



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

им. М.В. Ломоносова

---

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра органической химии

Т.А. Соркина

**Взаимодействие гуминовых веществ и их производных с ионами  
плутония в различных степенях окисления**

Дипломная работа

Научный руководитель:

д.х.н., в.н.с.

И.В.Перминова

Москва - 2004

# Содержание:

<b>Введение .....</b>	<b>4</b>
<b>1 Обзор литературы .....</b>	<b>6</b>
1.1 Общая характеристика гуминовых веществ.....	6
1.2 Влияние гуминовых веществ на поведение актинидов в окружающей среде. ....	8
1.2.1 Общая характеристика химических свойств актинидов.....	8
1.2.2 Источники поступления актинидов в окружающую среду.....	9
1.2.3 Формы существования плутония и переходы между ними. ....	11
1.2.4 Диаграммы E-pH (Пурбе) для плутония .....	12
1.2.5 Роль гуминовых веществ в миграции актинидов .....	15
1.3 Комплексообразующие и окислительно-восстановительные взаимодействия гуминовых веществ с актинидами.....	17
1.3.1 Окислительно-восстановительное взаимодействие гуминовых веществ и плутония .....	19
1.4 Определение ионов плутония в различных степенях окисления .....	22
1.4.1 Спектрофотометрия.....	22
1.4.2 Экстракционные методы разделения .....	24
<b>2 Экспериментальная часть .....</b>	<b>27</b>
2.1 Реактивы и оборудование.....	27
2.2 Методики проведения экспериментов .....	29
2.2.1 Методика определения общей кислотности гуминовых веществ.....	29
2.2.2 Приготовление растворов Pu(V).....	30
2.2.3 Методика постановки экспериментов по восстановлению Pu(V) препаратами гуминовых веществ.....	32
2.2.4 Проведение экспериментов по оценке эффективности экстракции Pu(IV) ГТА в присутствии гуминовых веществ. ....	33
2.2.5 Обработка данных жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии. ....	33
<b>3 Результаты и их обсуждение .....</b>	<b>35</b>
3.1 Характеристика гуминовых препаратов .....	35
3.2 Изучение восстановительных свойств препаратов ГВ по отношению к Pu(V).....	36
3.3 Изучение возможности измерения активности органической фазы.....	38

3.4 Исследование степени извлечения Pu(IV) в виде комплексов с ТГА в присутствии гуминовых веществ. ....	40
3.5 Оценка восстановительной способности различных препаратов ГВ по отношению к Pu(V). ....	42
<b>Выводы.....</b>	<b>45</b>
<b>Список литературы .....</b>	<b>46</b>

# Введение

На различных этапах ядерного топливного цикла, при производстве и испытаниях ядерного оружия, при переработке и захоронении радиоактивных отходов могут возникать обширные области загрязнения почвы и грунтов, представляющие большую опасность для человека и природных сообществ. Особо опасно загрязнение долгоживущими изотопами актинидов (прежде всего  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ), поступающими с пищей и через дыхательные пути и вызывающими необратимые мутации в организме животных и человека.

Опасность радиоактивного загрязнения водных экосистем и поступления актинидов в трофические цепи связана с тем, что эти элементы в высших степенях окисления (VI, V) подвижны и могут мигрировать как по почвенному слою (вертикальная миграция), так и с подземными водами (горизонтальная миграция).

В настоящее время самым распространенным способом купирования радиоактивного загрязнения почв является удаление верхнего слоя с последующим захоронением его в могильниках. Основным технологическим решением при рекультивации загрязненных водоносных горизонтов является выкачивание подземных вод, их обработка ионообменными смолами или экстрагентами для удаления макроколичеств радионуклидов и последующая закачка очищенных вод в водоносные горизонты [1]. Оба способа представляют собой дорогостоящие и малоэффективные технологические решения.

В настоящее время большое количество исследований посвящено разработке альтернативных технологий дезактивации, и одной из наиболее перспективных являются проницаемые реакционные барьеры (ПРБ). ПРБ представляет собой сорбент (реакционный материал), помещенный в специально подготовленные инженерные сооружения (укрепленные траншеи), направленные перпендикулярно движению загрязненных подземных вод [2]. Наиболее широко используемыми реакционными материалами являются стружки металлического железа ( $\text{Fe}^0$ ), активированный уголь, цеолиты и торф. Большинство из существующих ПРБ предназначено для восстановления хлорированных углеводородов с помощью металлического железа. Лишь малая доля проницаемых реакционных барьеров направлена на восстановление  $\text{Cr(VI)}$ , нитратов и на сорбцию радионуклидов [3].

Перспективными реагентами, которые можно использовать в ПРБ для восстановления и последующей иммобилизации различных экотоксикантов, в том

числе и актинидов в высоких степенях окисления, являются гуминовые вещества и их производные. Гуминовые вещества - полидисперсные вещества переменного состава, образующие органическую часть почвы. С химической точки зрения они представляют собой ароматические гидроксополикислоты. В структуре гуминовых веществ присутствуют гидрохинонные и пирокатехиновые фрагменты, которые обуславливают их восстановительные свойства.

В настоящей работе исследованы препараты гумусовых кислот леонардита (верхнего окисленного слоя угля) и их производные, в структуру которых были введены дополнительные гидрохинонные фрагменты. Наличие таких структур может обеспечить возможность использования данных реагентов для прямого восстановления актинидов. Выбор данного типа модификации обусловлен достаточно низким окислительно-восстановительным потенциалом пары хинон-гидрохинон (+0.7 В) [4]. Восстановленные актиниды могут иммобилизовываться на матрице гуминовых веществ, которая одновременно является хорошим комплексообразующим агентом для трех- и четырехвалентных актинидов. Гидрохинонные производные гуминовых веществ могут также служить и хорошими редокс-медиаторами для процессов биотического восстановления актинидов.

В связи с изложенным целью настоящей дипломной работы явилось исследование окислительно-восстановительных и комплексообразующих свойств гуминовых веществ и их производных по отношению к ионам плутония в различных степенях окисления.

# 1 Обзор литературы

## 1.1 Общая характеристика гуминовых веществ.

Гуминовые вещества (ГВ) - это сложные смеси устойчивых к биодеструкции высокомолекулярных темно-окрашенных органических соединений природного происхождения, образующихся при разложении растительных и животных остатков под действием микроорганизмов и абиотических факторов среды [5]. ГВ представляют собой макрокомпоненту органического вещества почвенных и водных экосистем, а также твердых горючих ископаемых. Их содержание в почвах и водах составляет 60-80 % от общего органического вещества, в торфах и углях оно колеблется от 20 до 90 % [6].

Общепринятая классификация ГВ [7, 8] основана на различии в растворимости в кислотах и щелочах. Согласно этой классификации ГВ подразделяют на три составляющие: гумин - неизвлекаемый остаток, нерастворимый ни в щелочах, ни в кислотах; гуминовые кислоты (ГК) - фракция ГВ, растворимая в щелочах и нерастворимая в кислотах (при  $\text{pH} < 2$ ); фульвокислоты (ФК) - фракция ГВ, растворимая и в щелочах, и в кислотах. В качестве обобщающего названия, обозначающего как гуминовые, так и фульвокислоты, применяют термин "гумусовые кислоты". Гумусовые кислоты являются наиболее подвижной и реакционноспособной компонентой ГВ, активно участвующей в химических процессах, протекающих в экосистемах [7, 8, 9].

ГВ представляют собой объекты стохастического характера, сложность строения которых хорошо иллюстрирует приведенная ниже модель структурного фрагмента гумусовых кислот почв [10] (рис. 1).

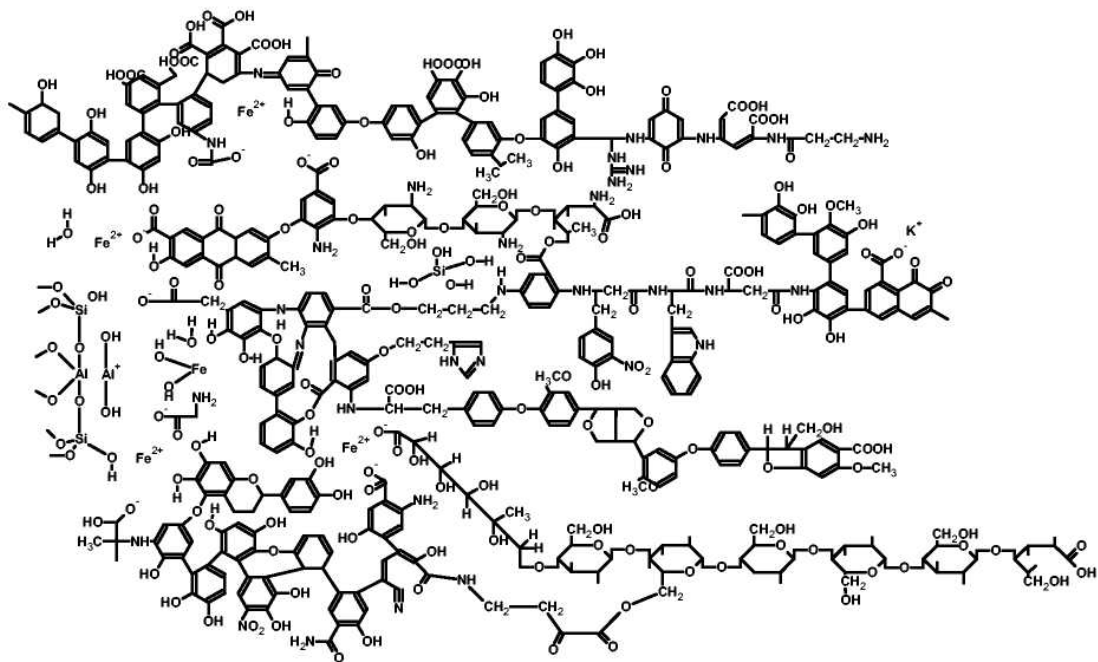


Рис. 1. Гипотетический структурный фрагмент гумусовых кислот почв [10].

Стохастический характер гуминовых веществ является следствием того, что процесс их образования, в отличие от биохимического синтеза живого вещества, не имеет генетического кода. Синтез ГВ происходит по принципу естественного отбора наиболее устойчивых к биodeградации структур: их время жизни в окружающей среде исчисляется сотнями и тысячами лет [7, 8]. Как видно из приведенного структурного фрагмента, по своей химической природе они представляют собой нерегулярные сополимеры ароматических оксиполикарбонновых кислот с включениями азотсодержащих и углеводных фрагментов. Указанное строение - наличие каркасной части, т.е. ароматического углеродного скелета, замещенного алкильными и функциональными группами, среди которых преобладают карбоксильные и гидроксильные, и периферической части, обогащенной полисахаридными и полипептидными фрагментами, - является общим для ГВ всех источников происхождения. По этой причине строение ГВ сложнее строения других природных соединений (нефти, лигнины и угли).

В силу сложности строения, спектр взаимодействий, в которые могут вступать ГВ и, в особенности, их наиболее реакционноспособная часть - гумусовые кислоты уникально широк. Наличие таких групп, как карбоксильные, гидроксильные и карбонильные в сочетании с присутствием ароматических структур обеспечивает способность гумусовых кислот вступать в ионные и донорно-акцепторные взаимодействия, образовывать водородные связи, активно участвовать в сорбционных процессах. Так, гумусовые кислоты

хорошо связывают воду, способны к ионному обмену, образуют комплексы с металлами и аддукты с различными классами органических соединений.

Обладая указанными свойствами, гумусовые кислоты выполняют целый набор важных биосферных функций. К их числу относятся структурирование почвы [11, 12], накопление питательных элементов и микроэлементов в доступной для растений форме [13], регулирование геохимических потоков металлов в водных и почвенных экосистемах [14, 15, 16, 7]. К концу двадцатого века, одной из основных проблем которого является химическое загрязнение окружающей среды, добавилась еще и протекторная функция. Под протекторным действием гумусовых кислот подразумевают их способность связывать в прочные комплексы как ионы металлов, так и органические экотоксиканты в загрязненных водных и почвенных средах [8]. Экологические последствия такого связывания - изменение форм существования экотоксикантов и их миграционной способности [17], уменьшение биодоступности [18, 19] и токсичности [20]. Последнее обстоятельство весьма важно и связано с тем, что максимальной активностью обладает свободная форма токсиканта. Связанное вещество теряет свою токсичность. На этом основании гумусовые кислоты можно рассматривать как природные детоксиканты.

Особое значение имеет протекторная функция гумусовых кислот по отношению к актинидам. Будучи жесткими кислотами, актиниды обладают высоким сродством к связыванию с кислородсодержащими функциональными группами гумусовых кислот. Это определяет важную роль гумусовых кислот в поведении актинидов в окружающей среде, рассмотрению которой посвящена следующая глава.

## **1.2 Влияние гуминовых веществ на поведение актинидов в окружающей среде.**

### **1.2.1 Общая характеристика химических свойств актинидов**

Семейство актинидов состоит из 14 радиоактивных элементов III группы 7-го периода периодической системы, следующих за актинием (Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr). Как и лантаниды, актиниды объединяются в отдельную группу благодаря сходству внешних электронных оболочек атомов, чем обусловлена близость многих химических свойств.



При последовательном переходе от Ac к Lr новые электроны заполняют места не на внешних оболочках – шестой и седьмой, а на более близкой к ядру  $5f$  оболочке. Вследствие этого строение двух внешних оболочек оказывается одинаковым. У первых актинидов (до америция) энергии связи  $5f$  и  $6d$  электронов с ядром мало различаются, причем иногда энергия связи  $5f$  электронов больше энергии связи  $6d$  электронов, поэтому у атомов и ионов элементов, следующих непосредственно за актинием, могут заполняться  $5f$  и (или)  $6d$  оболочки.

Степени окисления, характерные для актинидов, чрезвычайно разнообразны. Первые члены семейства имеют несколько устойчивых степеней окисления. Для U и Np наиболее характерны +4, +5, +6, у Pu появляется степень окисления +3, которая для Am является наиболее устойчивой. Cm и Bk в водных растворах могут иметь относительно устойчивую степень окисления +4, а Cf, Es, Fm, Md и No – также +2.

По химическому поведению наиболее схожи между собой U, Np, Pu и Am. Элементы Bk, Fm, Md, No и Lr по химическим свойствам подобны лантанидам. Актиниды склонны к образованию комплексных соединений, особенно с кислородсодержащими лигандами, при этом для них характерны высокие координационные числа, вплоть до 12.

Важное практическое значение в связи с проблемами переработки облученного ядерного топлива и разделения актинидов имеет химия водных растворов. В кислых водных растворах существуют следующие виды катионов:  $M^{3+}$ ,  $M^{4+}$ ,  $MO_2^+$ ,  $MO_2^{2+}$ . Для Np известно, для Pu [26] предполагается существование катиона  $MO_3^+$ . Катионы  $MO_2^+$  и  $MO_2^{2+}$  обладают прочной связью M-O. Энергии Гиббса образования ионов актинидов в разных степенях окисления близки между собой, поэтому в растворе могут одновременно присутствовать различные ионы.

Для соединений актинидов в водных растворах характерны гидролиз, полимеризация, комплексообразование, а также диспропорционирование [21].

Наибольшее практическое значение имеют U, Pu, Th и Np. Нуклиды  $^{235}\text{U}$  и  $^{239}\text{Pu}$  – топливо в ядерной энергетике, источники энергии в ядерном оружии;  $^{238}\text{Pu}$  и  $^{244}\text{Cm}$  используют в производстве ядерных источников электрического тока в бортовых космических системах. Торий – перспективное топливо в уран-ториевых реакторах. Некоторые нуклиды актинидов используют в медицине, дефектоскопии, активационном анализе и в других областях.

## 1.2.2 Источники поступления актинидов в окружающую среду

Трансурановые элементы (плутоний, нептуний, америций, кюрий) начали поступать в окружающую среду в середине XX века с началом разработки и

испытаний ядерного оружия [22]. Основные источники загрязнения это - испытания ядерного оружия, некоторые этапы ядерного топливного цикла, аварии на атомных электростанциях и летательных аппаратах, причем наиболее значимыми являются испытания ядерного оружия.

Изотопы трансурановых элементов образуются в результате ядерных превращений под действием нейтронов при работе атомных реакторов и ядерных взрывах. Большинство из них являются относительно долгоживущими излучателями и обладают высокой радиотоксичностью.

Присутствие различных растворенных органических и неорганических веществ создает условия, которые обеспечивают протекание в водной фазе как окислительно-восстановительных реакций, так и реакций комплексообразования. Коллоидные и взвешенные частицы, такие как донные осадки, а также минеральные и почвенные поверхности вступают в сорбционные взаимодействия с актинидами, на которые влияют, как степень окисления актинида, так и химические и физические свойства жидкой и твердой фаз [23].

Поведение плутония в окружающей среде является характерным поведением рассеянного элемента. В основном это подразумевает включение радионуклидов в соединения других химических элементов, в частности типоморфных элементов природных зон [24].

Так как данная работа была посвящена изучению взаимодействия соединений плутония с гуминовыми веществами, то более подробно мы остановимся на поведении и свойствах плутония.

В природе  $^{239}\text{Pu}$  образуется в урановых рудах под действием нейтронов на  $^{238}\text{U}$ . Природное содержание его в рудах составляет 0.4-15 частей на  $10^{12}$  частей урана [25], согласно [29] содержание  $^{239}\text{Pu}$  в смоляных и монацитовых рудах колеблется в небольших пределах:  $^{239}\text{Pu}:\text{U} = (0.7 - 2) \cdot 10^{-11}$ . Целый ряд факторов оказывает существенное влияние на миграцию плутония в окружающей среде. Это степень окисления, pH, присутствие неорганических анионов (в первую очередь, карбонатов) и органических комплексообразующих агентов (гумусовых кислот), сорбционные свойства минеральных фаз.

#### Основные свойства плутония и его поведение в окружающей среде

Плутония имеет изотопы с массовыми числами от 236 до 244 и все они являются радиоактивными.

Таблица 1. Ядерно-физические свойства изотопов плутония [26]

Изотоп	$\tau_{1/2}$ , с	Тип распада и энергия излучения		
		$\alpha$ (МэВ)	$\beta$ (кэВ)	$\gamma$ (кэВ)
$^{236}\text{Pu}$	$9 \cdot 10^7$	5.768		
$^{238}\text{Pu}$	$2.77 \cdot 10^9$	5.499		
$^{239}\text{Pu}$	$7.61 \cdot 10^{13}$	5.157		129
$^{240}\text{Pu}$	$2.07 \cdot 10^{13}$	5.168		
$^{241}\text{Pu}$	$4.53 \cdot 10^8$	4.896	20.8	149
$^{242}\text{Pu}$	$1.18 \cdot 10^{15}$	4.901		
$^{243}\text{Pu}$	$1.78 \cdot 10^4$		490	84
$^{244}\text{Pu}$	$3.16 \cdot 10^{13}$	4.589		

### 1.2.3 Формы существования плутония и переходы между ними.

В таблицах 2-4 приведены формальные потенциалы окислительно-восстановительных систем с участием плутония при различных значениях рН. При определенных условиях возможны реакции диспропорционирования четырехвалентного  $3\text{Pu(IV)} \rightarrow 2\text{Pu(III)} + \text{Pu(VI)}$  и пятивалентного  $2\text{Pu(V)} \rightarrow \text{Pu(IV)} + \text{Pu(VI)}$  плутония. В результате этих процессов образуется сложная смесь соединений плутония в разных степенях окисления. Потенциалы пар комплексных ионов плутония отличаются от потенциалов для аквагидратированных ионов (существующих, например, в  $\text{HClO}_4$ ). Поэтому в зависимости от концентрации ионов водорода, типа анионов и их концентрации может изменяться направление (а также скорость) реакций диспропорционирования и, следовательно, валентный состав в равновесной системе.

Превращения  $\text{Pu}^{3+} \leftrightarrow \text{Pu}^{4+}$  и  $\text{PuO}_2^+ \leftrightarrow \text{PuO}_2^{2+}$  не связаны с разрушением или возникновением связи Pu-O и поэтому являются обратимыми. Напротив, превращения  $\text{Pu}^{4+} \rightarrow \text{PuO}_2^{2+}$ ,  $\text{Pu}^{4+} \rightarrow \text{PuO}_2^+$ ,  $\text{Pu}^{3+} \rightarrow \text{PuO}_2^{2+}$ ,  $\text{Pu}^{3+} \rightarrow \text{PuO}_2^+$  и обратно, протекающие с отрывом или присоединением кислорода, осуществляются с трудом.

При высоких концентрациях плутония велика вероятность диспропорционирования Pu(IV) и Pu(V). В сильноокислых средах и в присутствии комплексообразующих анионов, например, нитратов, происходит стабилизация Pu(IV) и, наоборот, понижается устойчивость Pu(V) [29].

Таблица 2. Формальные окислительно-восстановительные потенциалы плутония в кислых растворах (pH=0) в 1 М HClO<sub>4</sub>

Уравнение полуреакции	E <sup>0</sup> , В			
	[27]	[28]	[29]	[30]
$\text{PuO}_3^+ + 2\text{H}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{PuO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	-	-	-	2.338
$\text{PuO}_2^{2+} + \bar{e} \rightarrow \text{PuO}_2^+$	0.916	0.9164	0.93	0.915
$\text{PuO}_2^+ + 4\text{H}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.170	1.161	1.15	1.122
$\text{Pu}^{4+} + \bar{e} \rightarrow \text{Pu}^{3+}$	0.982	0.9819	0.97	0.979
$\text{Pu}^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Pu}^0$	-	-	-2.03	-2.027
$\text{PuO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{Pu}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	1.050
$\text{PuO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.043	1.043	1.04	1.018
$\text{PuO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightarrow \text{Pu}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.013	1.0228	-	1.005

Таблица 3. Формальные окислительно-восстановительные потенциалы плутония в щелочных растворах (pH=14)

Уравнение полуреакции	E <sup>0</sup> , В		
	[27]	[28]	[29]
$\text{PuO}_2(\text{OH})_2 + \bar{e} \rightarrow \text{PuO}_2(\text{OH}) + \text{OH}^-$	0.16	0.26	0.26
$\text{PuO}_2(\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{O} + \bar{e} \rightarrow \text{Pu}(\text{OH})_4 + \text{OH}^-$	0.52	0.76	0.76
$\text{Pu}(\text{OH})_4 + \bar{e} \rightarrow \text{Pu}(\text{OH})_3 + \text{OH}^-$	-1.04	-0.95	-0.95
$\text{Pu}(\text{OH})_3 + 3\bar{e} \rightarrow \text{Pu}^0 + 3\text{OH}^-$	-2.42	-	-2.42
$\text{PuO}_2(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Pu}(\text{OH})_4 + 2\text{OH}^-$	0.34	0.4	0.51
$\text{PuO}_2(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Pu}(\text{OH})_3 + 3\text{OH}^-$	-	-	-

Таблица 4. Формальные окислительно-восстановительные потенциалы плутония в нейтральных (слабощелочных) растворах pH=8

Уравнение полуреакции	E <sup>0</sup> , В[27]
$\text{PuO}_2(\text{OH})_2 + \bar{e} \rightarrow \text{PuO}_2(\text{OH}) + \text{OH}^-$	0.60
$\text{PuO}_2(\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{O} + \bar{e} \rightarrow \text{Pu}(\text{OH})_4 + \text{OH}^-$	0.70
$\text{Pu}(\text{OH})_4 + \bar{e} \rightarrow \text{Pu}(\text{OH})_3 + \text{OH}^-$	-0.39
$\text{Pu}(\text{OH})_3 + 3\bar{e} \rightarrow \text{Pu}^0 + 3\text{OH}^-$	-
$\text{PuO}_2(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Pu}(\text{OH})_4 + 2\text{OH}^-$	0.65

#### 1.2.4 Диаграммы E-pH (Пурбе) для плутония

Графическое отображение зависимости окислительно-восстановительных потенциалов системы от pH принято называть диаграммами Пурбе. Диаграммы Пурбе строят на основании уравнения Нернста. В случае если в электрохимической реакции участвуют ионы водорода, то ее потенциал зависит от pH, и зависимость E(pH) имеет ненулевой угол наклона.

В работе Виторжа [31] приведена диаграмма Пурбе для плутония, построенная на потенциалах в хлорной кислоте для кислых сред и в растворах гидроксида натрия - для щелочных. На данной диаграмме отсутствует область существования  $\text{Pu}^{4+}$ , что соответствует данным [29] о том, что даже в кислых средах ион  $\text{Pu}^{4+}$  необходимо стабилизировать комплексобразованием, например, с нитрат ионами. Ион  $\text{PuO}_2^+$  существует в диапазоне pH от 1 до 9, при pH от 4 до 9 и потенциале около 0.6 В восстанавливается в  $\text{Pu}(\text{OH})_4$ , а при pH больше 9 диспропорционирует на  $\text{Pu}(\text{OH})_4$  и  $\text{PuO}_2(\text{OH})_3^-$ .

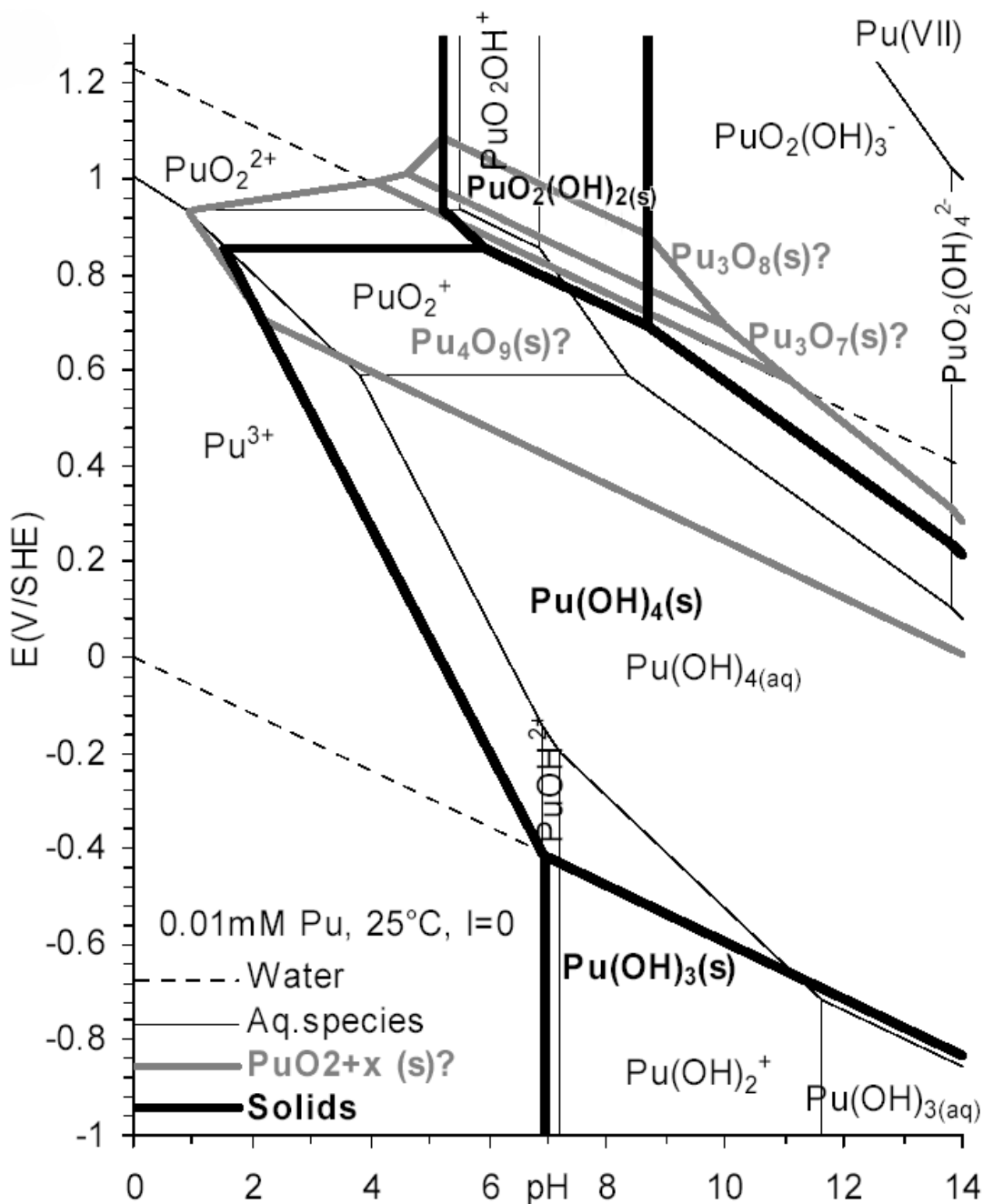


Рис. 2 Диаграмма Пурбе для плутония [31].

На диаграмме Пурбе, приведенной в работе Лайрза и Кима [28], присутствует область существования в водных растворах иона  $\text{Pu}^{4+}$ , но она очень невелика и

находится в узком диапазоне рН от -1 до 1. На ней также присутствуют области  $\text{Pu}(\text{OH})_3^+$  и  $\text{PuO}_2(\text{OH})$ , которых нет в работе Виторжа, и отсутствуют поля, относящиеся к  $\text{Pu}(\text{VII})$ . В остальном данная диаграмма не сильно отличается от предыдущей.

Стоит отметить, что на данной диаграмме присутствует ошибка, связанная, видимо с неточностью построения: граница, разделяющая области существования  $\text{PuO}_2(\text{OH})$  и  $\text{Pu}(\text{OH})_4$ , имеет положительный угол наклона, а это для данного равновесия невозможно.

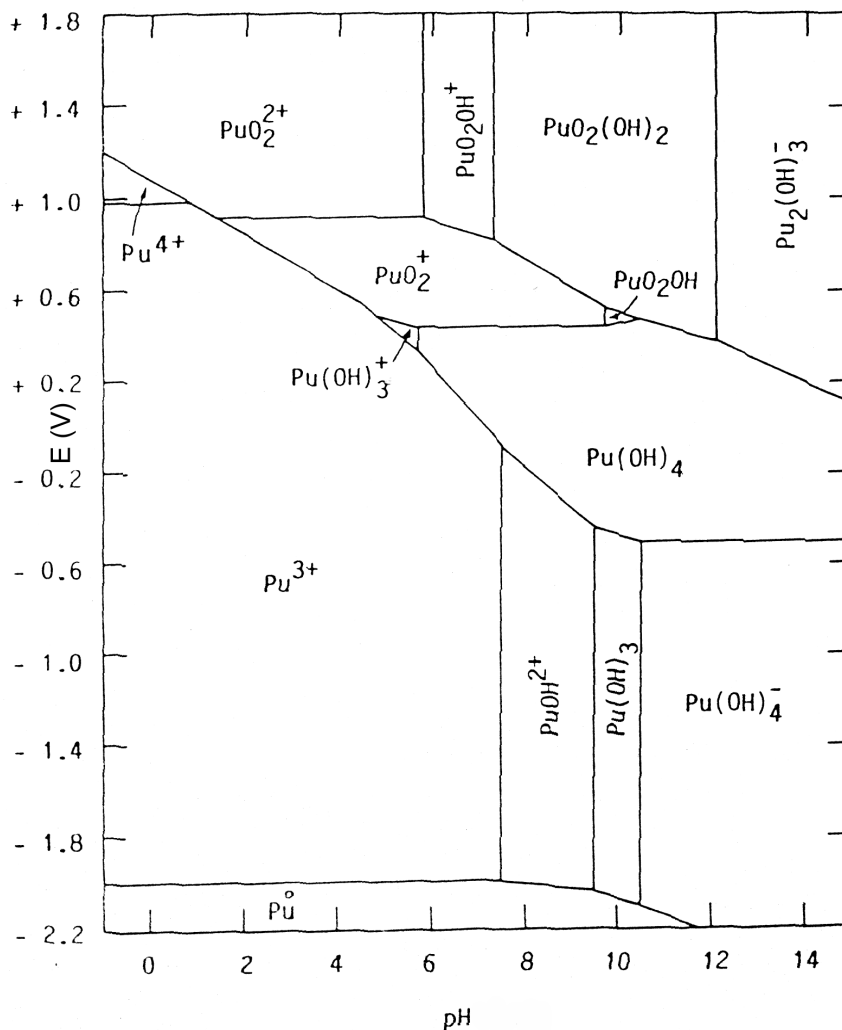


Рис. 3. Диаграмма Пурбе для плутония [28]

На основании этих диаграмм можно сделать вывод о том, что потенциал пары  $\text{Pu}(\text{V})/\text{Pu}(\text{IV})$  в диапазоне рН от 5 до 9 составляет  $\sim 0.4\text{-}0.6$  В, что сопоставимо с потенциалом пары хинон-гидрохинон. Следовательно, если окислительно-восстановительные свойства гуминовых веществ обусловлены наличием гидрохинонных фрагментов, то можно предполагать, что под действием гуминовых веществ будет происходить восстановление  $\text{Pu}(\text{V})$  до  $\text{Pu}(\text{IV})$ .

### 1.2.5 Роль гуминовых веществ в миграции актинидов

Миграционное поведение актинидов в значительной мере контролируется их взаимодействием с наиболее высокодисперсными составляющими осадков и почв – глинистыми минералами [32]. Другим важным фактором, влияющим на подвижность актинидов в окружающей среде, является наличие в почвенных растворах различных природных органических веществ, которые могут образовывать с металлами легкорастворимые комплексы, преобладающими среди которых являются комплексы с гуминовыми веществами.

В работе [33] изучалось распределение радионуклидов в сильнозагрязненных зонах в почвах и донных осадках в районе НПО «МАЯК», завода по переработке радиоактивных отходов в г. Озерске и Красноярского горно-химического комбината.

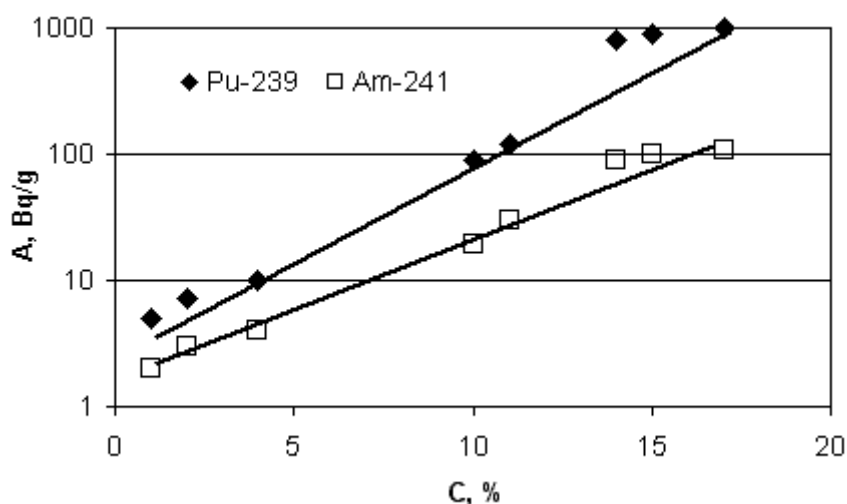


Рис. 4. Зависимость содержания  $^{241}\text{Am}$  и  $^{239}\text{Pu}$  от общего содержания органического углерода в донных осадках, взятых из резервуара В-10 НПО «Маяк» [33].

Как видно из рисунка, наблюдается зависимость между содержанием Pu и Am и общим содержанием органического углерода в донных осадках из резервуара В - 10 НПО «Маяк». Более крутой наклон кривой для плутония объясняется более высокими значениями констант связывания для актинидов в степени окисления четыре по сравнению с трехвалентными актинидами.

На рисунке представлена зависимость миграционной способности различных радионуклидов ( $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$ ), выраженной через диффузионное сопротивление почв ( $1/D$ ) от содержания гуминовых веществ, для различных типов глинистых почв [34]. Было обнаружено, что чем больше содержание гуминовых веществ, тем меньше миграционная способность плутония. Обратная зависимость

наблюдалась для  $^{137}\text{Cs}$ , а для  $^{90}\text{Sr}$  зависимости от содержания гуминовых веществ обнаружено не было.

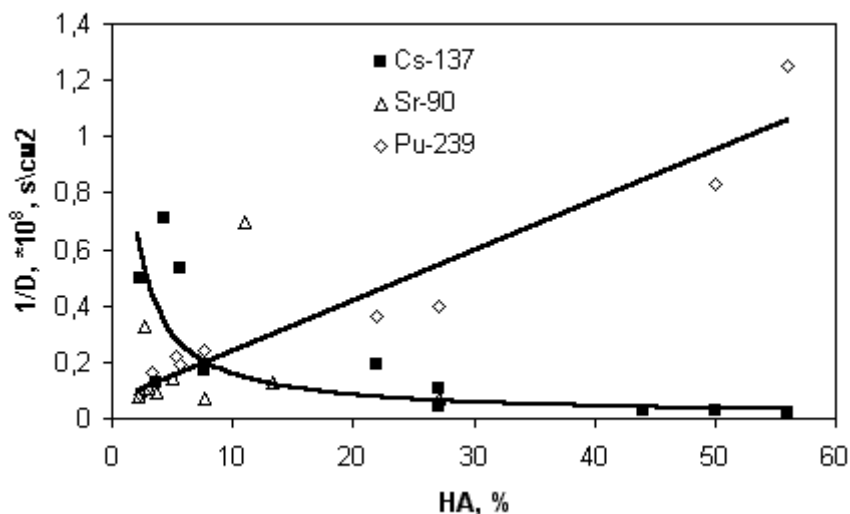


Рис. 5. Зависимость диффузионного сопротивления различных почв к вертикальной миграции  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{239}\text{Pu}$  от содержания гуминовых веществ [34].

В работе [33] исследовалось содержание  $^{239}\text{Pu}$  и  $^{241}\text{Am}$  в различных фракциях органического вещества, выделенных из донных осадков реки Енисей. Процентное содержание Pu и Am в этих фракциях представлено на рисунке.

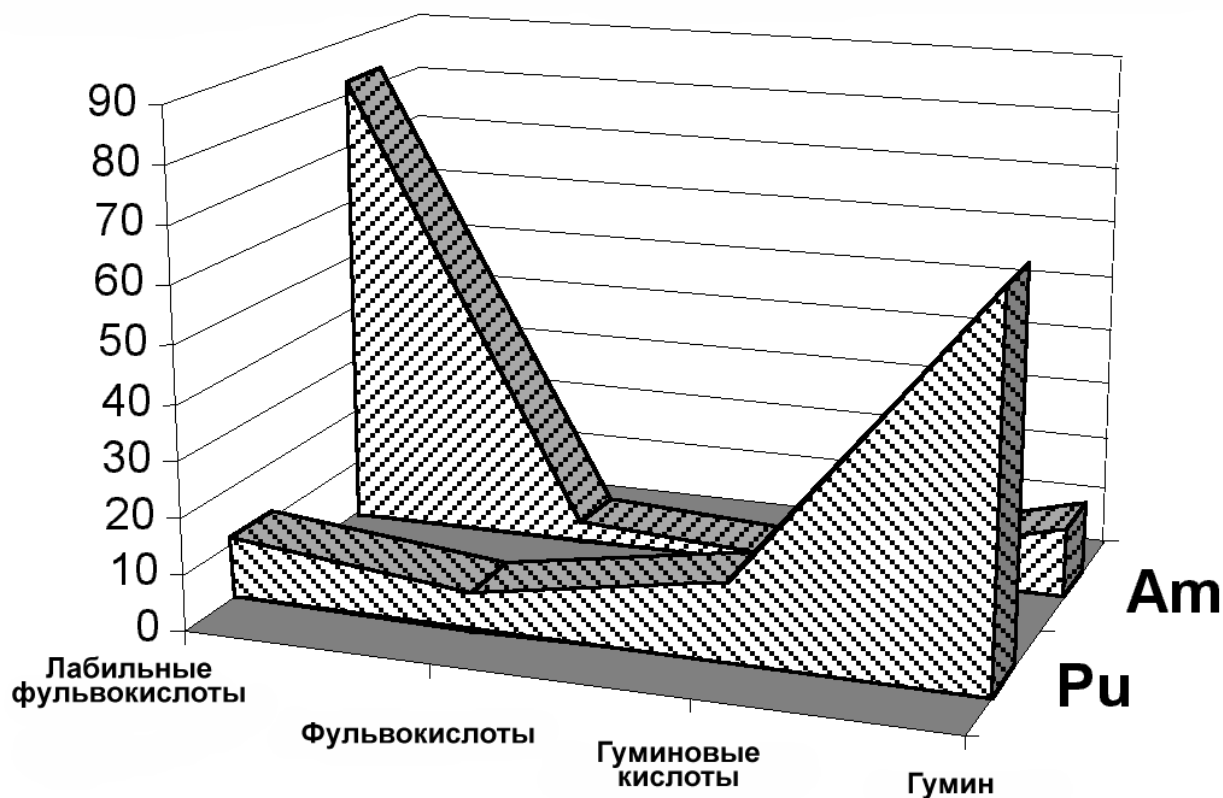


Рис. 6. Распределение плутония и америция между фракциями гуминовых веществ.



Можно увидеть, что плутоний в основном связан с малоподвижными фракциями гуминовых кислот и гумином, в то время как америций связан с подвижными фракциями. Полученные результаты объясняют резкое снижение содержания плутония по мере удаления от Красноярского горно-химического комбината. Эти данные также демонстрируют то, что различные актиниды по-разному взаимодействуют с различными фракциями гуминовых веществ.

Перейдем теперь к более детальному рассмотрению окислительно-восстановительных и комплексообразующих взаимодействий гуминовых веществ с актинидами.

### **1.3 Комплексообразующие и окислительно-восстановительные взаимодействия гуминовых веществ с актинидами**

Роль гуминовых веществ в комплексообразовании и мобилизации актинидов согласно [23] заключается в следующем:

- Органические макромолекулы даже в низких концентрациях могут оказывать определяющее воздействие на поведение трехвалентных актинидов, в том числе и в присутствии карбонатов.
- Органические макромолекулы не могут оказывать решающего влияния на поведение четырехвалентных актинидов в природных водах, так как доминирующим является процесс гидролиза.
- Пятивалентные актиниды могут образовывать комплексы с гуминовыми веществами, но взаимодействие с карбонат ионом в некоторых средах может быть более значимым. Присутствие гуминовых веществ приводит к медленному восстановлению  $An(V)$ .
- Комплексообразование гуминовых веществ с шестивалентными актинидами приводит к их восстановлению (в случае плутония, до  $Pu(IV)$ ), что может способствовать удалению актинидов из водной фазы.

Необходимо отметить, что гуминовые вещества способны восстанавливать  $Pu(VI)$  до  $Pu(IV)$ ,  $Np(VI)$  до  $Np(V)$ , однако не способны восстанавливать  $U(VI)$  [23, 36].

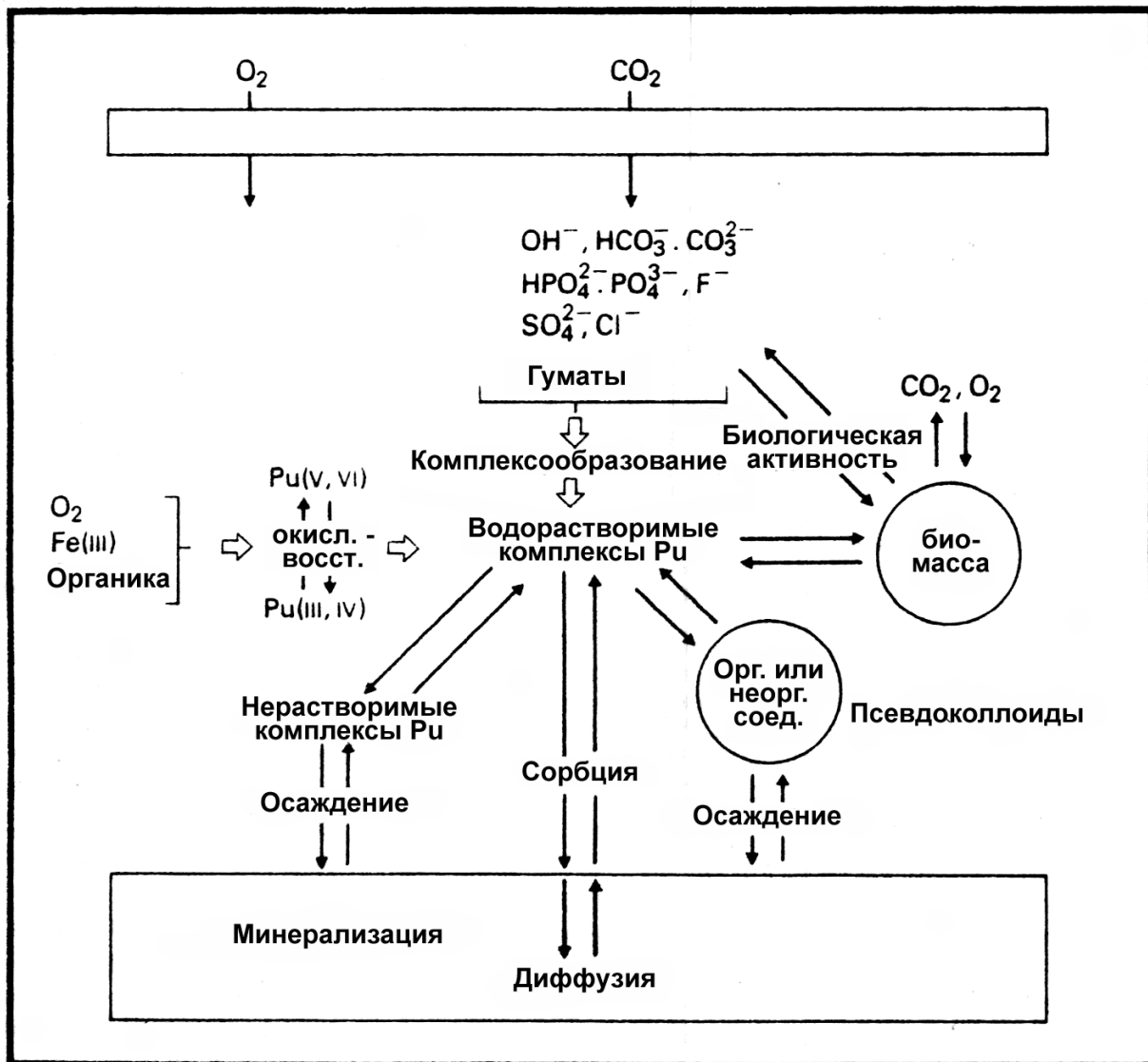


Рис. 7. Схема возможных реакций плутония в окружающей среде [35].

В работе [36] исследовалась сорбция растворенных форм U(VI) глинистым минералом монтмориллонитом и влияние на эти процессы растворенных гуминовых веществ – фульвокислот. Концентрация соли урана  $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$  составляла  $1 \cdot 10^{-4}$  М, а концентрация ФК - 100 мг/л.

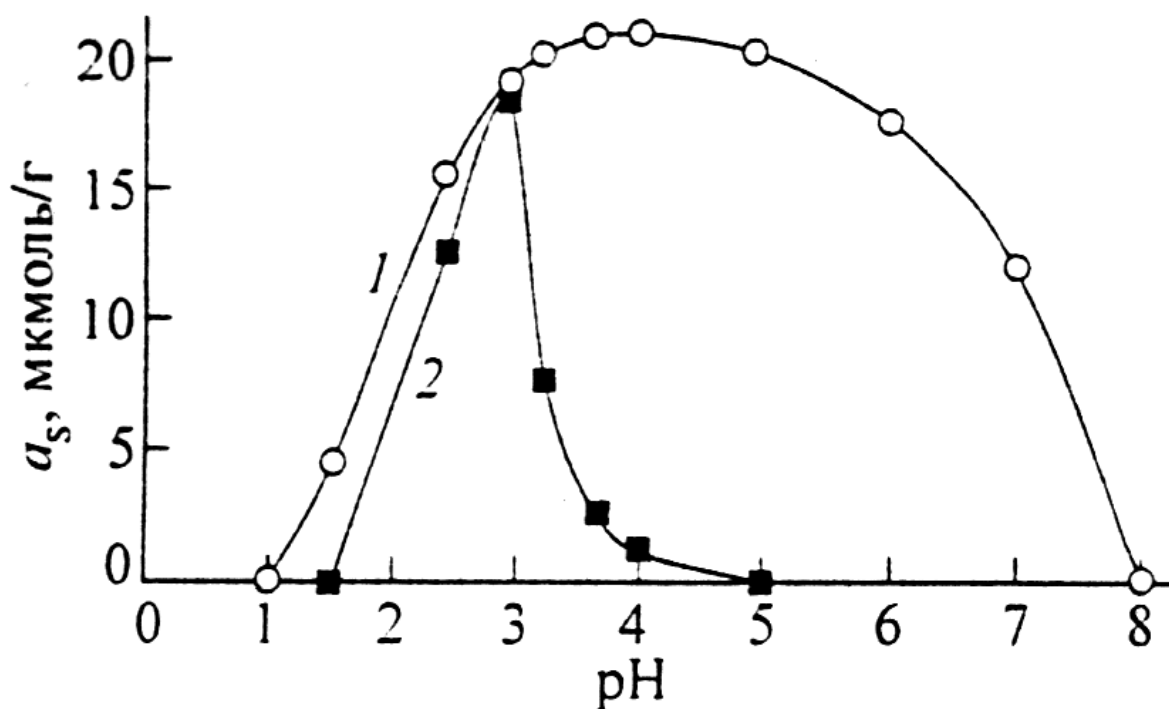


Рис. 8. Влияние рН на сорбцию U(VI) монтмориллонитом в отсутствии (1) и в присутствии (2) ФК ( $C(\text{ФК}) = 100 \text{ мг/дм}^3$ ) [36]

Введение в систему ФК в значительной мере изменило характер зависимости величины сорбции от рН. При низких рН кривые сорбции в обеих системах близки друг к другу. Однако при повышении рН резкое снижение величин сорбции наблюдалось в системе с ФК уже при значениях рН, близких к 3, что связано с образованием в слабокислых и нейтральных средах достаточно прочных комплексов U(VI) с ФК. Константы устойчивости этих комплексов весьма высоки, а вследствие нейтрального или отрицательного заряда эти комплексы практически не адсорбируются на отрицательно заряженных частицах минерала.

Для других актинидных элементов также характерны прочные комплексы с гумусовыми кислотами, хотя устойчивость их зависит от степени окисления.

Таблица 6. Константы устойчивости комплексов ГВ с актинидами.

Элемент	$\log\beta_1$	$\log\beta_2$	Источник
Am(III)	$8.9 \pm 0.2$	$12.9 \pm 0.2$	[23]
Th(IV)	$11.8 \pm 0.1$	$17.3 \pm 0.2$	[23]
Pu(IV)	9.6	18.3	[23]
Np(V) <sup>a</sup>	$2.34 \pm 0.01$	-	[37]
U(VI)	6.7	11.5	[23]

### 1.3.1 Окислительно-восстановительное взаимодействие гуминовых веществ и плутония

В 1988 Чоппин [38] характеризуя окислительно-восстановительные взаимодействия гуминовых веществ с актинидами, указал, что ГВ способны

восстанавливать окисленные формы окислительно-восстановительных пар с потенциалом  $\geq 0.5-0.7$  В. Сложность измерения окислительно-восстановительного потенциала для гуминовых веществ заключается в том, что они активно сорбируются на электроде, вызывая его «отравление». По мнению Чоппина, восстановительные свойства гуминовых веществ определяются гидрохиноидными структурами в составе гуминовых веществ. Кроме того, в поверхностных водах под воздействием УФ излучения происходит фотолиз гуминовых веществ, что приводит к образованию надперекисных соединений и, впоследствии, перекиси водорода. Таким образом, прямо или косвенно, гуминовые вещества могут вызывать окислительно-восстановительные реакции актинидов. В работе [38] автор приводит данные о восстановлении Pu(VI) и Pu(IV) фульвокислотами. Pu(IV) восстанавливается в Pu(III), однако только при значениях pH не превышающих 3. Также приводятся данные о том, что ГВ восстанавливают Pu(VI) до Pu(IV). В искусственную морскую воду, содержащую только неограниченные соли, был помещен Pu(VI), который быстро восстановился до Pu(V) и дальше оставался в таком состоянии в течении многих недель наблюдений. Когда в состав искусственной морской воды были включены гуминовые кислоты, только часть исходного Pu(VI) была обнаружена в виде Pu(V), остальная часть восстановилась сразу до Pu(IV) и осталась в водной фазе в виде Pu(OH)<sub>4</sub>. Для концентрации ГВ 0.1 мг/л доля Pu(V) составила 40 %, а для концентрации 1 мг/л - 20 %. В натуральных морских водах 40 % от общего содержания плутония составляет Pu(V), а 60 % Pu(IV).

Тем же автором в работе [39] изучалось восстановление Pu(V) гуминовыми кислотами. Исследовалось влияние концентрации гуминовых веществ, pH, присутствия ионов Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup>, а также влияние света: часть экспериментов проводилась в темноте, а часть на свету, причем отличались времена экспозиции до смешивания ГВ с Pu(V) и после. Концентрация <sup>238</sup>Pu составляла 10<sup>-10</sup> М, ГВ – от 0 до 10 мг/л. Эксперимент проводился при значениях pH 6 и 8.

При выдерживании в темноте при концентрации ГВ от 0 до 1 мг/л, восстановления Pu(V) до Pu(IV) не наблюдалось. В присутствии ГВ в концентрации 10 мг/л процентное содержание Pu(V) достигало плато в 60 ± 6% - после двух недель. Введение в раствор, содержащий 10 мг/л ГВ, кальция и магния приводило к ускорению восстановления Pu(V), что, по-видимому, объясняется каталитическим действием этих катионов. В опытах, проводимых на свету, даже при содержании ГВ 1 мг/л, наблюдалось значительное восстановление Pu(V): через месяц экспозиции содержание Pu(V) уменьшалось до 50 ± 10% и после этого практически не изменялось. В растворах, содержащих 10 мг/л ГВ, уменьшение содержания Pu(V) до 25 ± 6% достигалось уже после двух недель. Выдерживание растворов ГВ на свету до введения Pu(V) приводит к увеличению скорости

восстановления и снижению конечной концентрации Pu(V) по сравнению с препаратами, которые все время выдерживались в темноте.

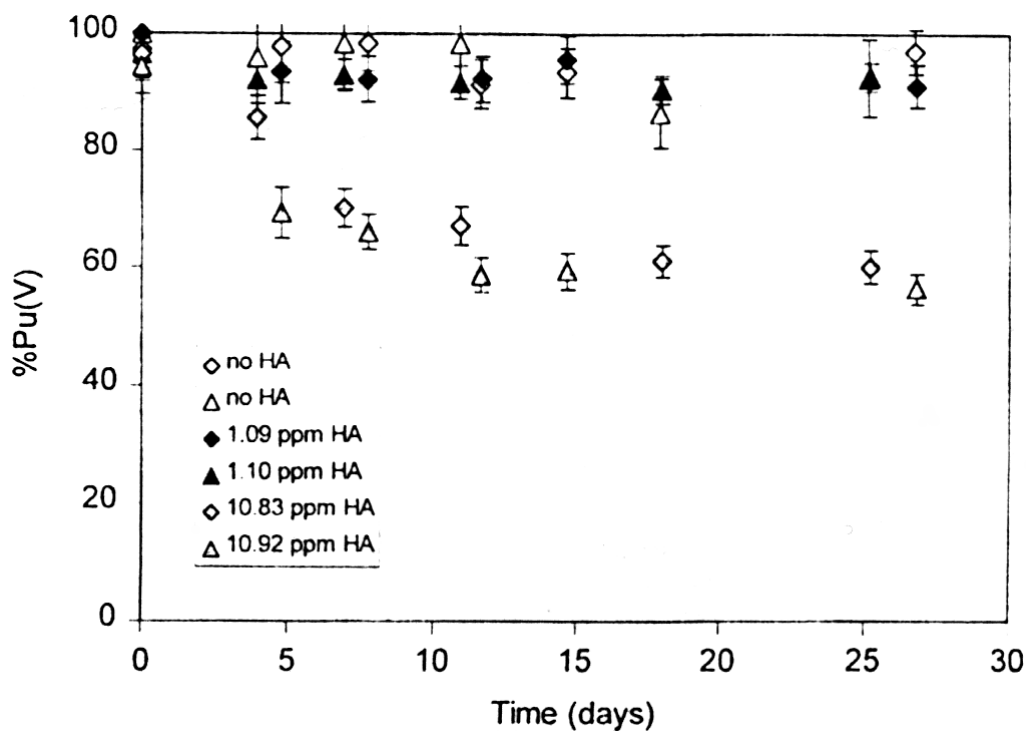


Рис. 9. Восстановление Pu(V) гуминовыми кислотами с концентрациями 0, 1.1 и 10.9 мг/л, в темноте в 5 М NaCl при pH 8.

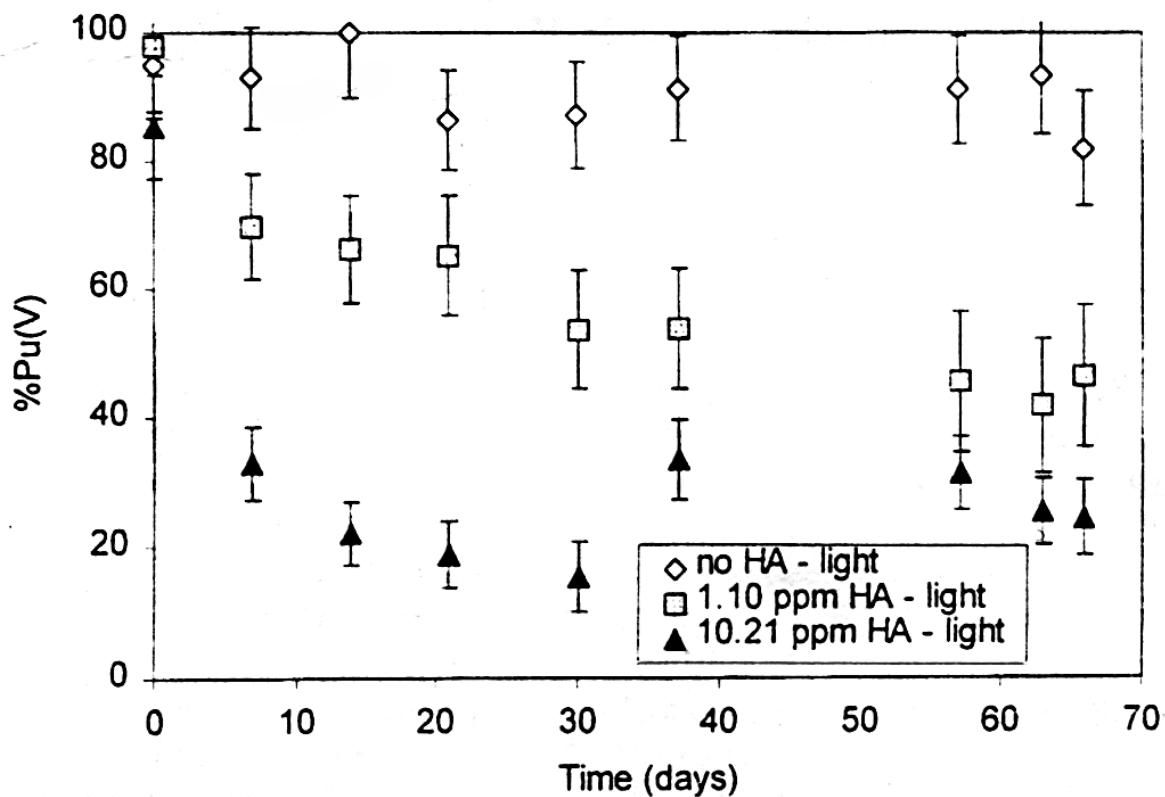


Рис. 10. Восстановление Pu(V) гуминовыми кислотами с концентрациями 0, 1.1 и 10.2 мг/л, на свету в 5 М NaCl при pH 8 [39].

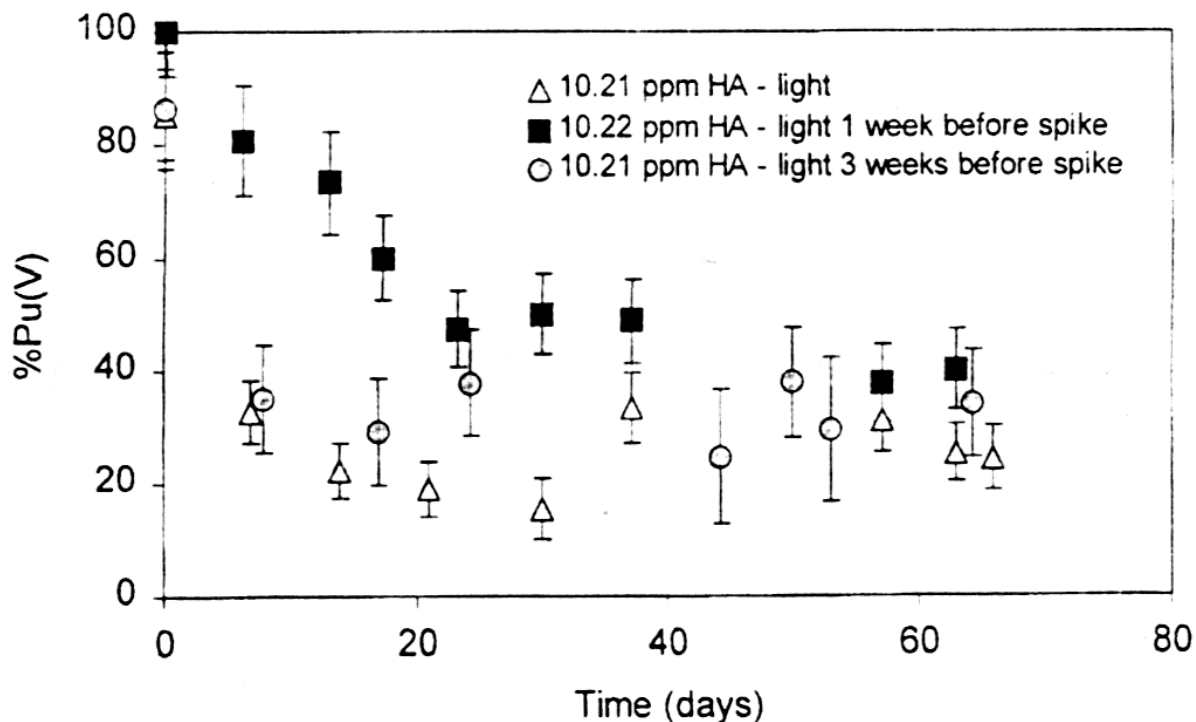


Рис. 11. Восстановление Pu(V) гуминовыми кислотами с концентрацией 10 мг/л, в 5 М NaCl при pH 8 с разными временами выдерживания на свету [39].

Приведенные выше данные подтверждают сведения о возможности восстановления Pu(V) гуминовыми веществами.

В природных водах, содержащих гуминовые вещества, Pu(VI) и Pu(V) восстанавливаются до Pu(IV). Скорость восстановления Pu(VI) значительно выше, чем Pu(V). Это можно объяснить тем, что скорость восстановления ионов плутония, связанных в комплексы, значительно выше, чем незакомплексованных форм плутония. Склонность к комплексообразованию у Pu(VI) значительно выше, чем у Pu(V) ( $\text{PuO}_2^+$ ). Продукт восстановления – Pu(IV) – гидролизует с образованием коллоидов.

## 1.4 Определение ионов плутония в различных степенях окисления

### 1.4.1 Спектрофотометрия

Спектры ионов многих актинидных элементов характеризуются наличием нескольких узких полос поглощения, обычно не очень интенсивных. Эти полосы, вероятно, обусловлены электронными переходами внутри 5f-оболочки. Так как эти переходы происходят во внутренней оболочке иона, их можно рассматривать как защищенные. Следовательно, химическое окружение самого иона оказывает лишь незначительное влияние на эти переходы, в результате чего наблюдаются узкие полосы поглощения, малочувствительные к изменениям состава раствора.

Спектры поглощения ионов плутония значительно отличаются друг от друга, что дает возможность использовать их для определения различных окислительно-восстановительных форм. Для этого необходимо, чтобы поглощение других валентных состояний при длине волны, соответствующей определенной аналитической полосе было небольшим. Произведя серию измерений оптической плотности при выбранных длинах волн, можно составить систему линейных уравнений, решение которой позволит определить соотношение между различными валентными формами, присутствующими в растворе [40]. В таблице приведены аналитически важные полосы поглощения для четырех основных степеней окисления плутония и коэффициенты поглощения каждой из форм на этой длине волны.

Таблица 7. Аналитически важные полосы поглощения ионов плутония [40].

Степень окисления	Основные полосы поглощения, нм	Молярные коэффициенты поглощения			
		Pu(III)	Pu(IV)	Pu(V)	Pu(VI)
Pu(III)	900 <sup>a</sup>	<b>19.30</b>	4.00	5.16	0.52
	665	<b>14.65</b>	30.9	0.43	0.55
	603	<b>35.40</b>	0.96	0.60	1.20
	600	<b>35.30</b>	0.91	0.50	1.35
	560	<b>36.10</b>	11.64	3.62	2.50
Pu(IV)	815 <sup>b</sup>	14.63	<b>19.61</b>	1.55	2.30
	730	1.35	<b>14.60</b>	1.03	0.50
	700	0.75	<b>10.88</b>	0.44	0.25
	655	3.10	<b>34.4</b>	1.15	0.90
	470	3.46	<b>49.6</b>	1.82	11.25
Pu(V)	775 <sup>b</sup>	12.40	11.90	<b>9.87</b>	2.90
	569	34.30	5.60	<b>17.10</b>	1.75
Pu(VI)	983 <sup>a</sup>	3.15	1.76	1.18	<b>8.90</b>
	953	1.20	0.40	1.76	<b>19.10</b>
	833	5.25	15.5	4.00	<b>~300</b>

(<sup>a</sup> - В 0.1 М НСlO<sub>4</sub>, <sup>b</sup> – В 0.5 М НСl)

Таблица 8. Полосы поглощения Pu(IV) [29]. Молярные коэффициенты поглощения указаны только для основных полос.

В 1 М HClO <sub>4</sub>		В 2 М HNO <sub>3</sub>	
Основные полосы поглощения, нм	Коэффициент молярного поглощения	Основные полосы поглощения, нм	Коэффициент молярного поглощения
426	~27	420	~25
470	~53	476	79.4
508		501	
557		544	
656	~33	660	~30
730		703	
815		795	

Однако низкая чувствительность спектрофотометрических методов (предел обнаружения  $\sim 10^{-4}$  М) является серьезным ограничением для применения их в изучении химии плутония в природных водах и их моделях, так как для этих систем характерны концентрации  $10^{-8}$  М и ниже. Поэтому в модельных исследованиях спектрофотометрические методы применяют для анализа концентрированных растворов, которые впоследствии разбавляют. Этот путь имеет существенный недостаток, заключающийся в том, что при столь сильном разбавлении распределение валентных форм в растворе может значительно измениться [26].

#### 1.4.2 Экстракционные методы разделения

Плутоний из водного раствора можно легко экстрагировать многими органическими растворителями, не смешивающимися с водой. Экстракцию растворителями используют в основном в нитратных средах, поскольку сильные комплексообразующие анионы, например, сульфат-, фосфат-, фторид-, или оксалат-ионы, способствуют удержанию плутония и других актинидных элементов в водной фазе, препятствуя, таким образом экстракции. Для извлечения актинидных элементов в органическую фазу при экстракции некоторыми растворителями, например, такими как дибутиловый эфир и метилизобутилкетон, необходимо, чтобы водная фаза имела высокую концентрацию нитрат-ионов. Для этой цели часто используют нитрат алюминия. При экстракции трибутилфосфатом (ТБФ) роль высаливателя может выполнять сама азотная кислота, что очень важно, так как это снимает проблему утилизации радиоактивных солей. Именно на использовании ТБФ основан широко распространенный Пурекс-процесс, в котором данный реагент служит для отделения плутония от урана и продуктов деления.



Для разделения различных форм плутония часто применяют экстракцию в виде внутрикомплексных соединений. Ионы, которые из водного раствора органическими растворителями не экстрагируются, переводят во внутрикомплексные соединения, растворимые даже в неполярных органических растворителях, например, в бензоле и хлороформе. Лигандами, образующими внутрикомплексные соединения могут быть производные 8-оксихинолина, дитизона салициловой кислоты, салицилальдегида и многие другие соединения. Для плутония чаще всего используют 1,3-дикетоны ( $\beta$ -дикетоны), в особенности дикетоны, содержащие фторметильную группу R-CO-CH<sub>2</sub>-CO-CF<sub>3</sub>. Наиболее известным из них является теноилтрифторацетон (ТТА). Подобно всем 1,3-дикетонам его можно рассматривать как одноосновную кислоту.

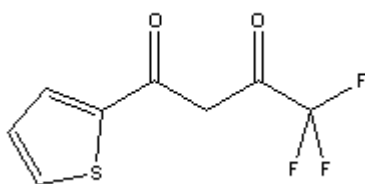


Рис. 12 Теноилтрифторацетон (ТТА).

Константы устойчивости комплексных соединений ТТА с ионами металлов изменяются в очень широких пределах. В общем, чем выше заряд катиона, тем прочнее комплекс. В ряду Th(IV) U(IV) Pu(IV) константы устойчивости увеличиваются по мере уменьшения ионного радиуса. Таким образом, плутоний (IV) образует с ТТА наиболее устойчивые комплексы [40]. На этом основано отделение Pu(IV) от других валентных форм, в особенности от Pu(V), который вообще не экстрагируется в виде внутрикомплексных соединений.

Преимуществами жидкостной экстракции для разделения актинидов является высокая селективность, относительная простота эксперимента, быстрое и практически полное разделение валентных форм. Главным недостатком жидкостной экстракции является то, что разделение актинидов в различных степенях окисления в большинстве случаев требует изменения рН водной фазы, что может изменить первоначальное распределение актинидов по степеням окисления. Также существует проблема восстановительных свойств некоторых органических соединений и продуктов их фотолитического восстановления [41].

Моргенштерн и Чоппин [42] для определения валентных форм плутония параллельно использовали растворы 2-теноилтрифторацетона (ТТА) в циклогексане и ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК) в гептане. Раствор ТТА экстрагирует Pu(IV) из 0,5 М HNO<sub>3</sub>, в то время как Pu(V) и Pu(VI) остается в

водной фазе. Раствор Д2ЭГФК извлекал Pu(IV) и Pu(VI) из 1 М HCl, а Pu(V) остается в водной фазе.

## 2 Экспериментальная часть

### 2.1 Реактивы и оборудование.

**Гуминовые препараты.** Для проведения исследований в работе использовали три препарата ГВ, полученных в лаборатории физической органической химии: немодифицированные ГК леонардита (высокоокисленный слой угля, содержащий до 90 % ГВ), восстановленные ГК и окисленно-восстановленные ГК. Препарат немодифицированных ГК был получен путем обессоливания гумата калия (Powhumus), производимого фирмой Humintech (Германия). Для его обозначения использовали аббревиатуру СНА-Р. Восстановленные ГК были получены путем обработки исходного препарата сульфитом натрия. Окисленно-восстановленные ГК были получены путем последовательной обработки исходного препарата солью Фреми и сульфита натрия. Обработку солью Фреми проводили для конверсии фенольных фрагментов, присутствующих в структуре ГК, в хинонные, а последующую обработку сульфитом натрия проводили для восстановления образовавшихся хинонных структур в гидрохинонные. Для обозначения указанных препаратов в работе использовали следующую аббревиатуру: СНА-Р – обессоленные ГК леонардита, СНА-PR – восстановленные ГК леонардита, и СНА-POR – окисленно-восстановленные ГК леонардита.

**Реактивы и приготовление растворов для баритового титрования.** Для определения общей кислотности препаратов ГВ с помощью баритового метода использовали ВаО (х.ч, Реахим, Россия). Рабочий раствор 0.03 М Ва(ОН)<sub>2</sub> готовили разбавлением насыщенного 0.2 М Ва(ОН)<sub>2</sub> бескарбонатной дистиллированной водой. Насыщенный раствор Ва(ОН)<sub>2</sub> готовили путем растворения навески ВаО в дистиллированной воде, выстаивания в течение двух дней для осаждения карбоната бария и декантации полученного раствора с осадка. Бескарбонатную воду готовили кипячением дистиллированной воды в течение 2 часов, либо подключением к вакуумному насосу колбы Бюхнера с дистиллированной водой на несколько часов. После дегазирования воду помещали в герметично закрытый сосуд для изоляции от атмосферного углекислого газа.

Для проведения обратного титрования использовали стандартный раствор 0,100 М соляной кислоты, который готовили из фиксаля.

Для создания в системе рН 8 использовали 0.1 М раствор ТРИС-буфера. Для этого навеску ТРИСа ( $\alpha,\alpha,\alpha$ -Трис-(гидроксиметил)-метиламин степень чистоты

99.9+%, Aldrich) растворяли в мерной колбе в дистиллированной воде. Для каждой серии экспериментов готовили свежий раствор буфера.

Измерение значений рН проводили с помощью рН-метра-иономера «Эксперт-001» (Россия), снабженного комбинированным электродом (Россия), стандартизацию которого проводили ежедневно, используя буферные растворы бифталата калия (рН 4,0) и  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (рН 9,18).

Отбор проб производили дозаторами Biohit (200 мкл) и Ленпипет (1 и 5 мл) с использованием одноразовых наконечников. Точность дозаторов регулярно проверяли в процессе работы, ошибка не превышала 1.5 %.

**Радиоактивные вещества.** В работе использовали растворы  $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$  и  $^{238}\text{Pu}(\text{IV})$  (ЦНИАР, г. Димитровград) в концентрированной  $\text{HNO}_3$  с концентрацией  $\sim 10^{-4}$ - $10^{-3}$  М. Согласно данным  $\alpha$ - и  $\gamma$ -спектрометрии, данные растворы не содержали значительных (более 0,5 % по активности) примесей других радионуклидов.

**Жидкостно-сцинтилляционная спектрометрия.** Определение плутония в водных растворах проводили методом жидкостно-сцинтилляционной  $\alpha$  спектрометрии с помощью радиоспектрометра TriCarb 2700TR (Canberra Ind., США).

В качестве сцинтилляционной жидкости использовали раствор «Брей» содержащий 0.06 % нафталина, 0.004 % сцинтилляционной добавки 2,5-дифенилкарбазола (PPO) в смеси этанол : диоксан = 0.15 : 1.

Предел обнаружения данного метода определяется природой радионуклида и для разных излучателей составляет различные величины. Надежные результаты можно получить для образцов с активностью не менее 100 имп/мин. Для  $^{239}\text{Pu}$  это соответствует количеству вещества  $3 \cdot 10^{-12}$  моль, а для  $^{238}\text{Pu}$  -  $1 \cdot 10^{-14}$  моль. Указанными значениями руководствовались при выборе концентраций и аликвот рабочих растворов.

Все работы с радиоактивными растворами производились в пластиковых флаконах для предотвращения сорбции плутония на стенках сосудов.

Для жидкостной экстракции использовали 0.5 М раствор теноилтрифторацетона (ТТА) (Lancaster, Германия) в толуоле. Так как растворы ТТА сильно подвержены фотолизу, использовали только свежеприготовленный ТТА. Это особенно важно при изучении окислительно-восстановительных свойств: продукты фотолиза ТТА обладают значительной восстановительной способностью и могут восстанавливать  $\text{Pu}(\text{V})$ .

Все работы с радиоактивными веществами проводились с соблюдением всех мер безопасности в специально оборудованных помещениях на кафедре Радиохимии Химического факультета МГУ.

## 2.2 Методики проведения экспериментов

### 2.2.1 Методика определения общей кислотности гуминовых веществ

Баритовый метод используют для определения общего содержания кислотных (карбоксильных и гидроксильных) групп в составе ГВ.

Для проведения определений аликвоту раствора ГВ (20 мл), содержащую 20 мг твердого вещества, помещают в полипропиленовые центрифужные пробирки емкостью ~42 мл, растворяют в ультразвуковой бане в течение двух часов, добавляют 20 мл рабочего раствора Ва(ОН)<sub>2</sub> с концентрацией около ~0,03 М, герметично закрывают, перемешивают в течение 2 часов в автоматическом шейкере и оставляют для полного осаждения гуматов бария на 24 часа при комнатной температуре. Затем образовавшийся осадок отделяют центрифугированием в течение 5 минут при 5 тыс. об./мин. Отбирают аликвоту супернатанта (10 мл) и титруют избыток непрореагировавшего Ва(ОН)<sub>2</sub> с помощью 0,1 М стандартного раствора НСl до рН 7. Параллельно проводят холостое определение для аликвоты дистиллированной воды, в которую внесли такое же количество Ва(ОН)<sub>2</sub>. Общее содержание кислотных групп рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{общ}}(\text{H}^+) = \frac{(V_{\text{хол}} - V)C_{\text{НСl}}}{C_{\text{гум}} V_{\text{аликв}}} \cdot 1000$$

где:

$C_{\text{общ}}(\text{H}^+)$  -общая кислотность, [ммоль/г];

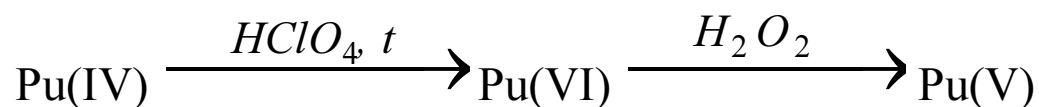
$V_{\text{хол}}$  и  $V$  -объем НСl, израсходованный на титрование холостого раствора и образца, соответственно, [мл];

$V_{\text{аликв}}$  – объем аликвоты [мл];

$C_{\text{НСl}}$  и  $C_{\text{гум}}$  – концентрация НСl, [моль/л], и ГК [г/мл], соответственно.

## 2.2.2 Приготовление растворов Pu(V).

Раствор Pu(V) готовили согласно методике [43]. Для этого сначала окисляли Pu(IV) до Pu(VI) кипячением в хлорной кислоте, после чего полученный Pu(VI) восстанавливали перекисью водорода по схеме:



Для проведения окисления Pu(IV) → Pu(VI) исходный азотнокислый раствор Pu(IV), чистота которого была подтверждена спектрофотометрически, упаривали в концентрированной хлорной кислоте до появления белых паров. Влажные соли растворяли в 0.01 М HClO<sub>4</sub>. Спектрофотометрический анализ показал, что полученный раствор представлял собой смесь Pu(VI) и Pu(IV) (60 и 40 %, соответственно). Отсутствие полос поглощения Pu(III) свидетельствовало о том, что в растворе происходило окисление, а не диспропорционирование Pu(IV).

Далее для восстановления Pu(VI) → Pu(V) полученную смесь обрабатывали 30 % раствором H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Для удаления Pu(IV) и Pu(VI) из реакционной смеси использовали экстракцию ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (Д2ЭГФК) в гексане. Водную фазу, содержащую Pu(V), отделяли центрифугированием. Выход Pu (V) составил 35 %. Концентрация Pu(IV) составила ~10<sup>-5</sup> М. Далее раствор Pu(V) разбавляли 2М HNO<sub>3</sub> в 10 (100 мкл до 1 мл), а потом в 100 раз (50 мкл до 5 мл).

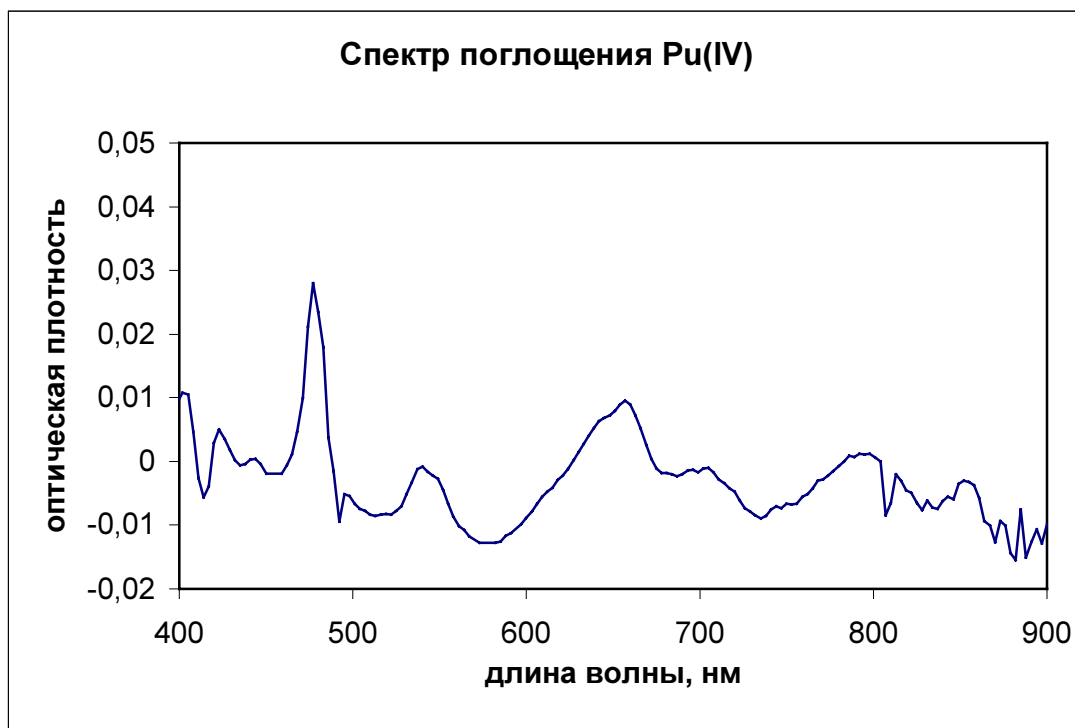


Рис. 13. Спектр поглощения исходного азотнокислого раствора Pu(IV)

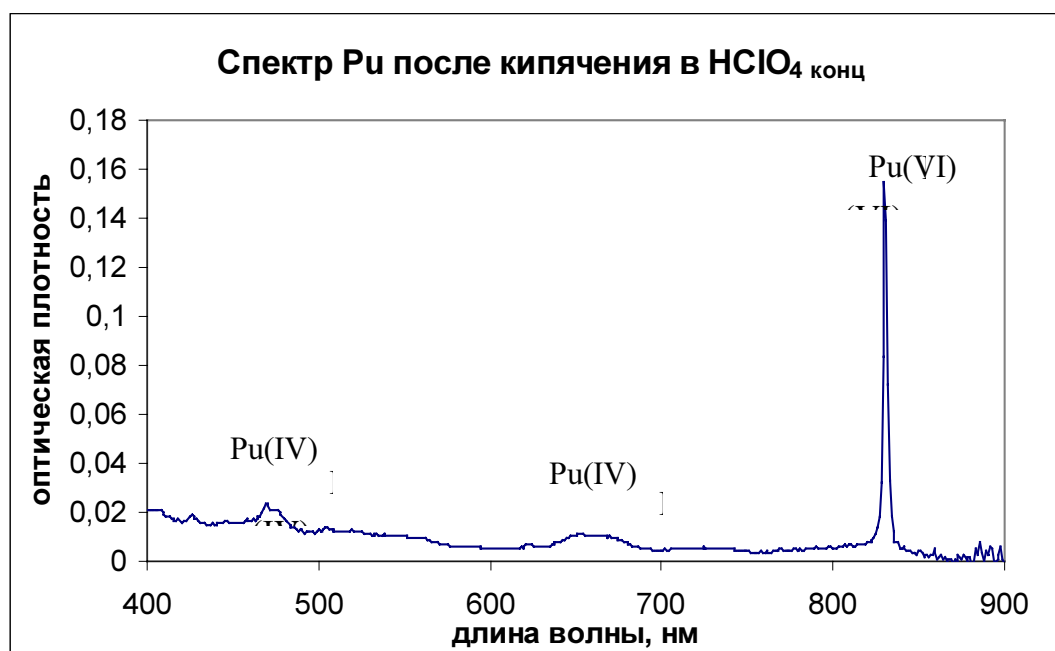


Рис. 14. Спектр поглощения смеси ионов Pu в различных степенях окисления, полученной в результате кипячения Pu(IV) в HClO<sub>4</sub> конц.

### 2.2.3 Методика постановки экспериментов по восстановлению Pu(V) препаратами гуминовых веществ

Восстановление Pu(V) различными препаратами ГВ изучали следующим образом. Растворы ГВ и Pu(V) смешивали в среде TRIS буфера при pH 8 и через определенные промежутки времени отбирали аликвоты для определения содержания Pu(V) в водной фазе. На основе полученных данных строили зависимость концентрации Pu(V) от времени. По убыли концентрации Pu(V) в водной фазе судили о протекании процесса восстановления Pu(V)→Pu(IV).

Растворы для проведения восстановления готовили следующим образом: к раствору 0.1 М ТРИС-буфера добавляли аликвотные количества растворов гуминовых веществ и Pu(V) с таким расчетом, чтобы концентрация Pu(V) в рабочем растворе  $C(Pu)$  составляла  $(5\pm 3)\cdot 10^{-8}$  М, а концентрация гуминовых препаратов  $C(ГВ)$  -  $100\pm 10$  мг/л. Величина pH приготовленных растворов лежала в диапазоне  $8,5 \pm 0,4$ .

Для определения концентрации Pu(V) в начальный момент времени ( $C_0$ ) отбирали аликвотную часть рабочего раствора сразу после его приготовления и измеряли активность водной фазы до экстракции ТТА. Затем из приготовленных растворов через определенные промежутки времени (5, 10, 20, 30 и далее до 300 минут) отбирали аликвотные части (1 мл) для контроля содержания Pu(V).

Разделение Pu(V) и Pu(IV) проводили путем экстракции Pu(IV) в толуол в виде внутрикомплексных соединений с теноилтрифторацетоном (ТТА). Экстракцию производили следующим образом: аликвоту 3 мл рабочего раствора подкисляли равным по объему количеством 0.5 М HNO<sub>3</sub>, перемешивали и добавляли раствор 0.5 М ТТА в толуоле в объеме, равном объему полученной водной фазы (6 мл). Полученный раствор перемешивали в течение 20 минут в автоматическом шейкере, затем центрифугировали в течение 25-30 минут при 2000 об/мин, отбирали аликвотную часть водной фазы (не более 2 мл) и вносили ее в 10 мл сцинтилляционной жидкости «Брей». Объем аликвотной части не превышал 2 мл для предотвращения сильного тушения флуоресценции при проведении жидкостно-сцинтилляционных измерений. Кроме того, использованная в работе сцинтилляционная жидкость «Брей» хорошо смешивается с водой при соотношениях «Брей»:вода не менее, чем 3:1. Активность полученного образца измеряли в течение 60 минут. На основании полученных данных строили зависимость концентрации Pu(V) в водной фазе от времени.



## 2.2.4 Проведение экспериментов по оценке эффективности экстракции Pu(IV) ТТА в присутствии гуминовых веществ.

Экстракцию Pu(IV) в раствор ТТА в толуоле в присутствии гуминовых веществ проводили при следующих условиях: концентрация Pu(IV) составляла  $10^{-12}$  М для  $^{238}\text{Pu}$  и  $10^{-9}$  М – при использовании  $^{239}\text{Pu}$ ; концентрация ГВ составляла  $100 \pm 10$  мг/л. Экстракцию проводили следующим образом: к раствору 0.1 М ТРИС-буфера добавляли аликвотное количество раствора гуминовых веществ и Pu(IV) (рН варьировал в пределах  $8 \pm 0.3$ ). Далее отбирали 2 аликвотные части полученного раствора для измерения активности до и после экстракции. Активность в первой пробе измеряли непосредственно после отбора, а во второй – после экстракции ТТА в толуоле. Экстракцию проводили по схеме, описанной в п. 3.2.2.

Эффективность экстракции ( $k$ ) рассчитывали по следующей формуле:

$$k = \frac{I_{исх} - I_{кон}}{I_{исх}},$$

где  $I_{исх}$  и  $I_{кон}$  – активности водной фазы до и после экстракции, соответственно.

## 2.2.5 Обработка данных жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии.

Плутоний в водной фазе определяли методом жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии (ЖСС). Для этой цели регистрировали спектр альфа-частиц в энергетической области 500-600 кэВ, который представлял собой суперпозицию экспоненциально убывающего фона и симметричного альфа-пика. Типичный спектр плутония показан на Рис. 15.

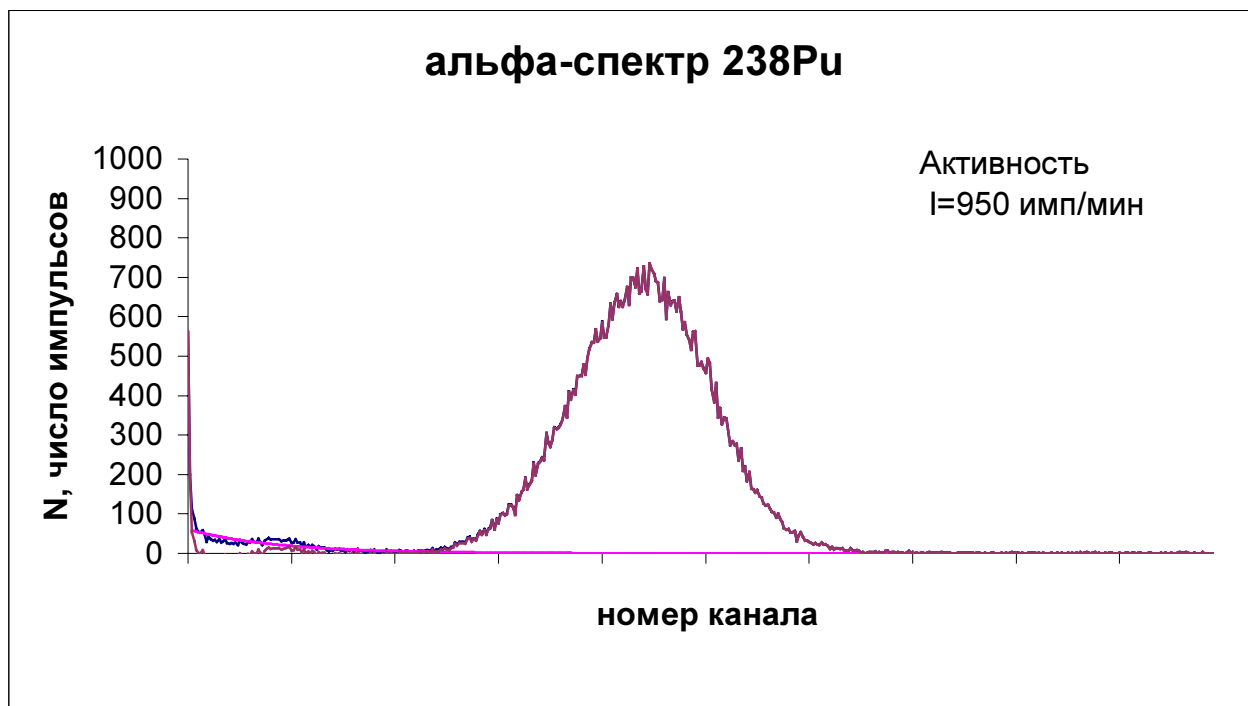


Рис. 15. Альфа-спектр  $^{238}\text{Pu}$

Для определения активности Pu из суммарного спектра вычитали экспоненциальную аппроксимацию фона и вычисляли площадь под альфа-пиком. Величину найденной площади делили на время измерения образца в минутах для расчета активности образца ( $I$ ), измеряемой в импульсах в минуту (срт - count per minute) (1 срт – 1 импульс в минуту, 1 Бк – 1 импульс в секунду, 60 срт = 1 Бк). Из полученной величины по приведенной ниже формуле рассчитывали концентрацию Pu:

$$C = \frac{I \cdot \tau_{1/2}}{\ln 2 \cdot N_A \cdot V \cdot 60},$$

где

$C$  – концентрация Pu [моль/л]

$I$  – активность [имп/мин],

$\tau_{1/2}$  - период полураспада [с],

$V$  – объем аликвоты [л].

Например, для спектра  $^{238}\text{Pu}$ , приведенного на Рис. 16, объем отобранной на измерение пробы составлял 20 мкл;  $\tau_{1/2} = 2.77 \cdot 10^9$  с,  $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ ,  $I = 950$  имп/мин,  $950/60=15.833$  Бк. Следовательно

$$C(^{238}\text{Pu}) = (950 \cdot 2.77 \cdot 10^9) / (60 \cdot \ln 2 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 2 \cdot 10^{-5}) = 5.26 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Обработка данных производилась в программном пакете MS Excel.

## 3 Результаты и их обсуждение

### 3.1 Характеристика гуминовых препаратов

Одним из основных методов определения состава гуминовых веществ является элементный анализ. С помощью этого метода можно судить не только о процентном содержании различных элементов, но и рассчитать такие параметры, как степень окисленности и ненасыщенности ГВ. В нашем случае особый интерес представляло соотношение О/С, которое позволяет косвенно судить о результатах модификации гуминовых препаратов. Элементный состав полученных гуминовых препаратов приведен в Табл. 9.

Таблица. 9. Содержание элементов\* (% , масс) и атомные соотношения в использованных гуминовых препаратах.

Препарат	Зольность, %	С, %	Н, %	Н, %	О, %	Н/С	О/С
СНА-Р	8.95	62.67	4.43	1.00	22.94	0.86	0.38
СНА-PR	7.98	62.94	4.53	1.06	23.49	0.86	0.38
СНА-POR	6.29	60.78	4.12	0.89	27.92	0.81	0.42

\*Содержания элементов даны в расчете на беззольную пробу

Увеличение относительного содержания кислорода в препарате СНА-POR свидетельствует о том, что выбранный тип модификации путем окисления солью Фреми приводит к увеличению количества кислородсодержащих групп (конверсия фенолов в хиноны). Препарат СНА-PR подвергали только восстановлению и относительная доля кислорода по отношению к углероду не изменилась.

Общее содержание кислотных групп в препаратах ГВ до и после модификации определяли баритовым методом. Полученные результаты приведены в Табл. 10.

Таблица. 10. Общая кислотность гуминовых препаратов

Препарат	Общая кислотность, ммоль/г
СНА-Р	5.34±0.15
СНА-PR	5.93±0.20
СНА-POR	5.45±0.21

Согласно полученным данным, наибольшей кислотностью обладает препарат СНА-PR, восстановленный сульфитом натрия, за ним следует СНА-POR,

полученный окислением солью Фреми с последующим восстановлением сульфитом и самой низкой кислотностью обладает немодифицированный препарат СНА-Р.

Приведенные результаты показывают, что использованный тип модификации позволяет ввести весьма ограниченное количество гидроксильных групп в структуру ГК.

## **3.2 Изучение восстановительных свойств препаратов ГВ по отношению к Pu(V).**

Восстановительную способность препаратов ГВ изучали по кинетике восстановления Pu(V) до Pu(IV), предполагая следующую последовательность реакций: ГВ образуют комплексы с ионами  $\text{PuO}_2^+$  и затем восстанавливают их до  $\text{Pu}^{4+}$ . Соответствующие кинетические эксперименты включали в себя длительное экспонирование растворов Pu(V) в присутствии исследуемых препаратов ГВ. О наличии и скорости процесса восстановления судили по убыли содержания Pu(V) в растворе. Сравнительный анализ кинетических кривых, полученных в присутствии различных препаратов ГВ, использовали для оценки эффективности нативных ГК леонардита и их гидроксильных производных для восстановления Pu(V).

Для построения соответствующих кинетических кривых через заданные промежутки времени определяли содержание Pu(V) в экспериментальных растворах в отсутствие и присутствии препаратов ГВ. Исходная концентрация Pu(V) составляла  $10^{-8}$  М, концентрация препаратов ГВ – 100 мг/л. Эксперименты проводили при pH 8 в среде ТРИС-буфера.

Для определения содержания Pu(V) в экспериментальной смеси проводили экстракционное разделение Pu(IV) и Pu(V) с использованием ТТА по методике Моргенштерна и Чоппина [42]. Предполагалось, что ионы восстановленного Pu(IV) из комплексов с ГВ перейдут во внутрикомплексные соединения с теноилтрифторацетоном и проэкстрагируются в органическую фазу. В этом случае после экстракции в растворе останется непрореагировавший  $\text{PuO}_2^+$ . По убыванию активности водной фазы можно судить об интенсивности восстановления плутония (V).

Предварительные эксперименты показали, что добавление ГВ приводит к резкому снижению активности Pu(V) уже в первые минуты эксперимента: кинетические кривые выходили на плато через час. Поэтому отбор проб производили, в основном, в течение первых трех часов экспозиции. Эксперименты проводили при  $\text{pH } 8 \pm 0.3$ , что соответствует кислотности многих природных вод.

При аналогичном значении рН изучали восстановление Pu(V) в присутствии ГВ в работе Чоппина [39]. Полученные кинетические кривые восстановления Pu(V) в присутствии различных препаратов ГВ приведены на Рис. 16. По осям отложены время в минутах и концентрация (активность), деленная на исходную концентрацию (активность) в растворе.

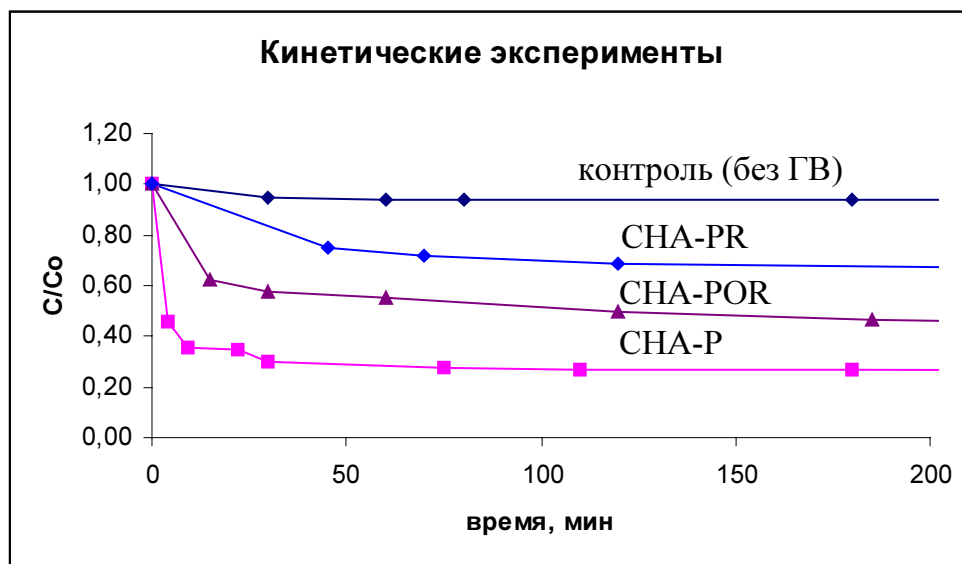


Рис. 16. Восстановление Pu(V) различными препаратами ГВ.

Как видно из приведенных данных, полученные кинетические кривые характеризовались резким уменьшением содержания Pu(V) в присутствии препаратов ГВ, тогда как в холостом растворе – в отсутствие ГВ – концентрация Pu(V) практически не изменялось. Следует отметить, что максимальная убыль содержания Pu(V) – до 30% от его исходного содержания в растворе - наблюдалась в присутствии препарата немодифицированных ГК леонардита (CHA-P), тогда как гидроксильные препараты оказывали существенно меньший эффект: окисленно-восстановленные ГК (CHA-POR) приводили к снижению содержания Pu(V) до 45%, а восстановленные ГК (CHA-PR) – только до 70%.

Полученные результаты оказались далеки от ожидаемых. Модификация препаратов была направлена на повышение их восстановительной способности путем введения дополнительных гидроксильных групп, поэтому предполагалось, что препараты CHA-PR и CHA-POR должны были быть более эффективными восстановителями, чем CHA-P. На практике восстановленный препарат ГК оказался более слабым восстановителем, чем нативный препарат ГК. Для выяснения причин полученного противоречия необходимо было гораздо более подробно рассмотреть процессы, обуславливающие убыль концентрации Pu(V) в присутствии препаратов ГВ, так как полученные кинетические кривые могли быть отражением не только восстановления Pu(V), но и других процессов.

Прежде всего, необходимо было учесть, что эффективность восстановительной способности препаратов оценивалась не путем прямого измерения содержания Pu(IV) – продукта реакции восстановления Pu(V), а по его косвенной оценке на основании *убыли активности* водной фазы раствора. При этом нужно особо отметить, что для определения Pu(V) в растворе использовали метод жидкостной сцинтилляции, основанный на регистрации радиоактивности, который определяет суммарное содержание ядер плутония в образце вне зависимости от степени их окисления.

Кроме того, следующие факторы могли влиять на ход полученных кинетических кривых:

- четырехвалентный плутоний, образовавшийся в результате восстановления Pu(V), при pH 8 мгновенно гидролизировался и не экстрагировался в органическую фазу;
- Так как теноилтрифторацетон образует комплексы с Pu(IV) только в кислых средах, то на первом этапе экстракции реакционную смесь, содержащую ГВ, подкисляли азотной кислотой до pH 1, после чего и проводили разделение фаз. Гуминовые кислоты не растворимы в кислотах и при pH меньше 2 начинают выпадать в осадок. Этот процесс происходит не мгновенно, но при концентрации ГВ 100 мг/л уже через 20-30 минут после подкисления можно наблюдать образование осадка. Следовательно, удаление плутония из водной фазы могло быть обусловлено сорбцией Pu(IV) на осадке ГВ. Однако в этом случае вряд ли можно было бы наблюдать постепенное снижение общей концентрации в растворе. Скорее, наблюдался бы разброс значений как в положительную, так и в отрицательную область.
- Еще одним фактором, препятствующим экстракции Pu(IV) в виде внутрикомплексных соединений с ТТА, могло быть конкурентное комплексообразование ГВ с Pu(IV). Оно может быть обусловлено более высоким сродством Pu к связыванию с ГВ, чем с ТТА.

Для выяснения вклада указанных процессов в полученные результаты по восстановлению Pu(V) был проведен ряд соответствующих экспериментов.

### **3.3 Изучение возможности измерения активности органической фазы.**

ЖС определение концентрации Pu(IV), экстрагируемого в органическую фазу, затруднено из-за сильного тушения люминесценции, вызываемого ТТА. Для оценки влияния эффекта тушения на регистрируемую активность радионуклидов,

применяют преобразованный спектральный индекс внешнего стандарта (transformed Spectral Index of the external standard, tSIE), называемый также параметром тушения. tSIE составляет 1000 в отсутствие эффекта тушения. Как видно из приведенных зависимостей эффективности регистрации альфа-частиц (Рис. 17), для  $\alpha$ -излучающих радионуклидов эффективность счета равна 100 % только для образцов с параметром тушения не менее 80 [44].

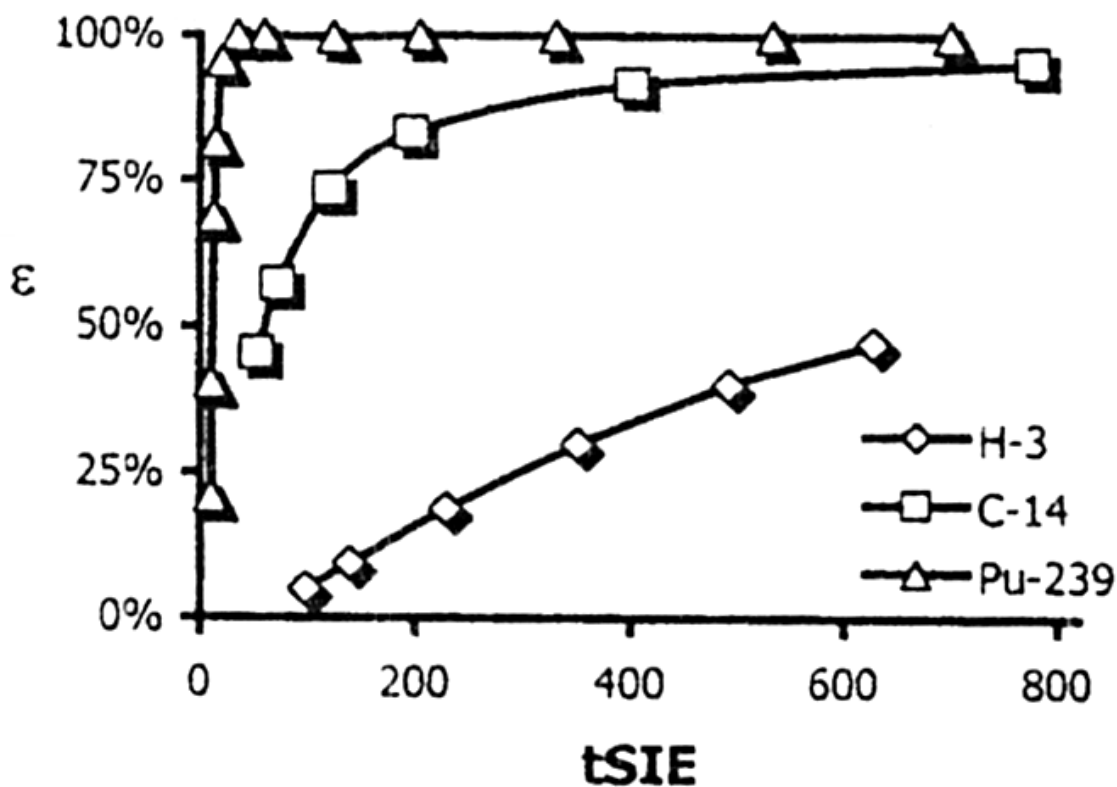


Рис. 17. Зависимость эффективности регистрации бета-частиц  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$  и альфа-частиц  $^{238}\text{Pu}$ . Эффективность регистрации альфа-частиц в широком диапазоне параметра тушения tSIE равна 100%.

Для определения tSIE теноилтрифторацетона отбирали аликвоты 0.5 М раствора ТТА объемом 0.05, 0.1 и 0.5 мл, приливали 20 мл сцинтилляционной жидкости и в течение 2 минут измеряли их на ЖС спектрометре для определения параметра тушения. Результаты приведены в таблице 11.

Таблица 11. Параметр тушения tSIE для различных аликвот 0.5 М раствора ТТА.

Объем аликвоты, мкл	TSIE
50	128.3
100	88.4
500	22.6

Как видно из Табл. 10, значения параметра тушения для аликвот 50 и 100 мкл достаточно велики для проведения достоверных ЖС измерений.

Тем не менее при исследовании органической фазы после экстракции Pu(IV) скорость счета оказалась порядка фоновой величины. Поэтому в выбранных условиях эксперимента определение содержания Pu(IV) в органической фазе не дает надежных результатов. Кроме того, даже при возможности измерения активности органической фазы, соответствующие данные не дали бы полной информации о количестве Pu(IV), полученного при восстановлении Pu(V), из-за того, что часть Pu(IV) гидролизуется и не экстрагируется в органическую фазу.

Поэтому следующим этапом эксперимента была проверка эффективности экстракции Pu(IV) в виде внутрикомплексных соединений с ТТА в присутствии ГВ.

### 3.4 Исследование степени извлечения Pu(IV) в виде комплексов с ТТА в присутствии гуминовых веществ.

Согласно литературным данным [42] оптимальной средой для экстракции Pu(IV) с ТТА являются азотнокислые растворы с рН ~1. Наши же эксперименты выполнялись при рН 8 в присутствии гуминовых веществ. В этих условиях возможен как гидролиз ионов плутония, так и их связывание в комплексы с ГВ. Оба эти процесса могут препятствовать экстракции Pu(IV). Для оценки влияния гидролиза и комплексообразования Pu(IV) на полноту его экстракционного извлечения были проведены три серии экспериментов. В первой из них к раствору Pu(IV) добавляли ГВ, устанавливали рН ~ 1 и проводили экстракцию раствором ТТА. Во второй сначала устанавливали рН раствора Pu(IV) равным 8 (при помощи Трис-буфера), добавляли ГВ, затем устанавливали рН ~ 1 и также проводили экстракцию. Наконец, в третьей серии экстрагировали Pu(IV) непосредственно из раствора с рН 8. Полученные результаты приведены в таблице.

Таблица. 12. Степень извлечения Pu(IV) в присутствии препаратов ГВ при различных рН.

Препарат	Степень извлечения Pu(IV), %		
	рН 1	рН 8 → рН 1	рН 8
СНА-Р	50±15	60±5	0
СНА-PR	40±15	20±5	0
СНА-POR	50±15	40±5	0
без ГВ	90±5	0	0



На основании полученных степеней извлечения можно сделать следующие выводы:

- 1) введение четырехвалентного плутония в водный раствор при рН 8 в отсутствие ГВ приводит к его быстрому и полному гидролизу и тем самым исключает образование комплексов с ТГА. Процесс гидролиза сопровождается необратимыми полимеризационными процессами, что предотвращает растворение гидролизованного плутония после подкисления.
- 2) в растворах, содержащих ГВ, происходит образование комплексов с ионами четырехвалентного плутония, препятствующее их гидролизу. При подкислении комплекс с ГВ разрушается и высвободившийся Pu(IV) связывается в комплекс с теноилтрифторацетоном.

Неполнота экстракции может объясняться тем, что процесс гидролиза и образования комплексов с ГВ конкурируют между собой, в результате чего часть плутония гидролизуется, а часть образует комплексы с ГВ. Для разных препаратов ГВ были получены разные степени извлечения, что является свидетельством их различной способности к комплексообразованию, обусловленной спецификой их строения.

Опыты, проведенные без подкисления, показали, что гидролиз полностью препятствует извлечению Pu(IV) в виде комплексов с теноилтрифторацетоном как в присутствии, так и в отсутствие ГВ.

Эксперименты, проведенные при рН 1 в присутствии ГВ, были осложнены осаждением ГВ и сорбцией на них Pu(IV), приводящей к тому, что после отделения осадка ГВ водная фаза содержала только 30-40 % от введенной активности. Это значительно снизило точность определения степени извлечения, так как после экстракции активность водной фазы была очень низкой (30-40 имп/мин). Наиболее значимый результат в данном эксперименте был получен для пробы, не содержащей ГВ. Было показано, что из кислых растворов, не содержащих ГВ, Pu(IV) в виде внутрикомплексных соединений с теноилтрифторацетоном извлекается практически полностью. Степень извлечения составляет ~ 90 %.

Таким образом, набор проведенных экспериментов показал, что для интерпретации кинетических кривых восстановления Pu(V) в присутствии гуминовых препаратов (Рис. 16) нужно принимать во внимание не только окислительно-восстановительные, но и комплексообразующие свойства ГВ, которые определяют эффективность экстракции четырехвалентного плутония в толуольный раствор ТГА. Наличие экспериментальных данных по влиянию

различных препаратов ГВ на степень извлечения Pu(IV) (Табл. 11) позволило нам перейти к оценке вклада собственно окислительно-восстановительных свойств ГВ в ход кинетических кривых восстановления Pu(V). Описанию соответствующего расчетного эксперимента посвящен следующий раздел.

### 3.5 Оценка восстановительной способности различных препаратов ГВ по отношению к Pu(V).

Для оценки восстановительной способности гуминовых препаратов по отношению к Pu(V) был проведен расчетный эксперимент с учетом различия комплексообразующих свойств исследуемых препаратов по отношению к Pu(IV).

Для проведения расчетов использовали следующие параметры:

$C_0$  – общая активность водной фазы (известная величина);

$C_{кон}$  – экспериментально измеряемая активность водной фазы через промежуток времени  $t$  (по методу экстракционного разделения валентных форм плутония с помощью ТТА);

$k$  – степень извлечения Pu(IV) в органическую фазу, содержащую ТТА (экспериментально определяемая величина).

$C_{IV}$  – содержание Pu(IV), оставшегося в водной фазе в результате неполноты экстракции ТТА из-за конкуренции процессов гидролиза комплексообразования ГВ (искомая величина);

$C_V$  – содержание остаточного невосстановленного Pu(V), находящегося в водной фазе (искомая величина).

Содержание искомых форм плутония –  $C_V$  и  $C_{IV}$  – выражали через известные величины с помощью приведенной ниже последовательности математических выражений. При их составлении принимали, что общее содержание Pu в водной фазе ( $C_0$ ) определяется только двумя валентными формами – Pu(V) и Pu(IV). Измеряемая активность экспериментального раствора через определенный промежуток времени  $t$  ( $C_{кон}$ ) обусловлена как присутствием невосстановленного Pu(V) ( $C_V$ ), так и частично неизвлеченного Pu(IV), активность которого можно выразить как  $(1-k)C_{IV}$ , где  $k$  - коэффициент экстракционного извлечения. При расчетах пренебрегали сорбцией Pu(IV) на осадке ГВ и предполагали, что все убывание активности обусловлено только экстракцией Pu(IV) в водную фазу. Указанные допущения позволили выразить искомые параметры  $C_{IV}$  и  $C_V$  через известные или экспериментально определяемые величины следующим образом:

$$\begin{cases} C_0 = C_V + C_{IV} \\ C_{кон} = C_V + (1 - k)C_{IV} \end{cases}
\downarrow
\begin{cases} C_V = C_0 - C_{IV} \\ C_{кон} = C_0 - C_{IV} + (1 - k)C_{IV} \end{cases}
\downarrow
\begin{cases} C_V = C_0 - C_{IV} \\ C_{кон} = C_0 + kC_{IV} \end{cases}
\downarrow
\begin{cases} C_V = C_0 - \frac{C_0 - C_{кон}}{k} \\ C_{IV} = \frac{C_0 - C_{кон}}{k} \end{cases}$$

Так как при проведении кинетических экспериментов для разделения Pu(V) и Pu(IV) после восстановления использовали экстракционную схему с подкислением до pH 1, то для вычисления соотношений в водной фазе использовали экспериментально найденные величины экстракционного извлечения Pu(IV), полученные для этой же схемы. Эти величины приведены в Табл. 11 и составляют  $60 \pm 5\%$  (CHA-P),  $20 \pm 5\%$  (CHA-PR) и  $40 \pm 5\%$  (CHA-POR). Значение  $C_0$  во всех экспериментах принимали равным единице, так как все значения нормировали на исходную общую концентрацию Pu в экспериментальном растворе.

Значения  $C_{кон}$  через первый промежуток времени (первые точки на экспериментальных кинетических кривых) для использованных в работе препаратов ГВ составили: 0.35 для CHA-P, 0.62 для CHA-POR, 0.75 для CHA-PR. Подставляя соответствующие средние значения для степени извлечения Pu(IV) в присутствии различных препаратов в конечные уравнения получаем:

**CHA-P:**  $C_{IV} = (1 - 0.35) / 0.60 = 1.08$

**CHA-POR:**  $C_{IV} = (1 - 0.62) / 0.40 = 1.2$

**CHA-PR:**  $C_{IV} = (1 - 0.75) / 0.20 = 1.25$

Согласно принятым допущениям,  $C_{IV}$  не может быть больше 1, так как сумма  $C_{IV}$  и  $C_V$  должна быть равна единице, а концентрация  $C_V$  не может быть меньше нуля. Однако в данном случае с учетом того, что нами были выбраны средние значения, примем величину  $C_{IV}$  для всех этих препаратов, равной единице. Это значит, что к моменту первого отбора проб восстановление в системе уже проходит

полностью и вся активность водной фазы - это активность непроэкстрагированного (связанного в комплексные соединения с ГВ)  $\text{Pu(IV)}$ .

Это лишает нас возможности сравнить эффективность препаратов между собой, однако позволяет сделать вывод, что все использованные препараты являются достаточно сильными восстановителями  $\text{Pu(V)}$  и быстро приводят к его полному восстановлению. Объяснить столь быстрое восстановление по сравнению с результатами Чоппина [39] можно высокой концентрацией гуминовых веществ, а также тем, что их растворы все время находились на свету и, может быть, содержали высокие концентрации надперекисных соединений.

Установленный факт, что активность водной фазы в присутствии ГВ определяется содержанием закомплексованного  $\text{Pu(IV)}$ , позволяет сделать вывод о том, что исследованные гидроксированные производные ГК леонардита обладают более высоким сродством к  $\text{Pu(IV)}$ , чем немодифицированный препарат ГК.

Полученные результаты свидетельствует о перспективности химической модификации как способа получения препаратов гуминовых веществ с заданными свойствами.

## Выводы

1. Впервые исследовано взаимодействие гуминовых кислот леонардита и их гидроксильированных производных с ионами плутония в степенях окисления +4 и +5.
2. Показано, что внесение ГК леонардита и их гидроксильированных производных в растворы Pu(V) приводит к быстрому восстановлению Pu(V). Все исследованные препараты приводили к 100%-ному восстановлению Pu(V).
3. Установлено, что присутствие гуминовых препаратов существенно влияет на экстракционное извлечение Pu(IV) в толуольные растворы теноилтрифторацетона. Соответствующие степени извлечения составляют: для немодифицированного препарата СНА-Р  $60 \pm 5$ , для восстановленного СНА-РР  $20 \pm 5$ , для окисленного и восстановленного СНА-РОР  $40 \pm 5$ .
4. Использование гуминовых веществ может быть перспективным для создания реакционных материалов, обладающих восстановительными и связывающими свойствами по отношению к актинидам.

# Список литературы

---

- [1] Renner, R. // Pump-and-treat enters the supercomputer age. Environ. Sci. Technol. News 1997, 31: 30A-31A.
- [2] Vidic / Permeable Reactive Barriers: Case Study Review, Groundwater Remediation Technologies Analysis Center, 2001, Concurrent Technologies Corporation, Pittsburgh, PA, pp 49.
- [3] Scherer, M.; Richter, S.; Valentine, R.; Alvarez, P. // Chemistry and microbiology of permeable reactive barriers for in situ groundwater clean up. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2000, 30:363-411.
- [4] Лурье Ю.Ю. / Справочник по аналитической химии, М., Химия, 1979.
- [5] Орлов Д.С, Садовникова Л.К., Саврова А.Л. // Докл. РАН, сер."Геохимия", 1995, 345(4), С. 1-3.
- [6] Thurman E.M. // Organic geochemistry of natural waters. Martinus Nijhof / Dr. W. Junk Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1985, 451P.
- [7] Stevenson F.J. // Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions. John Wiley&Sons, New York, 1982, 443P.
- [8] Орлов Д.С. / Химия почв. М., Изд-во МГУ, 1992, 259С.
- [9] Орлов Д. С. // В сб.: Гуминовые вещества в биосфере. М., Наука, 1993, С. 16-27.
- [10] Kleinhempel D. // Albrecht-Thaer-Archiv., 1970, 14(1), P.3-14.
- [11] Martin J.P. and Waksman S.A. // Soil Sci., 1941, 52, P.381-394.
- [12] Chaney K. and Swift R.S. // J. Soil Sci., 1984, 35, P.223-230.
- [13] Tate R.L. // Adv. Microbial. Ecol., 1980, 4, P. 169-201.
- [14] Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Сироткина И.С. и др. // Гидрохим. материалы, 1973, 59, С.143-151.
- [15] Варшал Г.М., Кощеева И.Я., Сироткина И.С. и др. // Геохимия, 1979, 4, С.598-607.
- [16] Линник П.Н. и Набиванец Б.И. / Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л., Гидрометеиздат, 1986, 268 С.
- [17] Варшал Г.М. и Буачидзе Н.С. // Ж. Аналит. Химии, 1983, 38(12), С.2155-2167.
- [18] Landrum P.F, Sheila R.N, Eadie B.J, Herche L.R. // Environ. Toxicol. Chem., 1987, 6, P.I 1-20.
- [19] Black M.C. and McCarthy J.F. // Environ. Toxicol. Chem., 1988, 7, P.593-600.
- [20] Bollag, J.-M. and K. Mayers // Sci. Total Environ., 1992, 117/118, P.357-366.
- [21] Химическая энциклопедия / М., Советская энциклопедия, 1988, т.1, стр. 131-133.

- 
- [22] Hanson W.C. *Transuranic Elements in the Environment*. // U.S.Department of Energy, Springfield, VA, 1980, 728-735
- [23] Choppin, G.R. / *Chemical Separation Technologies and Related Methods of Nuclear Waste Management*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. 1999 247-260.
- [24] Павлоцкая Ф.И., Горяченкова Т.А., Мясоедов Б.Ф. // *Формы нахождения техногенного плутония в аэрозолях, горячих частицах и почве*. Радиохимия, 1997, т.39, №5.
- [25] Баженов В.А., Булдаков Л.А. / *Вредные химические вещества. Радиоактивные вещества.*; Л.; Химия, 1990
- [26] Vitorge P. // *Chimie des actinides. Techniques de l'ingénieur*, 3520(1999).
- [27] Choppin G.R., Wong P.J. // *Current status of radioactive waste disposal*. Journal of Radioanal. and Nuclear Chemistry, 1996, 203, 2, 575-590
- [28] Liese Ch., Kim J.I. / *Chemischen Verhalten von Plutonium in natürlichen aquatischen Systemen: Hydrolyse, Carbonatkomplexierung und Redoxreaktionen*. Institut für Radiochemie der Technischen Universität München. 1986.
- [29] Милукова М.С., Гусев Н.И., Сентюрин И.Г., Скляренко И.С. / *Аналитическая химия элементов. Плутоний*. М., Наука, 1965.
- [30] Латимер В. М. / *Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах*. М., ИЛ, 1954.
- [31] Vitorge P., Capdevila H., Maillard S., Faure M.-H., Vercoeur T. // *Thermodynamic Stabilities of MO<sub>2+x</sub>(s) (M = U, Np, Pu and Am), Pourbaix diagrams*. J. Nuclear Sc. Techno, 2002, 3. p.713-716.
- [32] Хэнсон У.С. / *Трансурановые элементы в окружающей среде*. М.: Энергоиздат, 1985.
- [33] Myasoedov, B.F., Novikov A.P. // *J. Radioanalyt. Nucl. Chem.* 1998, 229, (1-2), 33-38.
- [34] Новиков А.П., Павлоцкая Ф.И., Горяченкова Т.А. // *Радиохимия*, 1998 453-461.
- [35] Choppin G.R., Stout B.E. // *Plutonium – the element of surprise*. Chemistry in Britain, 1998, 12, 1126-1129.
- [36] Корнилович Б.Ю., Пшинко Г.Н., Ковальчук И.А. // *Влияние фульвокислот на взаимодействие U(VI) с глинистыми компонентами почв*. Радиохимия, 2001, т.43, №5, с.404-407.
- [37] Rao, L.; Choppin, G. R. *Radiochim. Acta* 1995, 69, 87-95.
- [38] Choppin G.R. // *Humics and radionuclide migration*. Radiochimica Acta 44/45, 23-28 (1988)
- [39] Andre C., Choppin G.R. // *Reduction of Pu(V) by humic acid*. Radiochim Acta, 88, 613-616 (2000).
- [40] Сиборг Г.Т., Кац Д.Ф. / *Химия актинидных элементов*. М., Атомиздат, 1960.

- 
- [41] Morse J.W., Choppin G.R. // The Chemistry of Transuranic Elements in Natural Waters. *Reviews in Aquatic Sciences*, 1991, 4(1), 1-22
- [42] Morgenstern A., Choppin G.R. // Kinetics of the oxidation of Pu(IV) by manganese dioxide. *Radiochim. Acta*, 2002, 90, 69-74
- [43] Шилов В.П. // Исследование диспропорционирования Pu(V) в щелочных средах, *Радиохимия*, 1997, т.39, вып.4.
- [44] Сапожников Ю.А., Калмыков С.Н., Алиев Р.А. / Методическое руководство к курсу «Основы радиохимии и радиозологии», *Жидкостно-сцинтилляционная спектрометрия*, М.,2003



---

## **Выражение признательности**

Автор выражает огромную благодарность руководителю работы Перминовой Ирине Васильевне, рецензенту Гармашу Андрею Викторовичу, а также Денису Михайловичу Жилину, Куликовой Наталье Александровне, Кудрявцеву Алексею Валерьевичу, Юдову Матвею Юрьевичу, Коваленко Антону Николаевичу, Сапожникову Юрию Александровичу и его рабочей группе, в особенности Калмыкову Степану Николаевичу.