначительным уменьшением параметра решетки a . Такое поведение нехарактерно для диоксидов других актинидов (Np, Pu). В литературе описано много противоречивых данных о структуре и параметрах кристаллической решетки нестехиометрических оксидов урана в диапазоне $UO_2 - U_4O_9$, причем большинство опубликованных результатов получены методами либо рентгеновской, либо нейтронной дифракции. Возникновение противоречий может быть объяснено различиями в методах приготовления образцов и определения их стехиометрии, также зачастую авторы использовали один из методов для анализа образцов, а не их совокупность.

Целью данной работы являлся синтез соединений UO_{2+x} ($0 \leq x \leq 0,25$) и исследование их структуры методами и рентгеновской и нейтронной дифракции, а также рентгеноабсорбционной спектроскопии.

Синтез исследуемых образцов проводили методом переноса кислорода: рассчитанные навески стехиометрических UO_2 и U_3O_8 (исследованных предварительно методами рентгеновской дифракции и полярографии) помещали в противоположные плечи кварцевой ампулы, которую затем запаивали под вакуумом и отжигали при температуре 1100 °С в течение трех недель. Навески исходных прекурсоров были рассчитаны таким образом, чтобы получить образцы состава $UO_{2,05}$, $UO_{2,10}$, $UO_{2,15}$, $UO_{2,20}$ и $UO_{2,25}$. После отжига материал из обеих плечей ампулы исследовали методом рентгеновской дифракции, стехиометрию определяли полярографически. Результаты рентгенофазового анализа указывают на то, что все полученные образцы представляют собой смесь двух фаз: UO_2 и U_4O_9 , остатков фазы U_3O_8 для всех препаратов обнаружено не было.

⁸ Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 07-03-92280-СИГ_a.

О существовании пероксида кобальта CoO_2 ⁹

Портаченко Т.А., Панкратов Д.А.

студент; к.х.н.

Московский Государственный Педагогический Университет, химический факультет,
Москва, Россия

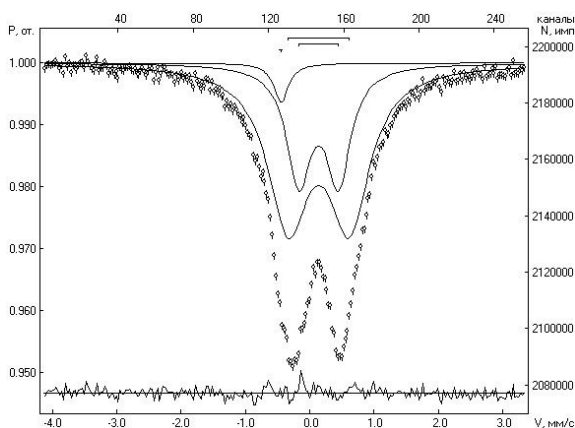
E-mail: portachenko@rambler.ru

Кобальт, как и большинство переходных металлов, образует соединения с дикислородной группой в качестве лиганда. Многие известные пероксидные соединения кобальта (как правило – координационные), хорошо изучены: описано их строение, химические и физические свойства. Наряду с этими сведениями, известны отрывочные данные о соединении состава - CoO_2 . Причем это соединение рассматривается в различных источниках или как оксид кобальта (IV) или как пероксид кобальта (II). Цель настоящей работы состояла в получении темно-зеленого « CoO_2 » по описанной в литературе методике, определении его природы и изучении его физико-химических свойств, в том числе с использованием методов эмиссионной мессбауэровской спектроскопии.

Показано, что приведенная в литературе (в том числе в «классическом» сборнике Н.Г. Ключникова) методика синтеза темно-зеленого «пероксида кобальта» ошибочна и приводит к получению гидроксида кобальта (III). В настоящей работе определены условия синтеза искомого темно-зеленого продукта, а также разработана методика допирования вещества радионуклидом ^{57}Co .

Выделенные в результате работы вещества изучены комплексом физико-химических методов, а так же методом химического анализа. С помощью химического анализа определялось относительное содержание окислителя в образцах; зарядовое состояние кобальта определялось методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии; присутствие в веществе парамагнитных ионов (например, супероксогруппы) контролировалось методом электронного парамагнитного анализа; наличие дикислородных групп и карбонат-ионов в веществе определялось методом колебательной спектроскопии.

Показано, что в образующемся диамагнитном веществе по данным химического анализа, на один атом кобальта(II) приходится один электрон-эквивалент окислителя, т.е. соединение содержит кобальт в с.о. +3.



Эмиссионные мессбауэровские спектры полученного вещества могут быть описаны суперпозицией двух дублетов с величиной изомерного сдвига ($\delta = +0,14$ мм/с) соответствующей атому железа в с.о. +3 в тетраэдрическом окружении. Кроме того, показано, что при хранении в веществе накапливаются радиационные дефекты, приводящие к стабилизации части атомов кобальта в степени окисления +5.

Рис. Эмиссионный мессбауэровский спектр.

Таким образом, методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии показано, что выделяемое по описанной в литературе методике вещество не может являться «пероксидом кобальта (II)», а представляет собой соединений кобальта(III) (очевидно, оксид).

⁹ Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ (проект 05-03-33079).

Физико-химическое исследование гетерогенных равновесий в насыщенных водных растворах ураноарсенатов состава $M^IAsUO_6 \cdot nH_2O$, где M^I - H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+

Пыхова Ю.П.¹⁰

аспирант

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

E-mail: pjup@mail.ru

Выполнено комплексное физико-химическое исследование гетерогенных равновесий в вводно-солевых системах минералоподобных соединений урана состава $M^IAsUO_6 \cdot nH_2O$, где M^I - H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , которое включает в себя как экспериментальное изучение влияния различных факторов на гидролитическую устойчивость труднорастворимых соединений, так и создание количественной физико-химической модели состояния гетерогенной системы.

Исследовано влияние кислотности среды, ионной силы раствора, процессов комплексообразования на устойчивость ураноарсенатов в водных растворах и определена растворимость этих соединений в широком спектре изменения указанных параметров. Установлено, что наиболее существенное влияние на гидролитическую устойчивость ураноарсенатов оказывает кислотность водной фазы, которая определяет не только растворимость ураноарсенатов щелочных элементов, но также состав и структуру продуктов их гидролиза. Исходные соединения состава $M^IAsUO_6 \cdot nH_2O$ сохраняют структуру в широком интервале кислотности среды. Однако в сильноокислых средах при $pH < 2 \div 2,5$ имеет место обратный ионный обмен с образованием ураномышьяковой кислоты. Напротив, в сильнощелочных средах происходит деструкция исследуемых соединений с образованием вторичных донных фаз, обогащенных ураном. Исследования показали, что при $pH > 9,5 \div 10$ ураноарсенаты щелочных элементов разрушаются с образованием диуранатов. Растворимость ураноарсенатов в области сохранения их состава и строения в интервале $2 \div 2,5 < pH < 9,5 \div 10$ изменяется на несколько порядков – от 10^{-6} моль/л в нейтральных растворах до 10^{-3} моль/л в кислых и щелочных средах.

На основании экспериментальных данных для труднорастворимых ураноарсенатов создана количественная физико-химическая модель, отвечающая состоянию системы «кристаллический осадок – водный раствор». Для наиболее полной и достоверной характеристики исследуемых систем в предложенной модели учитывается не только гетерогенный процесс растворения, но и гомогенные равновесия, в которых уран(VI) и мышьяк(V) участвуют в различных ионно-молекулярных формах. Количественные модели положены в основу расчета величин произведений растворимости труднорастворимых соединений урана.

Предложенные физико-химические модели состояния гетерогенных систем имеют важное прогностическое значение и использованы для оценки растворимости минералоподобных ураноарсенатов в широком диапазоне свойств водной фазы при стандартных условиях. Получены теоретические кривые растворимости соединений в водных растворах во всем интервале значений pH и в присутствии наиболее распространенных комплексообразователей.

¹⁰ Автор выражает признательность профессору, д.х.н. Чернорукову Н.Г. и доценту кафедры аналитической химии к.х.н. Нипрук О.В. за помощь в подготовке тезисов.

Электрохимическая экстракция урана три-н-бутилфосфатом в неравновесных условиях

Тюменцева О.С., Будяк А.А., Афонин М.А., Копырин А.А.

*Студент, аспирант, кандидат химических наук, доктор химических наук
Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт (Технический
Университет), Санкт-Петербург, Россия
E-mail: circumstance-ol@mail.ru*

Основной задачей данной работы являлось изучение циклического электрохимического окисления-восстановления урана в водной фазе и исследование нестационарной экстракции урана в неравновесных условиях, что позволило получить информацию о кинетике экстракции урана. Для исследования экстракции урана три-н-бутилфосфатом использовалось циклическое электрохимическое восстановление уранил-иона в четырехвалентный уран и окисление урана (IV) в уранил-ион.

Концентрацию урана в водной и в органической фазах определяли непрерывно двумя спектрофотометрами СФ-2000, позволяющими регистрировать спектры в диапазоне частот 200 – 1100 нм в проточной кювете. Расшифровка спектров и их регистрация в режиме реального времени с периодом 10-20 сек осуществлялись при помощи специального программного обеспечения. Электрохимическое окисление-восстановление урана осуществлялось при помощи потенциостата ОРИЭЛ в проточной электрохимической ячейке с платиновыми электродами. В режиме реального времени так же регистрировались следующие параметры системы: температура, скорость перемешивания фаз, рН, сила тока и напряжение между вспомогательным электродом и электродом сравнения.

В ходе экспериментов было установлено, что при восстановлении уранил-иона до урана (IV) происходит образование пентавалентного урана (ураноил-иона) или возбужденного уранил-иона.

Изучено влияние периодических колебаний температуры на процесс экстракции в системе: 2М HNO₃ – UO₂(NO₃)₂ – 0,2 М ТБФ – тетрадекан.

Смоделирована серия экспериментов по исследованию поведения урана в проточной колебательной экстракционной системе с жидкой мембраной. Установлено достаточно хорошее соответствие экспериментального и расчетного поведения электрохимических экстракционных систем с ураном.

Применение фотоядерных реакций для исследования сорбции урана, цезия и стронция в системе почва-водный раствор

Филиппов М.Ф., Маслов О.Д.

Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова, ОИЯИ, Дубна, Россия

E-mail: mariofil@jinr.ru

Основным источником загрязнения радионуклидами окружающей среды являются результаты испытаний ядерного оружия в атмосфере и аварии на предприятиях атомной энергетики. Поэтому для территорий, где возможны радиоактивные загрязнения, проводятся эксперименты по определению коэффициентов распределения (K_d) радионуклидов между водой и почвой, которые позволяют оценить их мобильность в почве.

Целью настоящей работы было определение коэффициентов распределения U(VI), Cs(I) и Sr(II) между водными растворами и бурой лесной почвой из района хранилища радиоактивных отходов (РАО) в Софийском регионе Болгарии.

При изучении сорбции U(VI), Cs(I) и Sr(II) почвой из водных растворов были использованы радионуклиды ^{237}U ($T_{1/2} = 6,75$ дн), $E_\gamma = 59,54$ кэВ (34,5 %); 208,00 кэВ (21,2 %), ^{132}Cs ($T_{1/2} = 6,479$ дн), $E_\gamma = 505,79$ кэВ (0,73%), 630,19 кэВ (0,97%), 667,718 кэВ (100%) и ^{91}Sr ($T_{1/2} = 9,63$ ч), $E_\gamma = 652,9$ кэВ (8,0%), 749,8 кэВ (23,61 %), 1024,3 кэВ (33%) [1, 2], полученные в реакции $^{238}\text{U}(\gamma, n)$ и $^{238}\text{U}(\gamma, f)$ на электронном ускорителе – микротроне МТ-25.

Гамма-спектрометрические измерения образцов проведены с использованием многоканального амплитудного анализатора импульсов с HP Ge детектором разрешением 1,5 кэВ на линии 1,33 МэВ (^{60}Co).

Кинетика сорбции урана, цезия и стронция почвой была исследована в зависимости от времени контакта при комнатной температуре ($T=20\pm 0,5^\circ\text{C}$). Коэффициенты распределения U(VI), Cs(I) и Sr(II) между почвой и раствором были определены, исходя из значений радиоактивности нуклидов ^{237}U , ^{132}Cs и ^{91}Sr в растворе до и после сорбции.

Формы состояния урана в растворе в диапазоне pH 1 - 7 [3], были рассчитаны с использованием программы “Speciation” [4].

Определенные сорбционные характеристики U(VI), Cs(I) и Sr(II) в системе почва - раствор позволяют прогнозировать миграционное поведение урана, цезия и стронция в бурой лесной почве при аварийных ситуациях на предприятиях атомной энергетики и кислотных дождях.

Литература

1. Сабельников А.В., Маслов О.Д., Густова М.В. и др. (2004) Получение ^{237}U в фотоядерной реакции $^{238}\text{U}(\gamma, n)$ на ускорителе электронов - микротроне МТ-25 // ОИЯИ. Р12-2004-193. Дубна. С. 8.
2. Густова М.В., Дмитриев С.Н., Маслов О.Д. и др. (2005) Способ получения радиоизотопа урана-23 // Патент № 2262759 (заявка 2003133380/06, 18.11.2003 г.), Бюл. №29.
3. Филиппов М.Ф., Маслов О.Д., Божиков Г.А. и др. (2008) Исследование сорбции U(VI) почвой из района хранилища радиоактивных отходов // ОИЯИ. Р6-2008-5. Дубна. С.6.
4. www.acadsoft.co.uk (Academic Software: Sol-Eq, Aqueous Solutions).

Неорганические материалы для сорбции стронция

Хрестенко Р.В.

аспирант

МГУ им. М.В.Ломоносова, химический факультет, г. Москва, РФ

E-mail: msu_khrestenko@mail.ru

Очистка вод промышленных водоемов, содержащих радионуклиды, является важной природоохранной задачей. Для ее выполнения подбираются материалы, которые обладают высокой сорбционной емкостью по отношению к радионуклидам, являются экологически безопасными и экономически приемлемыми.

В настоящей работе исследовалась способность неорганических сорбентов для поглощения стронция из воды, моделирующей воду промышленного водоема В-11 на территории ПО «Маяк». Для этой цели испытывались следующие природные и искусственно полученные сорбенты:

- кальцит- CaCO_3 (основа), ломонит- $\text{Ca}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (несколько %), монтмориллонит (несколько %), гайландит, изоструктурен клиноптилолиту (несколько %);
- десмин - $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (основа), морденит – $(\text{Ca}, \text{K}_2, \text{Na}_2)[\text{AlSi}_5\text{O}_{12}]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (второй после десмина), гайландит- $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (несколько %), примеси глинистых минералов;
- клиноптилолит – $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (более 90%);
- MnO_2 нанесенный на целлюлозу;
- гидроксипатит кальция.

Применяемые сорбенты были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа и гранулометрического анализа.

Сорбционный эксперимент проводили в динамических условиях. Модельный раствор, содержащий метку Sr-85, с одинаковой скоростью пропускали через колонки, содержащие одинаковый объем испытуемых материалов. Активность элюата регистрировали с помощью метода γ -спектрометрии. По полученным данным получали зависимости радиоактивности от объема прошедшего через колонку раствора.

Анализ результатов показал, что природный материал, содержащий более 90% клиноптилолита является наиболее эффективным сорбентом в данных условиях.