

На правах рукописи

Щербина Наталья Сергеевна

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ Np(V) и Pu(V) С ПРОИЗВОДНЫМИ
ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ**

Специальности

02.00.14 - радиохимия

03.00.16 - экология

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2009

Работа выполнена в лаборатории радиохимии Института Геохимии и Аналитической Химии им. В.И. Вернадского Российской Академии Наук (ГЕОХИ РАН), в лаборатории дозиметрии и радиоактивности окружающей среды и лаборатории физической органической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Научные руководители: доктор химических наук
Новиков Александр Павлович
доктор химических наук, профессор
Перминова Ирина Васильевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
Кулюхин Сергей Алексеевич
кандидат химических наук, доцент
Гармаш Андрей Викторович

Ведущая организация: Российский Научный Центр «Курчатовский Институт»

Защита состоится « » февраля 2009 года в на заседании диссертационного совета Д501.001.42 при Институте Геохимии и Аналитической Химии им. В.И. Вернадского РАН по адресу: Москва 119991, ул. Косыгина, 19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института Геохимии и Аналитической Химии им. В.И. Вернадского РАН

Автореферат разослан « » февраля 2009 года

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.109.01
доктор химических наук

Кубракова И.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

На настоящий момент в мире накоплено значительное количество облученного ядерного топлива (ОЯТ), включающего примерно 2400 тонн плутония, а так же минорных актинидов и продуктов деления, которые должны быть переработаны или захоронены в соответствии с принятыми нормами безопасности. В России принята мультибарьерная концепция хранения твердых радиоактивных отходов (РАО) в геологических формациях. Низко-активные РАО направляют на глубинную закачку в подземные пласты-коллекторы. Эта концепция требует создания инженерных барьеров для предотвращения поступления РАО в окружающую среду. Максимальной подвижностью в условиях водоносных горизонтов обладают актиниды, находящиеся в высших степенях окисления: Pu(V), Np(V) и U(VI), мигрирующие в форме диоксокатионов или их карбонатных комплексов. Следовательно, поиск новых материалов, способных эффективно переводить подвижные формы актинидов в иммобилизованное состояние, является актуальной задачей радиохимии и химии окружающей среды.

В данной работе впервые предложено использовать для создания таких геохимических барьеров производные гуминовых кислот (ГК). ГК – это природные полиэлектролиты, которые благодаря наличию карбоксильных и гидроксильных групп являются хорошими комплексонами и способны связывать ионы металлов в прочные гуматные комплексы. Известно, что природные ГК образуют комплексы с UO_2^{2+} , PuO_2^+ и NpO_2^+ . Из-за присутствия хиноидных фрагментов в структуре макромолекул ГК, они способны восстанавливать ионы актинидов до форм An(III, IV), с которыми образуют еще более прочные комплексы. Так, многократно было показано, что природные ГК способны восстанавливать Pu(V) и Pu(VI) до относительно малоподвижной формы Pu(IV). Однако восстановление нептуния и урана возможно лишь в присутствии третьего компонента – донора электронов.

Указанные взаимодействия могут либо увеличивать подвижность актинидов - в случае растворенных ГК, либо приводить к его замедлению - в случае ГК, иммобилизованных на минеральных поверхностях. Следовательно, контролируя дисперсное состояние ГК, можно эффективно влиять на подвижность актинидов в подземных горизонтах. Такой контроль возможен при наличии гуминовых производных с заданными свойствами, которые получают путем направленной модификации природных ГК. Так, для увеличения восстановительной емкости можно ввести дополнительные гидрохинонные фрагменты, а для иммобилизации на минеральных поверхностях - алкоксисилильные фрагменты. Синтез указанных производных является пионерским направлением в химии гуминовых веществ, разрабатываемым на Химическом факультете МГУ группой Перминовой И.В. Ранее было показано, что полученные гуминовые вещества (ГВ) обладают более высокой редокс-емкостью и поверхностной активностью по отношению к минеральным поверхностям. Однако систематических исследований окислительно-восстановительных и сорбционных взаимодействий указанных производных с

актинидами для оценки возможности их применения в технологиях очистки грунтовых вод не проводилось.

Целью работы являлось исследование взаимодействия актинидов в высших степенях окисления (Pu(V) и Np(V)) с редокс- и поверхностно-активными гуминовыми производными и оценка возможности применения гуминовых производных для очистки загрязненных подземных вод путем стабилизации актинидов в малоподвижных формах.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Изучить окислительно-восстановительные взаимодействия и комплексообразование Np(V) и Pu(V) с растворенными гуминовыми веществами на примере ГК угля и ее хинон-обогащенными производными в различных по составу водных растворах;
2. Изучить механизм окислительно-восстановительного взаимодействия актинидов с ГВ на примере 9,10-антрагидрохинон-2,6-дисульфоновой кислоты - структурного аналога редокс-активных центров ГВ;
3. Изучить сорбцию Np(V) и Pu(V) на иммобилизованных гуминовых производных в статических и динамических условиях;
4. Исследовать влияние растворенных ГВ на взаимодействие актинидов с иммобилизованными ГВ в статических условиях;
5. Оценить возможность применения гуминовых производных для стабилизации Np и Pu в малоподвижных формах в подземных горизонтах.

Научная новизна

Впервые показано восстановление Np(V) хинон-обогащенными производными ГК, скорость которого возрастала по мере увеличения восстановительной емкости гуминовых производных.

На основании модельных экспериментов с 9,10-антрагидрохинон-2,6-дисульфоновой кислотой - структурным аналогом редокс-активных центров гуминовых веществ, продемонстрирована определяющая роль комплексообразования для восстановления редокс-чувствительных актинидов ГВ.

На основании исследования конкурентного взаимодействия Pu(V) с растворенными и иммобилизованными ГВ впервые экспериментально подтвержден необратимый характер сорбции Pu(V) на иммобилизованных ГВ. Установленные закономерности взаимодействия Pu(V) с иммобилизованными ГВ соблюдались как в статических, так и в динамических условиях.

Предложена новая концепция стабилизации актинидов в малоподвижных формах с использованием гуминовых производных, предусматривающая закачку растворов гуминовых производных через систему скважин в глубинные водоносные горизонты.

Практическая значимость

Полученные данные по окислению-восстановлению, комплексообразованию и сорбции Np(V) и Pu(V) гуминовыми производными (хинон-обогащенными, алкоксисилильными и иммобилизованными на силикагеле) могут быть использованы для прогнозирования миграции этих

актинидов в условиях окружающей среды на территориях предприятий ЯТЦ (в частности, ФГУП ПО «Маяк», ФГУП «Сибирский Химический Комбинат», ФГУП «Научно-Исследовательский Институт Атомных Реакторов»).

Полученные результаты по сорбции $Np(V)$ и $Pu(V)$ на иммобилизованных ГВ позволили предложить оригинальную концепцию стабилизации актинидов в окружающей среде в менее подвижных формах путем перевода их в четырехвалентное состояние и связывания с гуминовыми производными. Реализация данной концепции на практике включает иммобилизацию подвижных форм актинидов на грунтах водоносных горизонтов путем закачивания в скважины растворов редокс- и поверхностно-активных гуминовых производных, способных восстанавливать и связывать актиниды. Предлагаемый подход представляет собой альтернативу проницаемым реакционным барьерам (ПРБ), установка которых требует проведения дорогостоящих вскрышных работ с выемкой загрязненного грунта. Особенно затратной является установка ПРБ в условиях глубинных подземных горизонтов с низкими содержаниями радионуклидов. В то же время наличие растворимых гуминовых производных, способных восстанавливать актиниды и образовывать адгезионные пленки на минеральной поверхности частиц грунта, позволяет установить реакционный барьер *in situ* путем закачки производных в водоносный горизонт через систему скважин, то есть без выемки грунта. Это позволит существенно удешевить мероприятия по очистке подземных вод глубинного горизонта с низкими уровнями загрязнения.

Апробация работы

Результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на следующих международных и российских научных конференциях:

1. Международная конференция «Natural Waters and Water Technology», октябрь, 2002, Спа, Бельгия.
2. Sixth International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe and the Commonwealth of Independent States, сентябрь 2003, Прага, Чехия.
3. The 10th International Conference on Chemistry and Migration Behaviour of Actinide and Fission Products in the Geosphere. сентябрь 2005, Авиньон, Франция.
4. The 15th Radiochemical Conference, апрель, 2006, Марьянски Лазны, Чехия.
5. Международная конференция «Plutonium Futures – The Science 2006» июль 2006, Асиломар, Калифорния, США.
6. Пятая российская конференция по радиохимии “Радиохимия-2006”, октябрь 2006, Дубна, Россия.
7. The 4th Summer School on Actinide Science and Applications at the Institute of Transuranium Elements, Исследовательский центр Карлсруэ (FZK), июнь 2007, Карлсруэ, Германия.
8. XVIII Менделеевский Съезд по Общей и Прикладной Химии, сентябрь 2007, Москва, Россия.
9. The 11th International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere (MIGRATION'07), август 2007, Мюнхен, Германия.

10. Международная конференция «Plutonium Futures – The Science 2008» июль 2008, Дижон, Франция.
11. Seventh International Conference on Nuclear and Radiochemistry (NRC-7) октябрь 2008, Будапешт, Венгрия.
12. 14-ая Конференция Международного Гуминового Общества (IHSS), Сентябрь, 2008, Москва – Санкт-Петербург, Россия.

По материалам диссертации опубликовано 21 статей в российских и зарубежных научных журналах и сборниках, в том числе 7 – в изданиях, рекомендуемых ВАК.

Результаты работы были представлены на семинарах кафедры радиохимии и органической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (сентябрь 2006 и март 2007) и семинарах Института геохимии и аналитической химии им В.И. Вернадского РАН (март 2007 и март 2008).

Автор принимал участие в 4-й летней школе «Summer School on Actinide Science and Application», организованной Институтом трансурановых элементов (Карлсруэ, Германия, 2007).

Автор награжден рядом дипломов и стипендий: диплом II степени «Sixth International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe and the Commonwealth of Independent States» (Прага, 2003); дипломами I и II степени на Конференциях «Ломоносов-2002», «Ломоносов-2003», «Ломоносов-2005» и «Ломоносов-2007», стипендией Немецкого Бюро Академических Обменов (DAAD, 2007-2008) и 14-й Международной конференции Международного Гуминового Общества «International Humic Substances Society» (Москва, 2008). Работа выполнена при финансовой поддержке Программы сотрудничества Министерства Энергетики США и Российской Академии Наук (грант RUC2-20006 MO-04), грантов НАТО-CLG (980508 и 983197), грантов Российского Фонда Фундаментальных Исследований (08-03-90033-Бел_а и 07-03-92280), и гранта Научной Школы «Актинидные элементы: свойства и поведение в техногенных и природных процессах» НШ-437.2008.3.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Характеристика объектов исследования

Изотопы Pu и Np

В экспериментах использовали смесь изотопов ^{238}Pu , ^{239}Pu и ^{242}Pu . Массовое содержание изотопов в смеси составляло 1,15, 12,6 и 86,5%, соответственно. ^{237}Np получен из НИИАР (г. Димитровград) в виде азотнокислого раствора Np(V) с концентрацией $5,3 \cdot 10^{-3}$ М.

Приготовление Pu(V) и Np(V)

Pu(V) получали из Pu(IV) путем окисления до Pu(VI) и последующего восстановления до Pu(V) пероксидом водорода. Полноту окисления контролировали спектрофотометрически по полосе поглощения Pu(VI) при 830 нм. Выделение Pu(V) из смеси с Pu(IV) и Pu(VI) проводили методом жидкостной экстракции (ЖЭ). Во всех экспериментах использовали только свежеприготовленные растворы Pu(V) с общей концентрацией $\sim 10^{-8}$ М.

Степень окисления $Np(V)$ контролировали спектрофотометрически по полосе поглощения 980 нм. В экспериментах использовали разбавленные растворы $Np(V)$ с концентрацией $\sim 10^{-5}$ М.

Хинон-обогащенные производные ГК

В качестве исходного препарата природных гуминовых кислот использовали ГК угля (леонардит), выделенные из коммерческого продукта - гумата калия (Powhumus, Humintech Ltd). Методами фенол-формальдегидной поликонденсации и окислительной полимеризации были синтезированы производные ГК, обогащенные гидрохиноном, метилгидрохиноном, 2,3-диметилгидрохиноном, пирокатехином и бензохиноном (синтезированы Коваленко А.Н. и Болковой А.Н., лаборатория ФОХ Химического факультета МГУ). Основные характеристики полученных производных представлены в табл.1.

Таблица 1. Описание и характеристика хинон-обогащенных производных

Препарат	Описание	-COOH [*] , ммоль/г	-ArOH ^{**} , ммоль/г	ОВ-емкость ^{***} ммоль/г	M _w , кДа
СНР	ГК угля (леонардит)	4,2±0,2	1,1	0,6±0,1	9,3
Гидрохинон (HQ) - производные ГК					
СНР-HQ100	HQ:СНР = 100:1000	4,3±0,3	4,0	1,2±0,2	16,5
СНР-HQ250	HQ:СНР = 250:1000	3,6±0,1	4,4	2,9±0,1	14,0
СНР-HQ500	HQ:СНР = 500:1000	3,1±0,2	4,3	4,0±0,1	13,7
СНР-HQ	HQ:СНР = 550:1000	3,45±0,2	3,06	1,32±0,1	7,7
СНР-HQMe	HQMe:СНР = 600:1000	3,45±0,20	2,62	1,55±0,1	6,2
СНР-HQdiMe	HQdiMe:СНР = 700:1000	2,28±0,10	2,96	0,75±0,1	6,7
Пирокатехин (СТ) – производные ГК					
СНР-СТ100	СТ:СНР= 100:1000	4,0±0,10	3,5	2,20±0,1	18,1
СНР-СТ250	СТ:СНР= 250:1000	3,7±0,10	4,7	3,00±0,10	19,2
СНР-СТ500	СТ:СНР= 500:1000	3,6±0,8	4,6	2,90±0,4	21,1
n-Бензохинон (BQ) – производные ГК					
СНР-BQ250	BQ:СНР= 250:1000	5,4±0,10	3,1	1,10±0,1	20,6
СНР-BQ500	BQ:СНР= 500:1000	3,9±0,1	4,1	2,00±0,1	18,4

* Карбоксильную кислотность определяли Са-ацетатным методом

** Фенольную кислотность (-ArOH) определяли как разность общей кислотности и содержания сильно-кислых карбоксильных групп;

*** Окислительно-восстановительную емкость определяли как количество эквивалентов Fe(III), восстанавливаемое 1 г препарата ГК.

Методами капиллярного электрофореза и гель-хроматографии было установлено, что препараты являются сополимерами ГК леонардита и гидрохинонов, а не механической смесью ГК и хиноидных олигомеров.

Внутри каждой группы производных наблюдается зависимость содержания кислотных групп от степени их модификации. Как и ожидалось, фенольная кислотность хинон-обогащенных производных существенно выше, чем у исходных ГК, тогда как карбоксильная кислотность незначительно уменьшается с увеличением количества введенного в реакцию мономера. Это связано с тем, что доля ГК в производных, а, следовательно, и содержание в них карбоксильных групп, уменьшается.

Восстановительная емкость всех хинон-обогащенных производных ГК значительно выше, чем для исходного препарата, однако прямая зависимость восстановительной емкости от количества введенного в реакцию мономера наблюдается только в случае гидрохинона. Максимальное увеличение восстановительной емкости (почти в семь раз) отмечается для препарата СНР-НQ500, минимальное – для сополимера с 2,3-диметил-гидрохиноном.

Повышенная восстановительная емкость производных позволила предположить, что они будут способны восстанавливать не только $Pu(V)$, но и $Np(V)$, который не восстанавливается природными ГК.

Производные ГВ, иммобилизованные на неподвижной минеральной фазе (силикагеле)

Для получения ГК, способных необратимо иммобилизоваться на минеральной фазе из водного раствора, был получен ряд алкоксисилильных производных. Для этого карбоксильные группы ГК модифицировали 3-аминопропил-триметоксисиланом (APTS) в среде безводного диметилформаида. Полученные производные растворяли в фосфатном буфере (рН 6.8) до создания концентрации (5 г/л), к 20 мл раствора добавляли 100 мг SiO_2 и встряхивали в течение 48 часов. Синтез выполнен Карпюком Л.А. (лаборатория ФОХ Химического факультета МГУ). Описание и характеристика алкоксисилильных производных и силикагеля, модифицированного производными ГК, представлены в табл.2.

Таблица 2. Характеристика алкоксисилильных производных ГК и модифицированного ими силикагеля

Препарат	Описание	Содержание $COOH$, ммоль/г	M_w , кДа	$m(ГВ)$, мг/1 г
<i>Исходные ГК</i>				
СНР	ГК угля (леонардит)	$3,8 \pm 0,1$	12,2	-
<i>Алкоксисилильные производные ГК</i>				
СНР-APTS-20	20% $COOH$ -групп связано с APTS*	$1,09 \pm 0,10$	8,6	-
СНР-APTS-50	50% $COOH$ связано с APTS	$0,63 \pm 0,10$	11,6	-
СНР-APTS-100	100% $COOH$ связано с APTS	$0,40 \pm 0,10$	12,7	-
<i>Алкоксисилильные производные ГК, иммобилизованные на силикагеле</i>				
СНР-APTS-20heat- SiO_2 *	СНР-APTS-20 + SiO_2	$0,23 \pm 0,10$	-	212
СНР-APTS-50- SiO_2	СНР-APTS-50 + SiO_2	$0,10 \pm 0,01$	-	155
СНР-APTS-100- SiO_2	СНР-APTS-100 + SiO_2	$0,09 \pm 0,01$	-	210

* Препарат был прокален при $120^\circ C$ в течение 3 часов, что позволяет удалить остаточные количества растворителя и увеличивает сорбцию алкоксисилильного производного на силикагеле.

Как видно из таблицы, при увеличении степени модификации (при увеличении доли APTS в гуминовых производных) уменьшается содержание карбоксильных групп в алкоксисилильных производных ГК. Такая же тенденция наблюдается для иммобилизованных производных.

Методики определения Pu(V) и Np(V)

Жидкостная экстракция

Определение Pu(V) и Np(V) в диапазоне концентраций $<10^{-8}$ и $<10^{-5}$ М, соответственно, проводили методом жидкостной экстракции (ЖЭ) растворами (бис-этилгексил)-фосфорной кислоты (Д₂ЭГФК) и 1-(2-Теноил)-3,3,3-трифторацетона (ТТА) из кислых сред. Данную методику применяли в связи с тем, что на первой стадии ЖЭ обязательным условием является полное извлечение радионуклида из гуматного комплекса. Это возможно при подкислении раствора до pH<1, в результате чего происходит разрушение гуматных комплексов радионуклида. Воспроизводимость метода ЖЭ при определении Pu(V) и Np(V) представлены в табл. 3. При увеличении концентрации ГК в растворе растет стандартное отклонение метода (S) и абсолютная погрешность определения, что, вероятно, вызвано неполным извлечением радионуклида из гуматного комплекса. Таким образом, метод ЖЭ применим к системам, в которых концентрация ГК не превышает 25 мг/л. Для более концентрированных растворов ГК необходимо использование метода – спектрофотометрии в ближней ИК-области.

Таблица 3. Воспроизводимость метода ЖЭ для определения Pu(V) и Np(V) (n=6, P=0,95)

Конц. ГВ, мг/л	Введено Pu, смг	Найдено Pu, смг	S	$\frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}}$	Доверительный интервал
0	118	125	15	14	125±14
25	212	176	53	52	176±52

Спектрофотометрия в ближней ИК области

Определение Np(V) в концентрации $>10^{-5}$ М проводили методом спектрофотометрии в ближней ИК области. Спектры Np(V) в присутствии ГВ регистрировали относительно растворов ГВ такой же концентрации и pH. С помощью компьютерной программы Peak Fit Ver. 4.0 сложный спектр Np(V) в присутствии ГВ разделяли на два составляющих пика поглощения свободного нептуноил-иона (NpO_2^+) и связанного в комплекс нептуния ($\text{NpO}_2\text{ГВ}$), как показано на рис. 1.

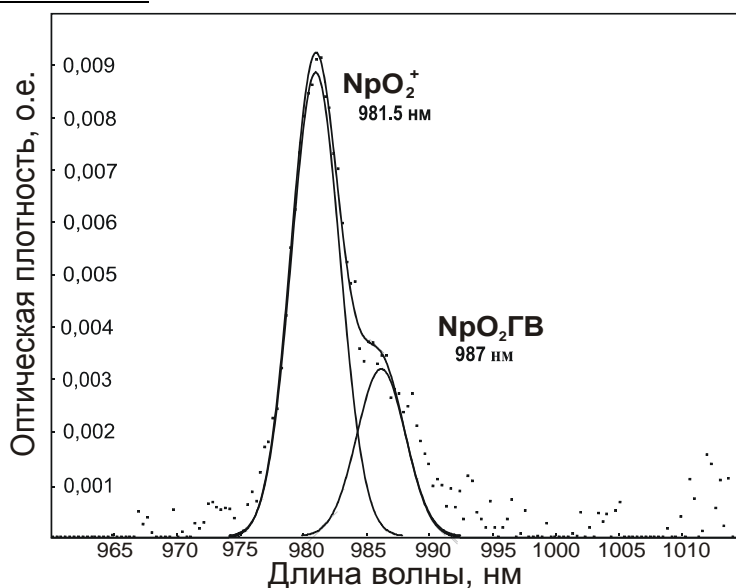


Рис. 1. Разложение спектра поглощения Np(V) в присутствии ГВ; $C(\text{Np}) = 3,8 \cdot 10^{-5}$ М, $C(\text{ГВ})=250$ мг/л, (через 2 ч после контакта с ГВ).

Концентрацию NpO_2^+ и $\text{NpO}_2\text{ГВ}$ определяли по интенсивности пиков поглощения при 981,5 и 987 нм соответственно. В интервале концентраций Np(V) от $1,2 \cdot 10^{-5}$ до $1,4 \cdot 10^{-4}$ М интенсивность поглощения линейно зависела от концентрации нептуния в растворе. Коэффициенты молярного поглощения для NpO_2^+ и $\text{NpO}_2\text{ГВ}$ составили 377,7 и 222,4 л·моль⁻¹см⁻¹ соответственно. Воспроизводимость и правильность метода спектрофотометрии для определения Np(V) представлены в табл. 4, откуда видно, что погрешность определения Np(V) в растворах ГВ с концентрацией до 700 мг/л меняется не значительно. Таким образом, метод спектрофотометрии может быть использован для определения Np(V) в растворе, содержащем ГВ в диапазоне концентраций от 0 до 700 мг/л.

Таблица 4. Воспроизводимость метода спектрофотометрии для определения Np(V) (n=6, P=0,95)

Конц. ГВ, мг/л	Введено Np , мМ	Найдено Np , мМ	S	$\frac{t_\alpha \cdot S}{\sqrt{n}}$	Доверительный интервал, мМ
0	50,3	48,8	2,5	2,5	48,8±2,5
100	50,3	53,7	4,2	4,2	53,7±4,2
250	50,3	55,3	6,8	6,7	55,3±6,7
500	50,3	55,8	7,3	7,2	55,8±7,2
700	50,3	53,0	5,2	5,1	53,0±5,1

Восстановление Np(V) и Pu(V) хинон-обогащенными ГВ

Восстановление Np(V) и Pu(V) природными ГК угля в инертной атмосфере

Как продемонстрировано на рис. 2, немодифицированные ГК угля практически полностью восстанавливают Pu(V) в отсутствие кислорода воздуха за 3-4 часа. В то же время на воздухе для этого требуется около 120 часов. При этом следует отметить, что накопления Pu(III) не происходит. В отличие от плутония, восстановления Np(V) природными ГК угля на воздухе не наблюдается, а в атмосфере аргона восстанавливается не более 30% от его общего содержания при концентрации $5,4 \cdot 10^{-5}$ М (рис. 3).

Полученные закономерности можно объяснить тем, что за окислительно-восстановительные свойства ГВ отвечают гидрохинонные фрагменты. По-видимому, на воздухе происходит их окисление с образованием устойчивых семихинонных радикалов. Причем скорость окисления гидрохинонных фрагментов ГВ кислородом воздуха выше, чем восстановления Pu(V) и Np(V) . Поэтому все дальнейшие эксперименты по изучению восстановления Pu(V) и Np(V) и хинон-обогащенными гуминовыми производными проводили в инертной атмосфере (Ar или N_2).

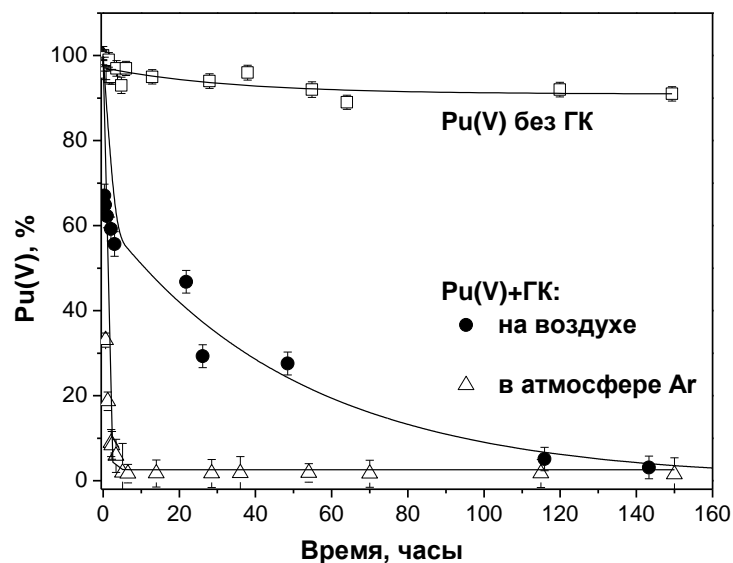


Рис. 2. Кинетика восстановления Pu(V) ГК угля (СНР) на воздухе и в атмосфере аргона; $C_{\text{общ}}(\text{Pu})=7,17 \cdot 10^{-9}$ М, $C_{\text{общ}}(\text{СНР}) = 10$ мг/л, pH $4,5 \pm 0,2$.

Влияние природы мономера и степени модификации ГВ на кинетику восстановления Np(V)

Кинетические зависимости восстановления Np(V) гуминовыми производными, обогащенными различными хиноидными фрагментами, представлены на рис. 3А. В отсутствие ГВ NpO_2^+ не изменяет своей валентной формы в течение всего времени эксперимента. Восстановление Np(V) исходными ГК происходит на 30%.

Как представлено на рис. 3А, скорость восстановления Np(V) хинон-обогащенными производными изменяется следующим образом: СНР-МеНҚ>СНР-НҚ500>СНР-СТ500≥СНР-ВҚ500>СНР. Полученный ряд показывает, что наименьшая скорость восстановления наблюдается для СНР-ВҚ500, синтезированного по механизму радикальной сополимеризации с *n*-бензохиноном. В то же время максимальная скорость характерна для производных, полученных по механизму фенолформальдегидной конденсации (СНР-МеНҚ и СНР-НҚ500). Это можно объяснить тем, что в процессе радикальной сополимеризации происходит сопряжение ароматических колец вводимых гидрохинонных фрагментов и фенольных групп ГВ, стабилизирующее образующиеся семихинонные радикалы. Это приводит к снижению скорости и полноты восстановления Np(V). В то же время в СНР-НҚ500 (получен методом фенолформальдегидной конденсации) ароматические кольца связаны с гуминовым ядром через метиленовые мостики, что препятствует стабилизации промежуточных радикальных форм и увеличивает восстановительную способность производных. Влияние устойчивости промежуточных семихинонных форм на скорость восстановления Np(V) подтверждается тем фактом, что максимальная скорость восстановления среди производных с замещенными гидрохинонами характерна для производного с метил-гидрохиноном (СНР-МеНҚ), где образованию семихинонных радикалов препятствует наличие метильного заместителя в ароматическом кольце.

Как представлено на рис. 3Б, скорость и полнота восстановления Np(V) гидрохинон-обогащенными гуминовыми производными зависят от степени их модификации: наибольшая скорость достигается при восстановлении препаратом с максимальной долей гидрохинона (СНР-Н_Q500) и снижается с уменьшением содержания гидрохинона в производных. Эти результаты были подтверждены и в экспериментах с концентрациями нептуния $\sim 10^{-6}$ М, где изучение кинетики проводили методом ЖЭ.

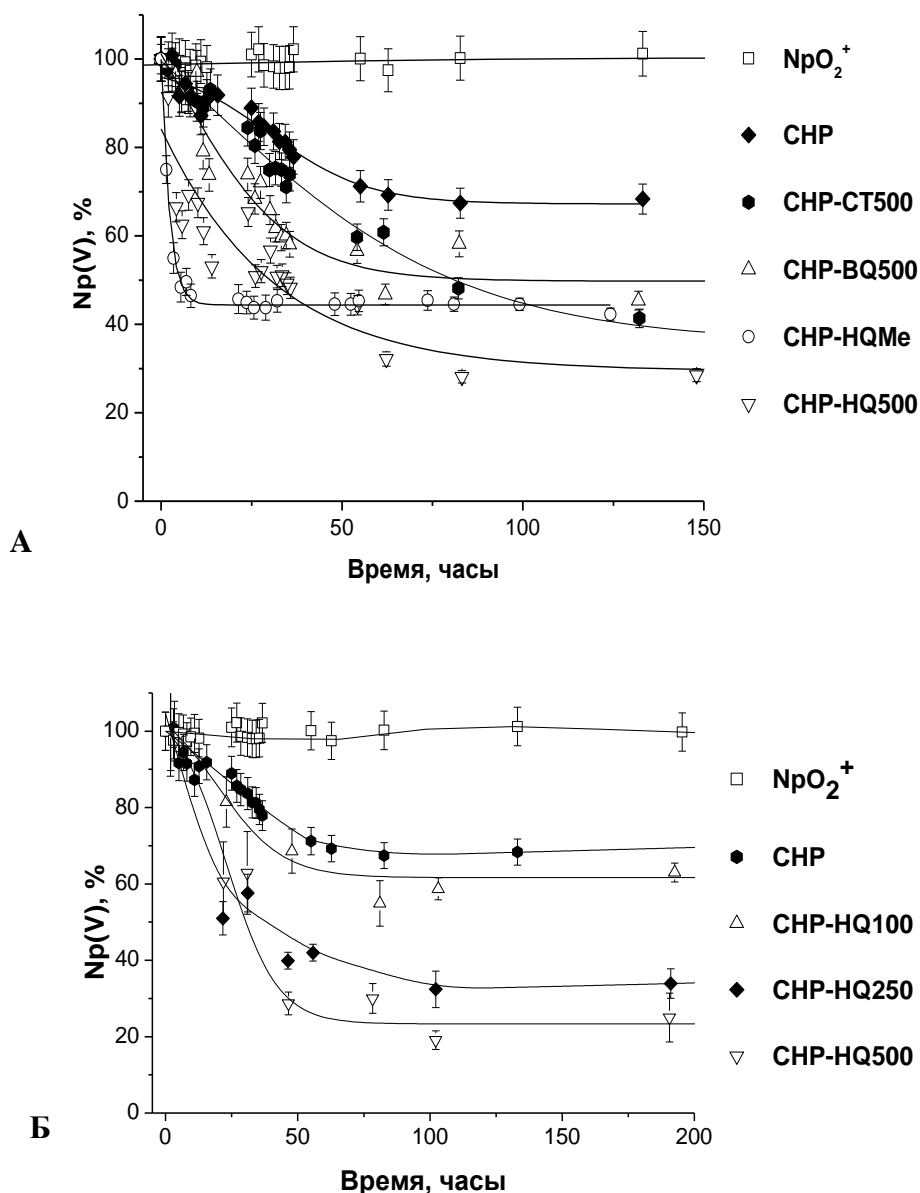


Рис. 3. Кинетика восстановления Np(V) гуминовыми производными, pH 4,5; $C_{\text{общ}}(\text{Np}) = 5,4 \cdot 10^{-5}$ М, $C(\text{ГВ}) = 500$ мг/л, $\text{Np(V)}:\text{ГВ} = 1:40$.
А – ГВ с разными хиноидными фрагментами, **Б** – ГВ с разной степенью модификации.

Таким образом, было установлено увеличение скорости восстановления в ряду $\text{СНР-НQ500} > \text{СНР-СТ500} \geq \text{СНР-ВQ500} > \text{СНР}$ и $\text{СНР-НQ500} > \text{СНР-НQ250} \geq \text{СНР-НQ100} > \text{СНР}$, что соответствует увеличению ОВ-емкости перечисленных препаратов (табл. 1).

Влияние pH раствора на кинетику восстановления $Np(V)$ гуминовыми производными

В связи с тем, что ГК и их производные содержат карбоксильные и фенольные группы, их окислительно-восстановительные свойства могут существенно зависеть от pH. Действительно, как показано на рис. 4, количественное восстановление $Pu(V)$ исходной ГК угля и ее производными при pH 4,5 происходит за 1-2 часа. Однако при pH 7,5 скорость процесса существенно снижается: восстановление немодифицированными ГК протекает в течение 30 часов.

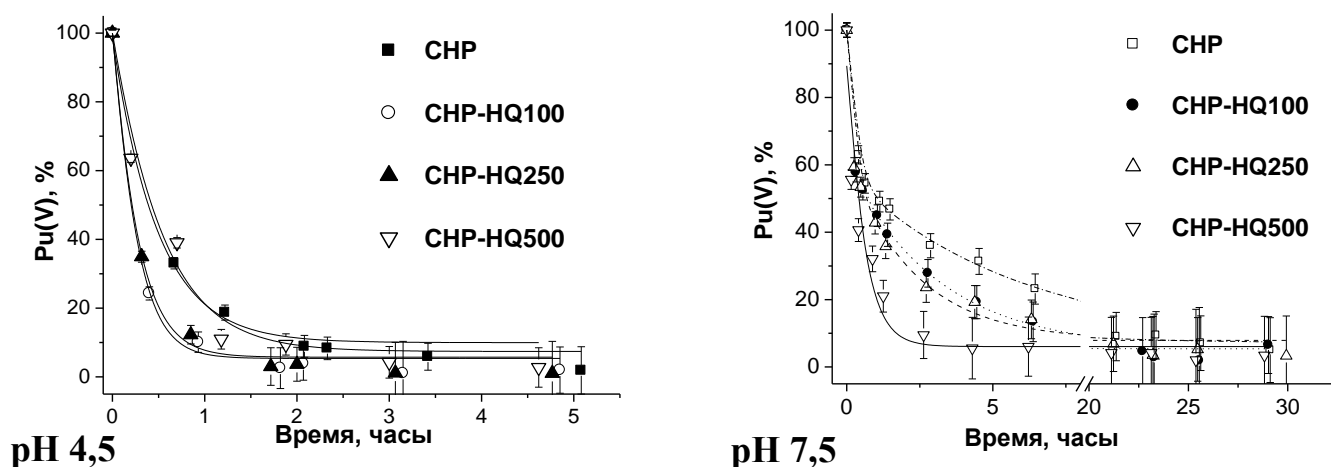


Рис 4. Кинетика восстановления $Pu(V)$ модифицированными ГВ;
 $C_{общ}(Pu) = 2,3 \cdot 10^{-9}$ М, $C_{общ}(ГВ) = 10$ мг/л.

Подобная тенденция наблюдается и в случае восстановления $Np(V)$ модифицированными ГВ. Как показано на рис. 5, увеличение скорости восстановления $Np(V)$

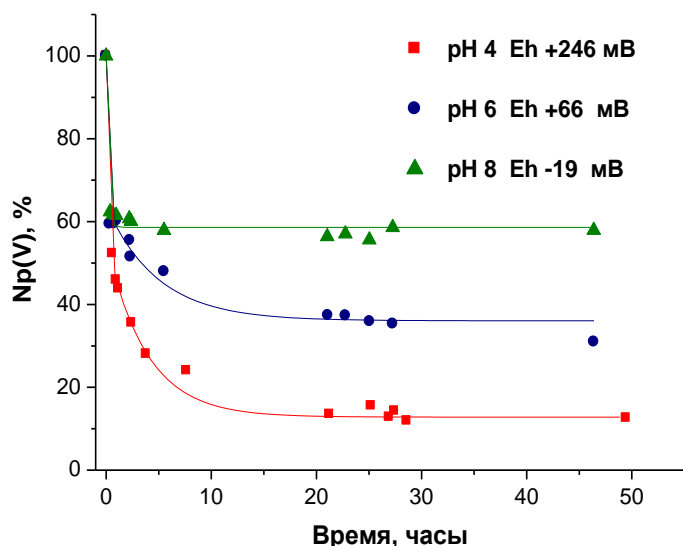
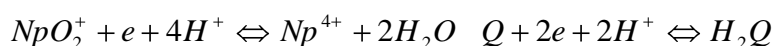


Рис. 5 Кинетика восстановления $Np(V)$ препаратом CHP-HQ250; $C_{общ}(Np) = 8,0 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{общ}(ГВ)=500$ мг/л, 0,1 М NaCl.

и окисления гидрохинонных фрагментов (H_2Q):



гидрохинон-обогащенным препаратом CHP-HQ250, как и в случае $Pu(V)$, происходит при уменьшении pH и, соответственно, - при увеличении окислительно-восстановительного потенциала (Eh) раствора. Объяснить такую зависимость можно, рассматривая уравнение Нернста для процессов, протекающих в исследуемой системе.

В растворе $Np(V)$, содержащем модифицированные ГВ, протекают следующие реакции восстановления $Np(V)$ и

Как следует из приведенных полуреакций, оба процесса зависят от рН. Подставляя выражение константы равновесия реакции восстановления Np(V) гуминовыми производными в уравнение Нернста, получаем следующее уравнение для эффективного значения разности потенциалов в системе Np(V)-гидрохинон-обогащенные ГВ:

$$\Delta E' = \Delta E^0 + 0,0591 \lg \frac{[NpO_2^+][H_2Q]^{1/2}}{[Np^{4+}][H_2Q]^{1/2}} - 0,059 \cdot 3 pH \quad (1)$$

$$\text{где } \Delta E^0 = E_{NpO_2^+/Np^{4+}}^0 - E_{Q/H_2Q}^0 \quad (2)$$

Из полученного уравнения следует, что при уменьшении рН термодинамически выгодно восстановление Np(V) гуминовыми производными. Это согласуется с экспериментальными данными, приведенными на рис. 5. Следовательно, за восстановление Np(V) гуминовыми производными ответственны именно гидрохинонные фрагменты, введенные в структуру ГВ. Поскольку Np(V) является валентным аналогом Pu(V), эти выводы справедливы и для восстановления Pu(V).

Согласно рис. 5 наиболее полное восстановление Np(V) происходит при положительных значениях Eh (+246 мВ), что противоречит литературным данным о возможности восстановления Np(V) только при Eh < -30 мВ¹. Для выяснения этого факта было проведено изучение механизма восстановления Np(V) с использованием структурного аналога хиноидных фрагментов ГВ - 9,10-антрагидрохинон-2,6-дисульфоновой кислоты (AH₂QDS).

Изучение механизма восстановления Np(V) гуминовыми веществами на примере структурного аналога - 9,10-антрагидрохинон-2,6-дисульфоновой кислоты (AH₂QDS)

AH₂QDS используют в качестве структурного аналога ГВ по ряду причин: во-первых, AH₂QDS не образует комплексных соединений с Np(V), следовательно, возможно получить информацию именно об окислительно-восстановительном взаимодействии Np(V) и антрагидрохинона. Во-вторых, в отличие от ГВ, аналитический сигнал при измерении Eh может быть получен относительно быстро. Однако, AH₂QDS неустойчив на воздухе и доступен только в виде окисленной формы - 9,10-антрахинон-2,6-дисульфоновой кислоты (AQDS). Поэтому непосредственно перед экспериментом AQDS восстанавливали дитионитом натрия в атмосфере аргона. Изучение кинетики восстановления Np(V) проводили при разных молярных соотношениях Na₂S₂O₄ и AQDS, которые определяли разные значения Eh в исследуемой системе.

Как представлено на рис. 6, скорость восстановления Np(V) увеличивается с уменьшением Eh раствора. При этом восстановление Np(V) окисленной формой AQDS не происходит ввиду высокого значения Eh = +400 мВ. В растворе с Eh = -166 мВ восстанавливается около 40% Np(V), потому что в данных условиях антрагидрохинона не достаточно для полного восстановления Np(V): отношение концентраций AH₂QDS к Np(V) равно 0,38, что соответствует

¹ Neck V., Altmaier M., Runke J., Fanghnel Th. Quantification of the redox potential for the reduction of Np(V) to colloidal Np(IV) in aqueous solutions (pH 5-10). Abstracts Booklet of a topical conference on plutonium and the actinides «Pu-Futures – The Science-2008», p. 239-240.

концентрациям $1,91 \cdot 10^{-5}$ М и $5,0 \cdot 10^{-5}$ М. Поэтому восстановление протекает до полного израсходования формы AH_2QDS , то есть примерно на 40%.

В системах с $E_h = -182$ и -211 мВ отношение содержания AH_2QDS к Np(V) составляет 1,7 и 3,4 соответственно, в результате чего в течение 15 дней наблюдается количественное восстановление Np(V) . Наибольшая скорость восстановления Np(V) реализуется в растворе с $E_h = -428$ мВ: полное восстановление нептуния протекает в течение одного дня. В этом растворе содержится избыток $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$; кинетическая зависимость для этой системы практически повторяет кривую, полученную для системы с дитионитом натрия (не содержащей AQDS). Это означает, что ниже -182 мВ электродный потенциал определяется $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

Полученная для AH_2QDS зависимость увеличения скорости восстановления Np(V) при уменьшении E_h в отрицательной области значений E_h

хорошо согласуется с результатами,

опубликованными в литературе, но противоречит тенденции восстановления Np(V)

гуминовыми производными (рис. 6).

Поскольку в отличие от AH_2QDS в растворах ГВ происходит связывание Np(V) и Np(IV) в комплексы,

было сделано предположение, что именно

комплексообразование ГВ с Np(IV) сдвигает равновесие

окислительно-восстановительной реакции и делает

возможным

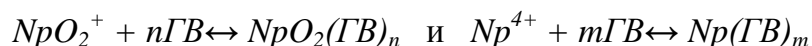
восстановление Np(V) в условиях положительных значений E_h .

Для подтверждения этого предположения провели численное моделирование зависимости формального потенциала пары $\text{Np(V)}/\text{Np(IV)}$ от pH с учетом комплексообразования с ГВ.

Расчет зависимости формального потенциала $\text{Np(V)}/\text{Np(IV)}$ от pH в присутствии ГВ

Комплексообразование ГВ с Np(V) и Np(IV) описывается уравнениями:

$\text{NpO}_2^+ + n\text{ГВ} \leftrightarrow \text{NpO}_2(\text{ГВ})_n$ и $\text{Np}^{4+} + m\text{ГВ} \leftrightarrow \text{Np}(\text{ГВ})_m$



где n и m – соответствующие стехиометрические коэффициенты в гуматных комплексах Np(V) Np(IV) .

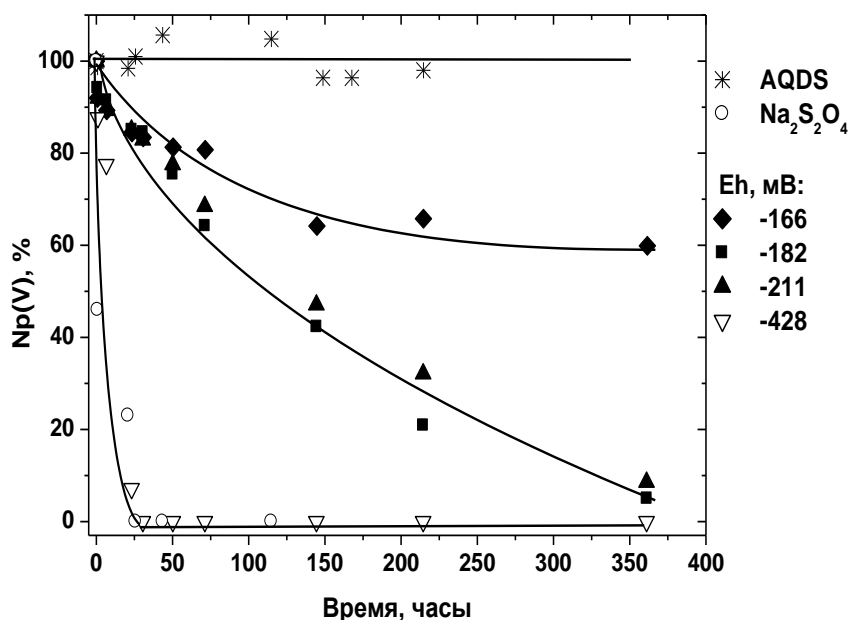


Рис. 6. Кинетика восстановления Np(V) в растворах $\text{AQDS}/\text{AH}_2\text{QDS}$ при различных значениях E_h ; $C_{\text{общ}}(\text{Np}) = 5 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{общ}}(\text{AQDS}) = 2 \cdot 10^{-4}$ М, pH 7.

С учетом материального баланса по Np(V) и Np(IV) , уравнение Нернста приобретает вид:

$$E' = E^0 + \frac{0,059}{1} \left(\lg \frac{1 + \sum \beta_{\text{Np(HS)}_m} [\text{HS}]^m}{1 + \sum \beta_{\text{NpO}_2(\text{HS})_n} [\text{HS}]^n} - 4\text{pH} \right) \quad (3)$$

где β_n и β_m – константы устойчивости гуматных комплексов Np(V) и Np(IV) соответственно, причем устойчивость комплексов Np(V) с ГВ существенно ниже, чем для Np(IV) . Тогда разность $(\lg\beta_m - \lg\beta_n)$ всегда положительной, изменяясь в широком диапазоне значений от 2,3 до 9,8; а также $m > n$. Это приводит к увеличению формального потенциала пары Np(V)/Np(IV) . Как следствие, возрастает разность потенциалов ΔE и термодинамическая вероятность протекания реакции восстановления Np(V) .

Уравнение (3) использовали для моделирования зависимости формального потенциала пары Np(V)/Np(IV) от pH. Полученные зависимости представлены

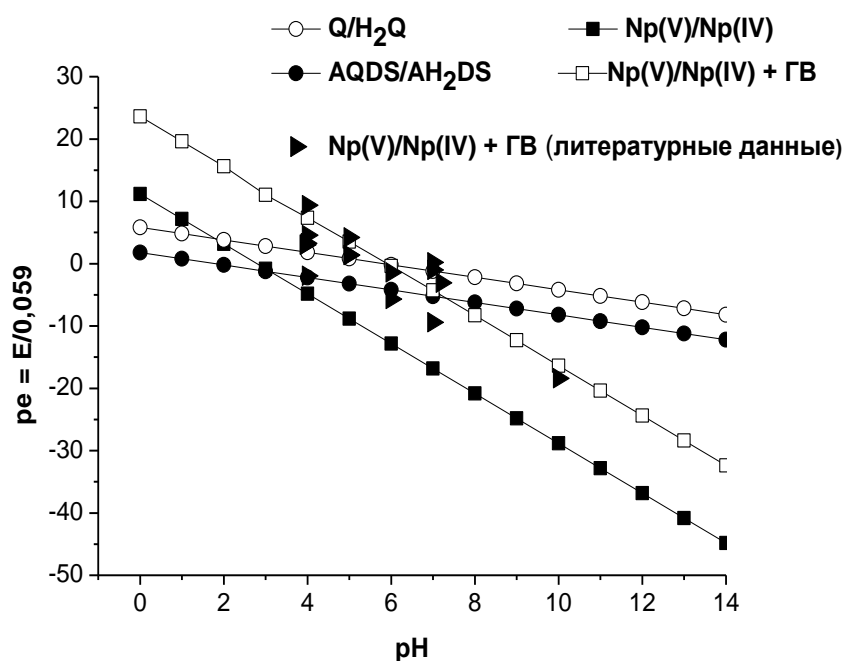


Рис. 7. Зависимость формального потенциала пар Np(V)/Np(IV) , $\text{Q/H}_2\text{Q}$ и $\text{AQDS/AH}_2\text{QDS}$ от pH с учетом комплексообразования с ГВ: $pe = E/0,059$.

Это хорошо согласуется с результатами экспериментов по восстановлению Np(V) гидрохинон-обогащенными ГВ: при pH 7 восстановления практически не наблюдалось, тогда, как процесс протекал при pH 4,5. Помимо численного моделирования на основании полученных в данной работе экспериментальных результатов, аналогичный расчет формального потенциала пар Np(V)/Np(IV) был проведен на основе данных, опубликованных в литературе. Полученные значения, представленные на рис. 7 треугольными маркерами, хорошо согласуются с рассчитанной теоретической зависимостью. Это свидетельствует о справедливости сделанного предположения о влиянии комплексообразования ГВ на формальный потенциал пары Np(V)/Np(IV) , вследствие чего

на рис. 7. Как следует из рисунка, при учете комплексообразования с ГВ зависимость для нептуния сдвигается вверх более, чем на 10 единиц $pe = E/0,059$, что увеличивает область значений pH, в которой восстановление Np(V) гидрохиноном и антрагидрохиноном термодинамически выгодно. Зависимости pe от pH для нептуния и гидрохинона пересекаются в области pH 7, то есть восстановление становится термодинамически выгодным при pH ниже 7.

восстановление Np(V) становится возможным в условиях положительных значений E_h .

Расчет кинетических параметров реакций восстановления Np(V) хинон-обогащенными производными ГК угля

На основании кинетических зависимостей, представленных на рис. 3А и Б, были рассчитаны константы скорости (k) восстановления Np(V) исходными ГК угля и хинон-обогащенными производными ГК. Было установлено, что реакции подчиняются кинетике реакций первого порядка относительно катиона NpO_2^+ : кинетические зависимости, при построении их в координатах $\ln(C_0/C_t) - t$, представляют собой прямые. Так как концентрация ГВ в экспериментальных растворах превышала концентрацию нептуния минимум в 30 раз, в расчетах изменением концентрации ГВ пренебрегали. Скорости восстановления рассчитывали для начальных участков кинетических кривых (0 - 40 ч). О качестве аппроксимации судили по значениям коэффициента линейной регрессии (r^2), приведенным в табл. 5. Константы скорости рассчитывали как тангенс угла наклона преобразованных экспериментальных зависимостей восстановления Np(V) .

Как видно из табл. 5, для всех хинон-обогащенных производных ГК угля наблюдается удовлетворительная аппроксимация кинетических зависимостей кинетикой псевдо-первого порядка: значение r^2 изменяется в пределах 0,841-0,988. При этом полученные величины констант скорости восстановления хорошо коррелируют с восстановительной емкостью препаратов (табл. 1).

Таблица 5. Кинетические параметры восстановления Np(V) хинон-обогащенными производными ГК; $C_{\text{общ}}(\text{Np}) = 5,4 \cdot 10^{-5}$ М, $C(\text{ГВ}) = 500$ мг/л, $\text{Np(V)}:\text{ГВ} = 1:40$ рН 4,5

Препарат	Содержание Np(V) в условиях подвижного равновесия, %	$k, \text{с}^{-1}$	r^2
NpO_2^+	99 ± 1	-	-
СНР	69 ± 1	$1,70 \cdot 10^{-6}$	0,964
СНР-НҚ100*	55 ± 3	$2,00 \cdot 10^{-6}$	0,977
СНР-НҚ250	28 ± 3	$3,98 \cdot 10^{-6}$	0,982
СНР-НҚ500	29 ± 2	$1,05 \cdot 10^{-5}$	0,931
СНР-ВҚ500	42 ± 4	$2,45 \cdot 10^{-6}$	0,974
СНР-СТ500	50 ± 4	$4,07 \cdot 10^{-6}$	0,988
СНР-НҚ	35 ± 4	$8,39 \cdot 10^{-6}$	0,912
СНР-НҚМе	45 ± 2	$1,04 \cdot 10^{-5}$	0,884
СНР-НҚdiMe	60 ± 2	$7,06 \cdot 10^{-6}$	0,841

* $\text{Np(V)}:\text{ГВ} = 1:30$

Изучение комплексообразования Np(V) с хинон-обогащенными гуминовыми производными

После того, как в системе устанавливалось подвижное равновесие и внешний вид спектров поглощения не изменялся, определяли соотношение свободной и связанной в комплекс форм Np(V) для расчета условной константы устойчивости комплекса с ГВ. Поскольку ГВ представляют собой

полидисперсную систему, то расчет их молярной концентрации на основании значения средних молекулярных масс невозможен. Расчет проводили с использованием модели нейтрализации заряда (МНЗ), в рамках которой молярную концентрацию ГВ определяют как количество протонов, способных к обмену на катион металла. Эта величина зависит от рН, ионной силы раствора и природы ГВ. Следовательно, данная модель позволяет получить только условные константы устойчивости. В рамках МНЗ взаимодействие $Np(V)$ с ГВ описывается следующим уравнением реакции:



где $NpO_2(ГВ)_n$ - комплекс $Np(V)$ с ГВ, n – стехиометрический коэффициент. Для гуматного комплекса, образующегося по реакции (4), константа устойчивости может быть рассчитана по уравнению:

$$\beta = \frac{[NpO_2(ГВ)_n]}{[NpO_2^+] \cdot [ГВ]^n} \quad (5)$$

где $[NpO_2^+]$ и $[NpO_2(ГВ)_n]$ – равновесные концентрации NpO_2^+ и связанной с ГВ форм соответственно, $[ГВ]$ - равновесная концентрация функциональных групп, способных к обмену протона на катион металла (экв/л). Концентрацию ГВ, как правило, принимают равной содержанию карбоксильных групп (см. Таблицу 1). В нашем случае в растворе содержался большой избыток ГВ по сравнению с

$Np(V)$, следовательно, значение равновесной концентрации ГВ принимали равным общей концентрации ГВ.

Как продемонстрировано на рис. 8, доля связанного в комплекс $Np(V)$ возрастает при увеличении рН. Так для спектров поглощения $Np(V)$ в системе с ГВ характерна одна изобестическая точка, что свидетельствует об образовании всего одного типа соединений $Np(V)$ с ГВ. Это также согласуется с литературными данными, где показано, что для $Np(V)$ характерно образование комплекса 1:1 ($n=1$).

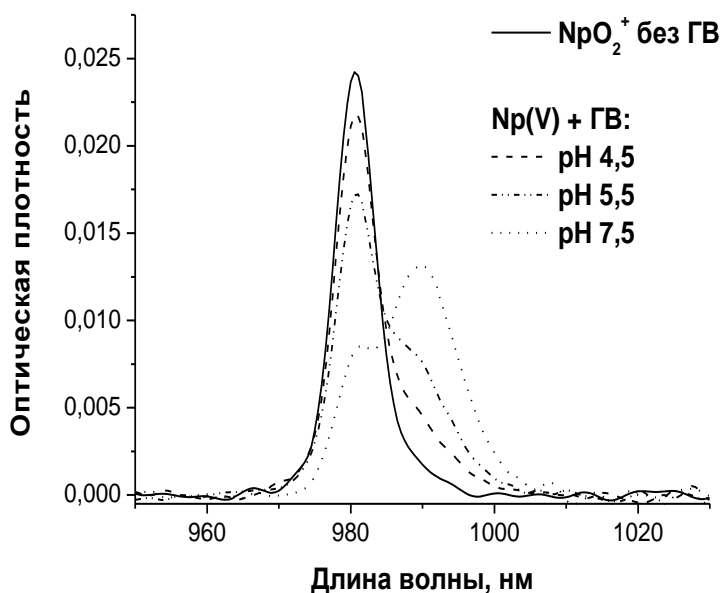


Рис. 8. Спектры поглощения $Np(V)$ в растворе с ГВ при разных значениях рН.

Константы устойчивости, рассчитанные в рамках описанной модели для хинон-обогащенных производных ГК, представлены в Таблице 6.

Таблица 6. Условные константы устойчивости комплексов Np(V) с хинон-обогащенными производными ГК при pH 4,5 и 7,5

Препарат	log β (pH 4,5)*	log β (pH 4,5)**	log β (pH 7,5)**
СНР	2,26 ± 0,16	2,24 ± 0,01	3,19 ± 0,02
СНР-НQ100	-	2,77 ± 0,18	3,47 ± 0,48
СНР-НQ250	2,89 ± 0,11	3,32 ± 0,21	3,62 ± 0,39
СНР-НQ500	2,87 ± 0,14	2,23 ± 0,63	3,32 ± 0,34
СНР-ВQ500	2,63 ± 0,03	2,79 ± 0,20	3,57 ± 0,35
СНР-СТ500	2,50 ± 0,48	2,57 ± 0,05	3,26 ± 0,57
СНР-НQ	2,35 ± 0,20	-	-
СНР-НQMe	2,31 ± 0,10	-	3,24 ± 0,15
СНР-НQdiMe	2,21 ± 0,21	-	3,07 ± 0,08

*C(NpO₂⁺)₀ = 5,37·10⁻⁵ М, С(ГВ) = 500 мг/л; **C(NpO₂⁺)₀ = 1,98·10⁻⁵ М, С(ГВ) = 250 мг/л

Как следует из полученных результатов, введение в структуру ГВ хиноидных фрагментов практически не повлияло на устойчивость комплексов ГВ и Np(V). Это необходимо учитывать при рассмотрении окислительно-восстановительного взаимодействия ГВ с Np(V), поскольку, как было продемонстрировано ранее, сила связывания окисленной и восстановленной форм в комплекс может значительно влиять на величину формального потенциала пары Np(V)/Np(IV).

Сорбция Np(V) и Pu(V) гуминовыми производными, иммобилизованными на силикагеле

Сорбция Np(V) и Pu(V) на силикагеле, модифицированном алкоксисилильными производными ГК, в статических условиях

Результаты предыдущих разделов демонстрируют возможность снижения скоростей миграции Np(V) и Pu(V) путем перевода их в низшие степени окисления с последующим связыванием в комплексы с ГК. Более эффективная стабилизация Np и Pu в малоподвижных формах может реализоваться в случае сорбции их в составе гуматных комплексов на поверхности минеральных частиц. Для исследования влияния дисперсного состояния ГК на сорбцию Np(V) и Pu(V) был получен ряд растворимых и иммобилизованных на силикагеле производных ГК, характеристика которых представлена в табл. 2.

Сравнение кинетических зависимостей сорбции Np(V) и Pu(V) на чистом силикагеле и на алкоксисилильных гуминовых производных, иммобилизованных на силикагеле (рис. 9), показывает, что сорбция Np(V) и Pu(V) на силикагеле не превышает 20%, и равновесие в системах устанавливается в течение двух суток. В то же время на иммобилизованных производных сорбция Pu(V) была близка к количественной (80%), но сорбционное равновесие устанавливалось значительно дольше (250-300 часов).

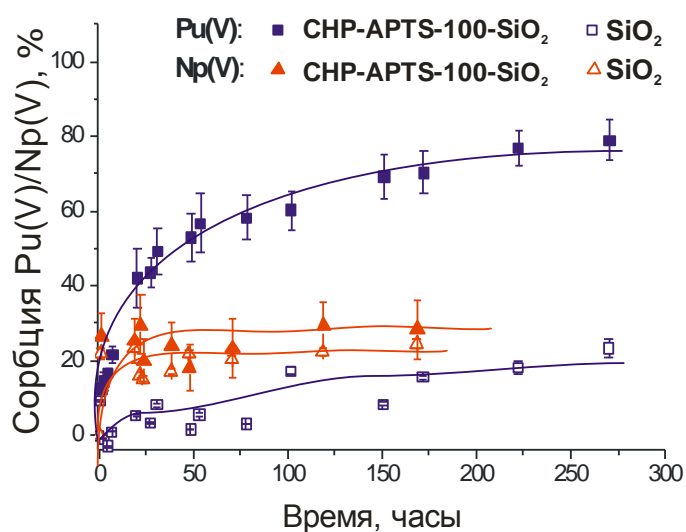


Рис. 9. Сорбция Np(V) и Pu(V) на SiO₂ и ГВ, иммобилизованных на SiO₂; C(SiO₂) = 0,35 г/л, C(CHP-APTS-SiO₂) = 0,35 г/л C₀(Np) = 1,1·10⁻⁶ М, C(Pu) = 1,14·10⁻⁸ М, рН 7,5.

Сорбция нептуния на иммобилизованных гуминовых производных лишь несущественно превышала таковую на чистом силикагеле. Полученные результаты можно объяснить тем, что в системе с плутонием, помимо сорбции, происходит его восстановление до Pu(IV). В связи с тем, что кинетика редокс-трансформации для пар An(IV)-An(V) лимитирована перестройкой кислородного окружения, следовательно, кинетика сорбции Pu(V) замедляется его восстановлением при контакте с иммобилизованными ГВ, чего не наблюдается в случае чистого силикагеля. Известно, что в растворе Pu(V) неустойчив и диспропорционирует на Pu(IV) и Pu(VI). Поэтому в экспериментах контроль за валентным состоянием плутония в растворе осуществляли методом ЖЭ. Было установлено, что в отсутствие ГВ форма Pu(V)O₂⁺ стабильна в выбранных условиях в течение месяца. Это свидетельствует о том, что восстановление плутония происходит именно в результате контакта с ГВ, а не диспропорционирования Pu(V).

Восстановление Pu(V) при контакте с иммобилизованными гуминовыми производными является также и причиной нелинейной зависимости кинетики сорбции на CHP-APTS-SiO₂ от рН: максимальная скорость сорбции наблюдается для рН 4,5. Это связано с тем, что устойчивость комплексов An(V)-ГВ возрастает с увеличением рН. В то же время данные по изучению кинетики восстановления Pu(V) гуминовыми веществами свидетельствуют об увеличении скорости восстановления при уменьшении рН. В результате суперпозиции этих двух процессов скорость оказывается максимальной при рН 4,5.

На рис. 10 представлена кинетика сорбции Pu(V) на иммобилизованных алкоксисилильных производных ГК с различной степенью модификации. Принимая во внимание, что введение алкоксисилильных групп происходит с образованием амидных связей, увеличение степени модификации приводит к снижению содержания карбоксильных групп в производных.

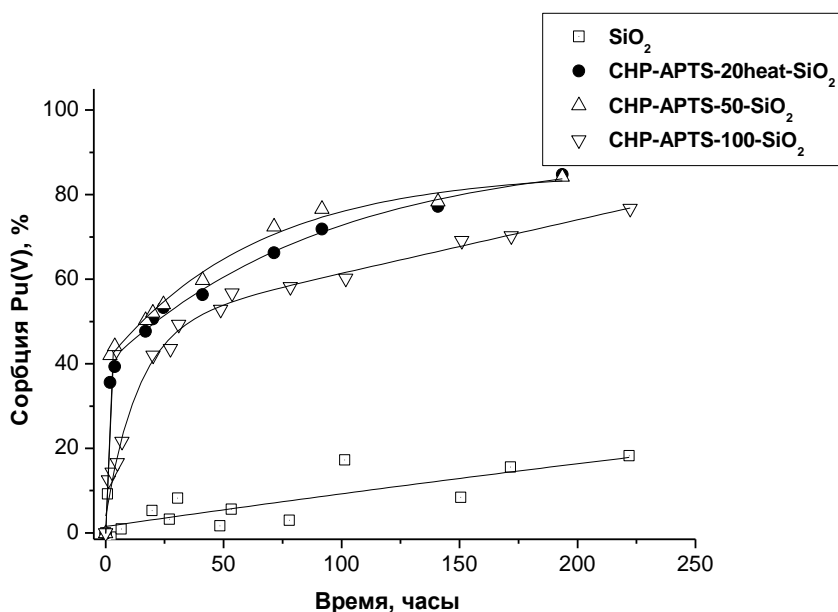


Рис. 10. Сорбция Pu(V) на силикагеле и гуминовых производных, атмосфера Ar, pH 7,5; C(Pu) = $1,14 \cdot 10^{-8}$ М, C(SiO₂) = 0,35 г/л, C(CHP-APTS-SiO₂) = 0,35 г/л.

Как следует из полученных результатов, препарат CHP-APTS-100-SiO₂ с самой высокой степенью модификации и наименьшим содержанием карбоксильных групп проявляет самую низкую сорбционную способность по сравнению с остальными гуминовыми производными. Для препаратов со степенью модификации 50% и 20% различия в кинетике сорбции Pu(V) незначительны.

Вероятно, это связано с большим избытком карбоксильных групп, ответственных за комплексообразование с Pu(V), по сравнению с концентрацией плутония в растворе: разница составляет более четырех порядков. При этом важно, что сорбция Pu(V) на всех исследованных производных гораздо выше, чем на чистом силикагеле.

Эксперименты по десорбции плутония с поверхности силикагеля показали, что при использовании для этой цели растворов исходных и модифицированных ГК угля десорбция составляет 40% и 20% соответственно. Меньшая десорбция при использовании алкоксисилильного производного (CHP-APTS) может быть связана с параллельной сорбцией производного CHP-APTS на поверхности силикагеля, что приводит к удерживанию большего количества плутония. В то же время при десорбции плутония с иммобилизованных ГВ растворами исходной и модифицированных ГВ (CHP и CHP-APTS) происходит вымывание не более 15% и 10%, соответственно. То есть, в статических условиях наблюдается практически необратимая сорбция Pu(V) на иммобилизованных гуминовых производных. Десорбцию нептуния не изучали ввиду сравнительно низкой сорбционной емкости препаратов по отношению к Np(V).

Таким образом, показано, что при контакте алкоксисилильных производных ГК с поверхностью кремнийсодержащих минеральных фаз (например, силикагеля), в статических условиях происходит образование гуминовых пленок, которые эффективно и необратимо извлекают Pu(V) из раствора. При этом извлечение Np(V) происходит не более, чем на 30%. Для оценки способности алкоксисилильных производных ГК влиять на миграцию Np(V) и Pu(V) далее проводили изучение сорбции этих форм в динамическом режиме.

Сорбция Np(V) и Pu(V) на силикагеле в динамических условиях

Сорбционные кривые Pu(V) и Np(V) на алкоксисилильных производных ГВ, иммобилизованных на силикагеле, в динамических условиях представлены на рис. 11. Как видно, вымывание нептуния из колонки, набитой чистым силикагелем, происходит со скоростью фронта растворителя, тогда как для плутония наблюдается небольшое удерживание. Как Np(V), так и Pu(V) вымываются практически количественно.

Иная картина наблюдается после обработки колонки раствором алкоксисилильных производных, которая приводит к образованию темноокрашенных пленок на поверхности силикагеля. Из рис. 11 видно, что на колонках, обработанных растворами гуминовых производных, извлекается около 75% плутония и 34,7% нептуния, причем время удерживания увеличивается для обоих радионуклидов. Эти результаты согласуются с данными сорбционных экспериментов в статических условиях, где равновесная сорбция Pu(V) достигала 80%, а сорбция Np(V) не превышала 40%.

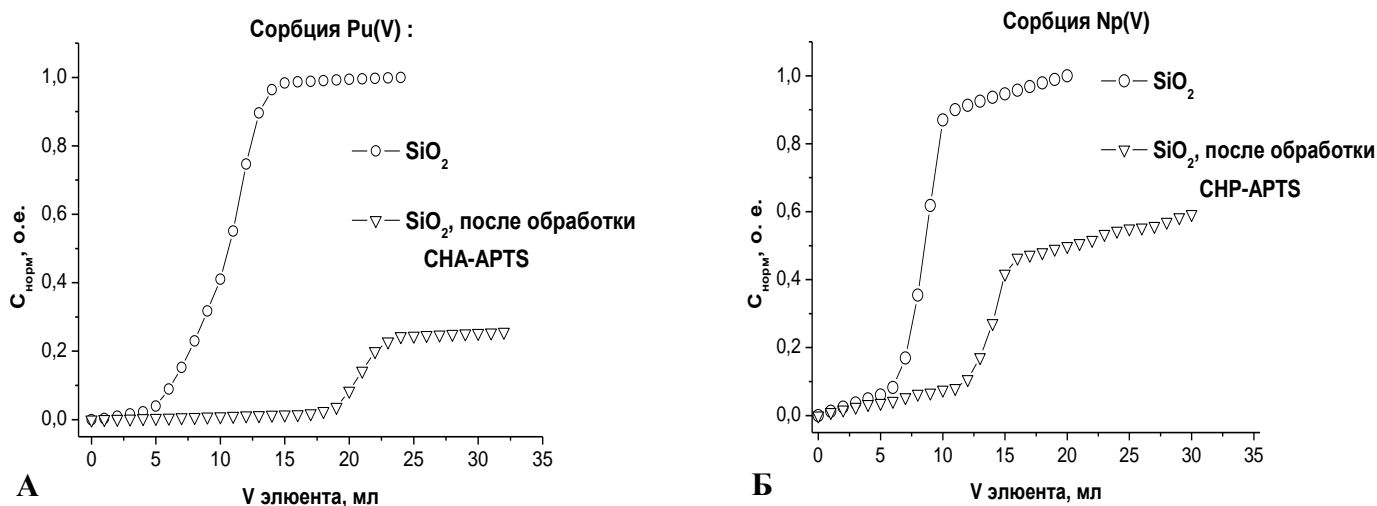


Рис. 11. Сорбция Pu(V) – А и Np(V) – Б на препарате СНР-АРТС100, иммобилизованном на силикагеле в динамических условиях, рН 7,5.

Таким образом, в динамических условиях сорбция высокоподвижных форм Pu(V) и Np(V) на силикагеле значительно возрастает при его предварительной обработке алкоксисилильными гуминовыми производными СНР-АРТС. Это демонстрирует перспективность применения представленных производных ГК для снижения подвижности Np(V) и Pu(V) в условиях окружающей среды.

Полученные результаты по взаимодействию Np(V) и Pu(V) с модифицированными ГВ (хинон-обогащенными, алкоксисилильными и иммобилизованными на силикагеле) позволяют предложить новый подход стабилизации Np и Pu в малоподвижных в окружающей среде формах путем связывания с иммобилизованными ГВ. Реализация предлагаемого подхода на практике включает иммобилизацию подвижных форм актинидов на грунтах глубинных водоносных горизонтов путем закачивания в скважины растворов редокс- и поверхностно-активных гуминовых производных, способных восстанавливать и связывать актиниды в высших степенях окисления.

Предлагаемый подход представляет собой альтернативу проницаемым реакционным барьерам, установка которых требует проведения дорогостоящих вскрышных работ с выемкой загрязненного грунта. Закачка в водоносный горизонт растворимых гуминовых производных, способных восстанавливать актиниды и образовывать адгезионные пленки на поверхности грунтов, позволяет установить реакционный барьер *in situ*, то есть без выемки грунта.

Выводы

1. Показано, что хинон-обогащенные производные ГК способны эффективно восстанавливать Pu(V) и Np(V), намного превосходя по этому показателю исходные ГК угля. Восстановительная способность производных возрастает по мере увеличения их редокс-емкости, достигая максимума для гидрохинон-обогащенных производных с наибольшей степенью модификации.
2. Установлено, что введение гидрохинонных фрагментов в структуру ГК не влияет на их способность связывать актиниды в комплексы. Значения констант устойчивости комплексов Np(V) с гуминовыми производными изменяются незначительно.
3. На основании экспериментов с низкомолекулярным структурным аналогом ГК – 9,10-антрагидрохинон-2,6-дисульфоновой кислотой, и математического моделирования показана важная роль комплексообразования в окислительно-восстановительных взаимодействиях ГК и актинидов. Комплексообразование ГВ с An(IV) приводит к возрастанию формального потенциала пар An(V)/An(IV) и делает возможным восстановление не только Pu(V), но и Np(V) в условиях положительных значений окислительно-восстановительного потенциала раствора.
4. Показано, что в статических условиях на воздухе сорбция Pu(V) и Np(V) на силикагеле, модифицированном алкоксисилильными гуминовыми производными, гораздо выше, чем на чистом силикагеле, и составляет 80% и 30%, соответственно. При этом сорбция актинидов максимальна для производных со степенью модификации 20-50% и практически необратима при десорбции исходными ГК и их производными.
5. Установлено, что в динамических условиях сорбция Pu(V) и Np(V) на колонке силикагеля, через которую был пропущен раствор алкоксисилильных производных ГК, увеличивается на 75% и 35%, соответственно.
6. Предложена новая концепция снижения миграционной способности Np(V) и Pu(V) путем перевода их в малоподвижные четырехвалентные формы и связывания с гуминовыми производными, иммобилизованными на породе водоносных горизонтов.

Список публикаций автора по теме диссертации

1. Kalmykov S.N., Schäfer Th., Claret F., Perminova I.V., Petrova (Khasanova) A.B., Shcherbina N.S., Teterin Yu.A. Sorption of neptunium onto goethite in the presence of humic acids with different hydroquinone group content. // Radiochim. Acta, 2008, V. 9-11, p. 685 – 690.

2. Shcherbina N.S., Perminova I.V., Kalmykov S.N., Kovalenko A.N., Haire R.G., Novikov A.P. Redox and complexation interaction of neptunium(V) with quinonoid-enriched humic derivatives. // *Environ. Sci. Technol.*, 2007, V. 41(20) p. 7010-7015.
3. Perminova I.V., Karpouk L.A., Shcherbina N.S., Ponomarenko S.A., Kalmykov S.N., Hatfield K. Preparation and use of humic coatings covalently bound to silica gel for Np(V) and Pu(V) sequestration // *J. All. Comp.*, 2007, V. 444-445, p. 512-517.
4. Shcherbina N.S., Kalmykov S.N., Perminova I.V., Kovalenko A.N. Reduction of actinides in higher oxidation state by hydroquinone-enriched humic derivatives. // *J. All. Comp.*, 2007, V. 444-445, p. 518-521.
5. Хасанова А.Б., Калмыков С.Н., Щербина Н.С., Тетерин Ю.А., Новиков А.П. Сорбция Np(V), Pu(V) и Pu(IV) на коллоидных частицах оксидов и оксигидроксидов Fe(III) и Mn(IV). // *Радиохимия*, 2007, т. 49, № 4, с. 367-372.
6. Khasanova A.B., Kalmykov S.N., Shcherbina N.S., Kovalenko A.N., Perminova I.V., Clark S.B. Np(V) sorption to goethite in the presence of natural and hydroquinone enriched humic acids. *Recent advances in actinide sciences.* (ed. By R. Alvarez, N.D. Bryan), RSC publishing, 2006, p. 86-89.
7. Тетерин А.Ю., Маслаков К.И., Тетерин Ю.А., Калмыков С.Н., Иванов К.Е., Вукчевич Л.Дж., Хасанова А.Б., Щербина Н.С. Изучение взаимодействия нептунила с гетитом (α -FeOOH), маггемитом (γ -Fe₂O₃) и гематитом (α -Fe₂O₃) в водной среде методом рентгено-электронной спектроскопии. // *Ж. Неорг. Химии*. 2006, т. 51, № 12, с. 1-9.
8. Teterin Yu.A., Kalmykov S.N., Novikov A.P., Vukchevich L., Teterin A.Yu., Maslakov K.I., Utkin I.O., Khasanova A.B., Shcherbina N.S. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of Interaction of Np(V) with Goethite (α -FeOOH). // *Nucl. Tech. Rad. Prot.*, 2005, V. XX, № 1, с. 38-45.
9. Kalmykov S.N., Novikov A.P., Khasanova A.B., Shcherbina N.S., Sapozhnikov Yu.A. Humic Acids as Barriers in Actinide Migration in the Environment. Часть 8 В сборнике: *Use of Humic Substances to Remediate Polluted Environments: From Theory to Practice.* Eds: Perminova I.V., Hatfield K., Hertkorn N. 2005, с. 175-184.
10. Khasanova A.B., Kalmykov S.N., Shcherbina N.S., Novikov A.P., Clark S.B. Sorption of plutonium and neptunium onto colloidal Fe- and Mn-oxides. In: *Advances in Nuclear and Radiochemistry* (ed. Qaim S.M. and Coenen H.H.), *Forschungszentrum Juelich GmbH, Institute fur Nuklearchemie*, 2004, p. 89-91.
11. Kalmykov S.N., Novikov A.P., Clark S.B., Khasanova A.B., Shcherbina N.S., Sabodina M.N. Surface complexation modeling of actinide binding to colloids. In: *Advances in Nuclear and Radiochemistry* (ed. Qaim S.M. and Coenen H.H.), *Forschungszentrum Julich GmbH, Institute fur Nuklearchemie*, 2004, p. 648-650.
12. Хасанова А.Б., Щербина Н.С., Калмыков С.Н., Сапожников Ю.А. Сорбция Np(V) на гетите. // *Вестник МГУ*, 2002, часть 2, 43(5), с. 332-334.
13. Shcherbina N.S., Perminova I.V., Volkova A., Kovalenko A.N., Kalmykov St.N., Petrosyan V.S. Interaction of modified humic substances with Np(V):

- Influence of monomer Nature on redox properties of humic substances. // Тезисы 14 Конференции Международного Гуминового Общества (IHSS) «From molecular understanding to innovation applications of humic substances», 2008, т. 1, с. 533.
14. Shcherbina N.S., Marquardt C.M., Perminova I.V., Kalmykov S.N. Np(V) interaction with 2,6-Antrahydroquinone sulfonate. // Тезисы конференции «Plutonium Futures – The Science 2006» Июнь, 2008, Дижон, Франция, с. 346-347.
 15. Kalmykov St.N., Schäfer Th., Claret F., Teterin Yu.A., Khasanova A.B., Shcherbina N.S., Perminova I.V. Neptunium speciation in humic acid – goethite system. // Тезисы конференции Workshop on Speciation techniques and facilities for radioactive materials at synchrotron light sources. Сентябрь, 2007, Карлсруэ, Германия, с. 249 – 250.
 16. Shcherbina N.S., Perminova I.V., Karpouk L.A., Kalmykov S.N., Ponomarenko S.A. Sequestration ability of humic coatings differing on carboxyl content with respect to actinides. XVIII Менделеевский Съезд по Общей и Прикладной Химии, Сентябрь, 2007, Москва, Россия, т. 5, с. 334
 17. Shcherbina N.S., Perminova I.V., Kalmykov S.N., Karpouk L.A., Ponomarenko S.A, Hatfield K. Pu(V) sorption-desorption onto humic coatings immobilized onto silica-gel. Тезисы 11-ой Международной конференции «Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere MIGRATION'07», Август, 2007, Мюнхен, Германия, с. 83.
 18. Petrova A.B. (Khasanova), Kalmykov S.N., Perminova I.V., Shcherbina N.S., Schafer Th., Claret F. Redox behaviour and sorption of Pu(V) and Np(V) by goethite in the presence of humic acid. Тезисы 11-ой Международной конференции «Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere MIGRATION'07», Август, 2007, Мюнхен, Германия, с. 90.
 19. Shcherbina N.S., Kalmykov S.N, Perminova I.V., Kovalenko A.N. Np(V) and Pu(V) Reduction by Hydroquinone Enriched Humic Derivatives. // Extended Proceedings of «Plutonium Futures – The Science 2006» Conference, 2006, Pacific Grove, California, USA, 9-13 July (<http://www.mgumus.chem.msu.ru/publication/2006/2006-shcherbina-pu.pdf>).
 20. Shcherbina N.S., Kalmykov S.N., Perminova I.V., Kovalenko A.N., Np(V) reduction by chemically modified humic acids with enhanced redox properties. // Тезисы 15-ой Радиохимической конференции, Апрель, 2006, Мариинские Лазны, Чехия, с. 248.
 21. Shcherbina N.S., Kalmykov S.N., Perminova I.V., Kovalenko A.N. Reduction of Pu(V) and Np(V) by leonardite humic acids and their quinoid-enriched derivatives. // Тезисы 10 Международной Конференции «Chemistry and Migration Behaviour of Actinide and Fission Products in the geosphere», Сентябрь, 2005, Авиньон, Франция, с. 80.