

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 4

АПРЕЛЬ — 1978 г.

ТОМ XLVII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.15; 541.8

ВОЗДЕЙСТВИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПРОЦЕССЫ РАСТВОРЕНИЯ

В. В. Громов

Проанализировано влияние различных эффектов, связанных с предварительным воздействием ионизирующего излучения (γ -кванты, ускоренные электроны, тяжелые частицы) на твердое тело при его растворении в водных средах. Особое внимание уделено связи между скоростью растворения и радиационным зарядением облучаемых и радиоактивных веществ.

На примере растворения окислов урана в сернокислых и карбонатных растворах разобран механизм интенсификации процесса растворения при облучении всей системы растворитель — твердое тело. Рассмотрены пути использования ионизирующего излучения для регулирования скорости растворения твердых соединений.

Библиография — 105 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	577
II. Влияние условий растворения на эффективность воздействия ионизирующего излучения	578
III. Растворение соединений, облученных тяжелыми частицами	582
IV. Связь между радиационными дефектами и растворением соединений, облученных γ -квантами и электронами	587
V. Влияние радиационного зарядения твердых тел на скорость их растворения	591
VI. Радиационно-химические процессы в жидкой фазе и растворение	595
VII. Заключение	593

I. ВВЕДЕНИЕ

Во многих технологических схемах растворение является одной из основных операций, лимитирующей экономические показатели всего процесса. Поэтому постоянно ведутся изыскания способов улучшения технологии растворения. В этом смысле ионизирующее излучение может быть при определенных условиях весьма эффективным способом

интенсификации растворения твердых веществ. Однако, несмотря на бесспорную важность исследования действия ионизирующего излучения на переход различных веществ в жидкую фазу, до недавнего времени не проводилось систематических работ в этом направлении.

В 1955 г. появилось первое сообщение Симнада и Смолуховского¹ о значительном повышении скорости растворения окисла трехвалентного железа в соляной кислоте после облучения окисла протонами с энергией 260 Мэв. Затем длительный период усилия исследователей в основном были сосредоточены на изучении радиационно-стимулированной коррозии и растворении различных металлов и сплавов, что диктовалось и диктуется потребностями «атомной технологии»².

Практически вне сферы исследований оставались различные кристаллические соли неорганических веществ. Сюда относятся щелочные галогениды и многочисленные соли кислородных кислот, многие из которых находят широкое применение в процессах переработки ядерных материалов³. Именно растворению кристаллов неорганических солей, подвергшихся облучению γ -квантами, электронами, а также тяжелыми частицами, посвящен данный обзор. Аналогичные примеры с металлами и органическими веществами приводятся только в качестве иллюстраций при изложении основного материала³. Нужно отметить, что в литературе до настоящего времени не было опубликовано обзоров, посвященных воздействию ионизирующего излучения на кинетику растворения кристаллических неорганических соединений. Поэтому в данной работе делается попытка обсудить некоторые аспекты этого сложного явления, систематизировать и критически проанализировать полученные результаты, а также наметить перспективы использования ионизирующего излучения для регулирования процессов растворения. Собственно механизм растворения различных простых и сложных веществ не рассматривается. Предполагается, что читатель знаком с этим вопросом, сведения по которому изложены в специальных работах⁴⁻⁶.

II. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РАСТВОРЕНИЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Первое сообщение о влиянии γ - и рентгеновского излучения, а также потока нейтронов на растворение ионных кристаллов появилось лишь в 1961 г.⁷ Авторам удалось показать, что скорость перехода хлористого натрия в раствор после облучения является структурно-чувствительным фактором и зависит от природы и концентрации радиационных дефектов. В дальнейшем развитие этих исследований шло по пути накопления количественных данных о влиянии радиации на растворение кристаллических веществ в воде и ее растворах. Оказалось, что радиационный эффект зависит в значительной степени от условий растворения.

Обычно различают две области растворения — диффузионную, регулируемую процессами переноса вещества в жидкой фазе, и кинетическую, при которой скорость растворения во многом зависит от свойств твердого вещества^{4, 5}. Известно, что для большинства ионных соединений стадия взаимодействия растворителя с ионами, расположенными на поверхности твердой фазы, протекает почти мгновенно, и скорость растворения определяется диффузионными процессами в растворе. В этом случае влияние радиационных дефектов может быть завуалировано, так как массоперенос в жидкой фазе является наиболее медленной стадией растворения. Однако для целого ряда соединений (мало-

и труднорастворимых) переход ионов соли в раствор идет довольно медленно, и весь процесс зависит от скорости взаимодействия растворителя с твердым веществом, т. е. от его природы, структуры и, очевидно, от наличия радиационных дефектов (если они имеются).

Отличительными признаками гетерогенного процесса растворения, контролируемого диффузией, являются:

1) зависимость скорости процесса от скорости и направления движения растворителя;

2) зависимость скорости растворения от коэффициента диффузии и вязкости жидкости в пограничном слое у поверхности твердого тела, в котором накапливаются растворенные вещества или продукты реакции;

3) сравнительно невысокие значения температурного коэффициента растворения.

Для недиффузионного растворения (кинетическая область) характерно:

1) как правило, относительно малые абсолютные значения константы скорости растворения (K_v);

2) постоянство значений константы скорости растворения K_v при различных интенсивностях перемешивания;

3) быстрое увеличение коэффициентов скорости растворения с v температурой.

Из всего этого можно сделать вывод, что в кинетической области переход молекул (ионов) твердого тела в жидкую фазу определяется химическим взаимодействием растворяемого соединения и растворителя. Именно в этих условиях константа скорости растворения является структурно-чувствительной величиной, определяемой такими свойствами твердого тела, как тип связи между элементами кристаллической решетки, количество и природа дефектов, величина энергии решетки, тип структуры кристаллов и др. Естественно, что растворение в данной области представляет наибольший интерес с точки зрения изучения влияния радиационных дефектов на процесс перехода ионов или молекул твердых веществ в жидкую фазу.

Исходным положением современной теории растворения является признание существования пограничного слоя раствора у поверхности твердого тела с концентрациями, отличными от состояния насыщения. В соответствии с этим уравнение кинетики растворения большинства соединений в воде может иметь вид ⁶:

$$dc/dt = \frac{\gamma D}{D + \delta \gamma} S (c_0 - c_t)^n, \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии; γ — коэффициент скорости межфазного процесса; δ — эффективная толщина пограничного слоя; S — поверхность растворяющегося соединения; n — порядок реакции растворения, c_0 — растворимость данного соединения; c_t — концентрация раствора по данному соединению в момент времени t . Из (1) легко видеть, что константа скорости растворения при постоянном объеме жидкой фазы определяется выражением:

$$K_v = \frac{\gamma D}{D + \delta \gamma}. \quad (2)$$

Обычно порядок реакции растворения в воде для подавляющего большинства соединений равен единице. В зависимости от соотношения эм-

пирического коэффициента γ и D/δ реальный процесс растворения может идти по диффузионному или кинетическому (межфазному) механизму. В последнем случае весь процесс определяется кинетикой (химизмом) взаимодействия растворителя с поверхностью твердого тела. В соответствии с этими представлениями возможны три основных типа растворения:

1) чисто диффузионный: $\gamma \gg D/\delta$, т. е. $K_v \rightarrow D/\delta$, диффузионная область растворения;

2) чисто кинетический: $\gamma \ll D/\delta$, т. е. $K_v \rightarrow \gamma$, кинетическая область растворения;

3) диффузионно-кинетическая область растворения, характеризующаяся сравнимыми величинами коэффициентов скоростей межфазного процесса и диффузии: $\gamma \sim D/\delta$.

Обычно переход к кинетическому режиму растворения достигается путем увеличения интенсивности перемешивания жидкой фазы. При этом перепад концентраций между поверхностным слоем и объемом всего раствора становится незначительным и процессами диффузии можно пренебречь. Нужно также отметить, что в производственных условиях выгоднее вести процесс в кинетической области, так как при этом отвод растворяющегося вещества в глубь раствора за счет движения жидкости идет быстрее, чем при диффузионном режиме.

При изучении процессов растворения вопросы методики имеют первостепенное значение. Особое внимание должно уделяться воспроизведению гидродинамических условий опытов. Несоблюдение этого требования приводит к значительным расхождениям результатов даже в серии, казалось бы, одинаковых экспериментов. Практически любые дефекты кристаллических структур оказывают влияние на скорость перехода ионов твердого тела в жидкую фазу в кинетической области растворения, где лимитирующей стадией является взаимодействие частиц растворителя и твердого тела. Например, в работе⁷ показано, что при растворении облученных рентгеновским излучением кристаллов NaCl радиационный эффект в диффузионной области совершенно не проявляется, и влияние излучения заметно только в кинетической области растворения. Поэтому при выполнении опытов с облученными кристаллами необходимо в первую очередь убедиться, что процесс идет не по диффузионному механизму.

Наиболее часто при изучении роя радиационных дефектов в процессе растворения солей проводятся опыты в ограниченном объеме растворителя, т. е. в этом случае справедлива формула (1). В качестве структурно-чувствительной характеристики выбирают скорость растворения, т. е. изменение величины dc/dt со временем, дозой, интенсивностью облучения и другими параметрами. Большая часть выводов по влиянию облучения на растворение была получена именно путем изучения зависимости v от степени радиационного воздействия. Однако скорость растворения не является вполне надежным критерием данного процесса, поскольку она зависит (см. формулу (1)) от величины поверхности кристаллов, очень часто от их формы и микрорельефа граней.

Даже в кинетической области v сильно зависит от концентрации растворяемого вещества в жидкой фазе (помимо зависимости от S). Кроме того, в начальной стадии процесса на скорость растворения часто оказывают влияние различные трудно контролируемые случайные факторы. При увеличении концентрации растворяемого вещества в жидкой фазе понижается точность определения изменения c . Все это в конечном счете придает выводам, сделанным на основании изменения v , в значительной мере качественный характер.

Более объективным параметром, который характеризует именно растворение твердой фазы, очевидно, является константа скорости растворения, не зависящая от изменения величины поверхности кристаллов в ходе растворения *.

Если желательно получить более строгую связь между природой и концентрацией радиационных дефектов и растворением облученного образца, не осложненную влиянием «структурно-поверхностных» факторов, нужно определять значения K_0 ⁸.

Следует отметить, что при сравнении $v_{обл}$ и $v_{необл}$ может иметь место такой случай, когда скорости растворения для одного образца отличны друг от друга по величине, но изменяются под действием облучения в одинаковой степени. Конечно, отношение $v_{обл}/v_{необл}$ будет в данной системе отличаться от единицы, и на основании этого уже как будто бы можно сделать выводы о влиянии точечных дефектов, созданных облучением, на весь процесс ^{7, 9, 10}. Однако в этих условиях K_0 не изменится, так как она определяется по наклону кривых зависимости v/S_i от $c_0 - c_i$. При изменении значения $v_{обл}/v_{необл}$ все наблюдаемые эффекты могут быть связаны с нарушением структуры поверхности, изменением ее величины, микрорастрескиванием или спеканием и т. д. Если определяется K_0 , то все эффекты поверхности обычно исключаются, и выявляется в чистом виде связь между точечными радиационными дефектами и кинетикой растворения облученного кристалла, поскольку константа скорости растворения характеризует количество частиц твердого тела, отрывающихся под действием растворителя с единицы поверхности в единицу времени.

Кроме того, нужно также обращать внимание на концентрацию растворяющейся соли в жидкой фазе c_i , которая в соответствии с формулой (1) влияет на dc/dt .

Выбор метода и условий растворения данного соединения после его облучения определяется тем, что точечные (и линейные) дефекты, созданные радиацией, лучше всего проявляются при малых скоростях растворения ¹⁴⁻¹⁸. Это вызвано тем, что при высоких скоростях данного процесса «работает» вся контактирующая с растворителем поверхность твердого тела (влияние дефектов смазывается), а при малых v растворение идет по наиболее слабым местам — по дефектам, связи которых с кристаллической матрицей деформированы ¹²⁻¹⁸.

Если при изучении кинетики растворения требуется обнаружить тонкие эффекты, связанные со структурными изменениями кристалла, необходимо вести опыты при малых значениях скорости растворения. Для хорошо растворимых солей этого можно достичь, используя в качестве исходных почти насыщенные растворы ¹¹⁻¹³. В таких условиях dc/dt очень сильно изменяется даже при незначительных нарушениях структуры кристаллов. В случае труднорастворимого соединения такое ограничение на концентрацию растворителя не накладывается.

Например, в работе ^{11, 13} проводили опыты с NaCl, KCl, KBr, LiF и KI в почти насыщенных растворах, когда значение dc/dt мало, и растворение шло не со всех точек поверхности как единого «активного центра», а лишь в местах скопления дефектов. Используя данную методику, удалось обнаружить целый ряд тонких эффектов при растворении облученных кристаллов.

* Однако K_0 может зависеть и от рельефа поверхности. Поэтому более корректно сравнивать значения K_0 для образцов с одинаковой топографией поверхности.

III. РАСТВОРЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ, ОБЛУЧЕННЫХ ТЯЖЕЛЫМИ ЧАСТИЦАМИ

Все известные нарушения кристаллических структур (точечные, линейные, двумерные или трехмерные) могут образовываться в результате облучения твердых тел тем или иным видом ионизирующих частиц.

Возникновение в кристаллической решетке твердых тел смещенных атомов является одним из основных эффектов бомбардировки тяжелыми частицами (нейтроны, протоны)¹⁹. Конечно, это сопровождается процессами ионизации и возбуждения с образованием различных «электронных» дефектов со всеми последующими превращениями, как и при γ -облучении.

Связь электронных дефектов и их комплексов с процессами растворения, как показывает эксперимент, довольно сложна, и предсказать заранее характер их влияния на изменение скорости растворения крайне трудно. Более ясной представляется роль смещения атомов, которое облегчает переход ионов твердого тела в жидкую фазу за счет ослабления связи смещенного атома с кристаллической решеткой. Следует также учесть, что влияние одного и того же типа дефектов на свойства твердых тел разной природы может резко отличаться. Основные эффекты в металлах связаны со смещенными атомами. Для ионных кристаллов, наоборот, дефекты электронного типа имеют решающее значение.

Большое влияние на растворение оказывают макронарушения структуры поверхности облучаемых кристаллов: ямки испарения, бугорки роста, радиационное растрескивание, оплавление неровностей, которые наблюдаются как при облучении электронами²⁰⁻²³, так и при бомбардировке тяжелыми частицами²⁴⁻²⁷. Надо заметить, что облучение не всегда создает избыточную концентрацию дефектов. Иногда бывает, что вследствие радиационного отжига, кристалл даже совершенствуется за счет уменьшения количества «биографических» нарушений¹⁹. Кроме того, концентрация и природа радиационных нарушений при хранении облученных кристаллов обычно постепенно изменяются по мере их взаимодействия между собой. Параллельно меняются и свойства данного образца. Следовательно, в одних случаях после воздействия радиации даже для одного и того же образца процесс растворения может ускоряться, в других замедляться. Именно это наблюдается на опыте.

Бомбардировка нейтронами или любыми ускоренными тяжелыми частицами, вызывая глубокие, длительно существующие структурные изменения в кристаллической решетке, оказывает наиболее сильное влияние на процесс растворения. В этом отношении показательны первые исследования радиационно-кинетических эффектов растворения. Так, авторы работы¹ проводили облучение окисла Fe_2O_3 потоком ускоренных протонов с энергией 260 Мэв; плотность суммарного тока протонов достигала 10^{16} протон/см². После облучения окисел растворяли в 1 N растворе HCl. Анализ жидкой фазы на содержание в ней железа выполняли методом периодического отбора проб (рис. 1). Из рис. 1 видно, что облученный окисел растворяется быстрее необлученного. Такое увеличение скорости перехода железа в раствор HCl объясняется появлением большого числа объемных дефектов (вакансии, смещенные атомы, термические пики) в результате воздействия протонов на кристаллическую решетку Fe_2O_3 . Характерное изменение скорости растворения по мере растворения, по мнению авторов¹, определяется двумя факторами: обеднением поверхности дефектами за счет их ре-

комбинации и более легкой их диффузии в приповерхностной области к межфазовой границе (сток дефектов), а также постепенным растворением поверхностного слоя, обнажающего более нарушенные участки Fe_2O_3 . Поэтому и наблюдается некоторый индукционный период в процессе растворения.

Вслед за этой публикацией появился ряд сообщений о влиянии облучения тяжелыми частицами на скорость растворения чисто ионных кристаллов, в которых не только описываются результаты опытов, но и

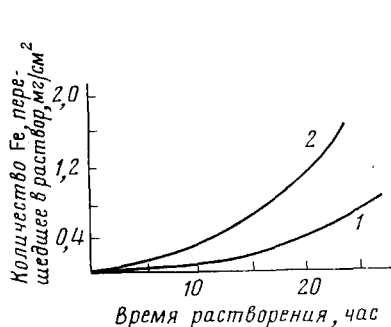


Рис. 1

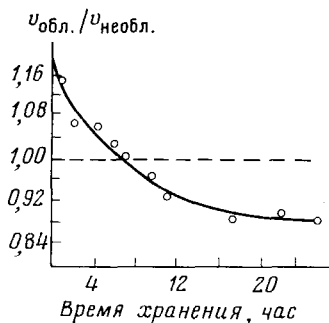


Рис. 2

Рис. 1. Скорость растворения Fe_2O_3 в 1 N растворе HCl после облучения окисла протонами: 1 — необлученный образец; 2 — облученный окисел; температура 30°C

Рис. 2. Зависимость отношения скоростей растворения облученного кристалла NaCl от времени хранения образца при комнатной температуре¹⁰. Растворитель — 25,85%-ный раствор NaCl в воде; интегральный поток нейтронов $\sim 10^{11}$ — 10^{12} нейтрон/ см^2

делаются попытки связать обнаруженный эффект с образованием радиационных дефектов вполне определенного типа.

В работе¹⁰ изучали растворение кристаллов щелочно-галогидных солей (NaCl , KCl , KBr) в их водных растворах после облучения образцов нейтронами. Для облучения использовались нейтроны от Ra-Be -источника. Наиболее интересным результатом является зависимость величины $v_{\text{обл.}}/v_{\text{необл.}}$ не только от облучения, но и от времени хранения образцов после бомбардировки нейтронами до начала растворения (рис. 2). Авторы¹⁰ предполагают, что в процессе выдерживания облученных кристаллов (температура 20°C) в них идут процессы термического отжига дефектов, что уменьшает скорость растворения. Кроме того, возможно образование новых типов нарушений за счет взаимодействия первичных дефектов, что ведет к упрочнению NaCl и понижению величины $v_{\text{обл.}}/v_{\text{необл.}}$. К сожалению, в работе¹⁰ отсутствуют какие-либо предположения о связи между v и определенным типом радиационных дефектов, а условия облучения не позволяют точно определить интегральный поток нейтронов; не учитывается также влияние γ -квантов, сопровождающих бомбардировку нейтронами. Однако в данной работе впервые установлено отрицательное воздействие нейтронной бомбардировки на скорость растворения и указано, что природа дефектов может иметь решающее влияние на скорость перехода частиц твердого тела в раствор.

Дальнейшие исследования в этом направлении показали, что чувствительность скорости растворения к облучению нейтронами зависит в большой степени от типа граней кристалла. Анизотропия радиационного воздействия характерна практически для всех щелочно-галогидных

соединений. Например, в случае KCl и NaCl наиболее чувствительна грань (100), а по граням (110) и (111) растворение идет с одинаковой скоростью как до, так и после облучения нейтронами (интегральный поток $1 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$)¹⁰. Не исключено, что это связано с различиями в плотности упаковки ионов на гранях, что приводит, по мнению автора работы¹², к следующему виду экспериментально установленных зависимостей v граней от относительного недосыщения раствора σ (σ выражается в долях или процентах и равняется $(c_0 - c_i)/c_0$):

$$v_{(110)} = R_1 \sigma^{1.18}, \quad (3)$$

$$v_{(100)} = R_2 \sigma^{1.65}, \quad (4)$$

где R_1 и R_2 — постоянные.

Интересные результаты по влиянию объемных дефектов на скорость растворения получены в работе¹². С кристаллов KCl, NaCl, KBr и KI, облученных нейтронами от Ra—Be-источника, а также протонами ($E_p = 4,5 \text{ Мэв}$, интенсивность пучка протонов $6 \cdot 10^{10} \text{ протон/см}^2 \cdot \text{сек}$), перед растворением удаляли слой толщиной 50 мкм («травление» водой), что позволяло не принимать во внимание макронарушения на гранях, вызванные бомбардировкой тяжелыми частицами. Затем вели растворение кристаллов. Бомбардировка нейтронами сопровождалась облучением γ -квантами с энергией $\sim 2 \text{ Мэв}$, экспозиционная доза $1,8 \cdot 10^4 \text{ рентген}$. Энергия протонов и нейтронов была приблизительно одинаковой и составляла около 4 Мэв. Как показывает опыт, при больших дозах тяжелых частиц скорость растворения, особенно для малых недосыщений, заметно возрастает. Отношение $v_{\text{обл}}/v_{\text{необл}}$ понижается с увеличением разбавления раствора (большие σ), и постепенно влияние облучения тяжелыми частицами становится незаметным. Облучение протонами уже при дозах порядка $10^{14} \text{ протон/см}^2$ приводит к очень сильному увеличению скорости растворения во всей структурно-чувствительной области.

Такие кристаллы, как LiF, имеющие малую скорость растворения, даже в чистой дистиллированной воде ($\sigma \sim \infty$) переходят в жидкую фазу значительно быстрее необлученных, а небольшое изменение температуры опыта не влияет на характер этой зависимости. Однако никаких предположений о связи между изменением $v_{\text{обл}}$ и типом радиационных нарушений в работе¹² не делается.

Более определенным представляется увеличение скорости растворения в зависимости от таких дефектов, как смещенные атомы, дислокации, термические пики (клинья) и др. В работе²⁸, например, методом травления выполнено определение плотности дислокаций в облученных нейтронами кристаллах KCl. Оказалось, что сразу же после облучения плотность дислокаций возрастает в 2,5 раза (до $7 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$). Далее со временем хранения при комнатной температуре количество дислокаций плавно уменьшается по кривой, эквивалентной изменению $v_{\text{обл}}/v_{\text{необл}}$ у этих же кристаллов (см. рис. 2).

Во всех изученных системах наблюдалось увеличение $v_{\text{обл}}$ с ростом интегрального потока тяжелых частиц, а при равных потоках эффект был значительно больше для более тяжелых частиц. Однако эти выводы носят в значительной мере качественный характер, так как нейтронная бомбардировка всегда сопровождалась мощным γ -излучением, влияние которого не учитывалось. Кроме того, в случае даже равных интегральных потоков и энергий нейтронов и протонов плотность создаваемых ими нарушений должна быть различна. К сожалению, не было выполнено оценок концентрации хотя бы суммарного количества

дефектов, что позволило бы четко сравнивать действие нейтронов и протонов.

Авторы работ ¹⁰⁻¹² на примере щелочно-галогидных соединений четко показали, что в одинаковых условиях наибольшее увеличение скорости растворения будет наблюдаться у кристаллов с большей энергией кристаллической решетки. Этот очень важный экспериментальный факт уже может быть использован для качественной оценки влияния радиационного воздействия на процесс растворения.

Увеличение скорости растворения отмечено у окислов Al_2O_3 , NiO и слюды ²⁹, облученных ускоренными ионами криптона. Энергия ионов

ТАБЛИЦА 1

Изменение поверхности твердых веществ в результате действия нейтронов и γ -квантов ³⁰

Вещество	Тип облучения	Доза или число частиц	Изменение удельной поверхности в % (минус означает убыль, плюс — увеличение)
TiO_2	γ	$1 \cdot 10^{22}$ эв/г	-15
C	нейтроны	$7 \cdot 10^{19}$ нейтр/г	0
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	нейтроны	$2 \cdot 10^{18}$ »	0
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	нейтроны	$2 \cdot 10^{18}$ »	0
MgO	нейтроны	$1 \cdot 10^{19}$ »	-25
SiO_2 (ксерогель)	нейтроны	$7 \cdot 10^{18}$ »	-3,3
SiO_2 (аэросил)	нейтроны	$1 \cdot 10^{20}$ »	-69
BeO	нейтроны	$4 \cdot 10^{19}$ »	+300
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	нейтроны	$4 \cdot 10^{18}$ »	+300

ТАБЛИЦА 2

Значение константы скорости растворения в воде для различных образцов сульфата стронция ³³

Образцы	$K_v = 10^7$, $\text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$
Необлученные	6,0
Облученные γ -квантами, доза 10^{20} эв/г	4,6
Облученные излучением реактора, $1 \cdot 10^{18}$ нейтрон/см ²	7,1
Радиоактивные кристаллы (50 милликюри ³⁵ S на 1 г соли)	2,1

менялась в широком интервале (5—100 кэв), интегральные потоки составляли $5 \cdot 10^{12}$ и $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$. В качестве растворителей использовали 3%-ный HF для слюды, NaOH для Al_2O_3 и концентрированную HNO_3 в случае окисла никеля. Обнаруженный эффект целиком приписан макронарушениям поверхности облучаемых образцов. Такое объяснение выглядит довольно правдоподобным, поскольку ионы криптона поглощались тонким слоем исследуемых образцов, что вызывало аморфизацию поверхности, облегчающую растворение ²⁹.

Не всегда удается радиационные изменения скорости растворения приписать только воздействию излучения на структуру и величину поверхности. Например, в работе ³⁰ изучалось растворение облученных в ядерном реакторе окислов в различных средах (H_2SO_4 , HCl , NaOH). Было предпринято измерение величины поверхности облученных систем (табл. 1). Оказалось, что в результате атомных смещений, термических пиков, спекания поверхность заметно изменяется после облучения ис-

следованных веществ в атомном реакторе. Данный процесс помимо всего прочего зависит от свойств образца: пористости, влажности, степени дисперсности и даже от типа радиационно-химических реакций в нем. Как правило, площадь поверхности под влиянием облучения тяжелыми частицами уменьшалась. Однако в этих опытах³⁰ не удалось установить четкой связи между изменениями скорости растворения и величины поверхности.

Тем не менее в отдельных случаях роль радиационных изменений поверхности проявляется вполне отчетливо. Так, изучение скорости перехода урана в жидкую фазу при взаимодействии облученной нейтро-

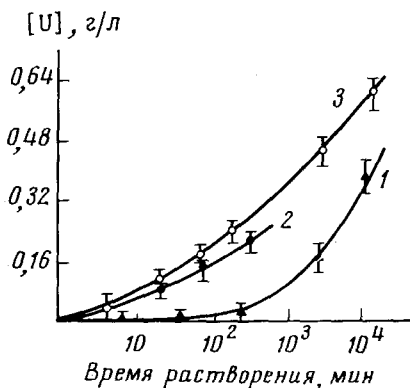


Рис. 3. Кинетика перехода урана в раствор из облученной нейтронами закиси-окиси урана; 1 — необлученная U_3O_8 ; интегральные потоки нейтронов; 2 — $1,2 \cdot 10^{16}$; 3 — $1,2 \cdot 10^{17}$ нейтрон/см²; температура $30 \pm 1^\circ C$ ³¹

нами U_3O_8 с 0,1 N раствором H_2SO_4 показало, что определяющим фактором в этом процессе является нарушение структуры поверхности окисла³¹, которое при интегральных потоках больше 10^{17} нейтрон/см² вызывает полную аморфизацию поверхности³². В таких условиях скорость растворения окисла возрастает. На рис. 3 показано, как при исследованных дозах увеличивается переход урана в раствор. Отчетливо заметно различие в поведении облученной и необлученной закиси-окиси урана. Необходимо отметить, что радиационно-химического разложения U_3O_8 под действием нейтронов практически не наблюдалось, поэтому растворимость данного окисла в H_2SO_4 осталась постоянной. Это приводило к постепенному сближению кривых растворения облученных и необлученных образцов по мере образования насыщенного раствора и растворения поверхностного нарушенного слоя. Время выравнивания концентраций составляло около 10 суток.

Все рассмотренные примеры с кристаллическими соединениями, облученными нейтронами, являются в некотором смысле неопределенными, так как в них совершенно игнорируется вклад γ -квантов, сопровождающих нейтронную бомбардировку от любого источника. В этом отношении данные работы³³ вносят некоторую ясность в рассматриваемый вопрос, поскольку на одном и том же объекте (кристаллы $SrSO_4$) определялось влияние смешанного нейтронного и γ -излучения реактора, отдельно только γ -квантов от кобальтового источника и чистого β -излучения (радиоактивные кристаллы) (табл. 2). Как оказалось, γ - и β -излучение замедляет растворение сульфата стронция в воде, а бомбардировка нейтронами ускоряет. Если учесть, что в атомном реакторе действуют одновременно нейтроны и γ -кванты, то эффект ускорения процесса растворения за счет собственно потока нейтронов на самом деле гораздо более значителен. Не исключено, что нейтроны, создавая в кристаллах очень сильные нарушения структуры, всегда способствуют растворению. Однако их влияние может маскироваться и даже со-

вершенно подавляться эффектами, связанными с γ -излучением и сокращением поверхности (см. работу²⁹), что в большинстве работ не принимается во внимание.

Подытоживая обсуждение имеющегося экспериментального материала, можно сделать вывод, что дефекты типа смещенных атомов, дислокации, зоны смещения, атомы внедрения, которые весьма эффективно создаются при бомбардировке кристаллов тяжелыми частицами, как правило, способствуют лучшему растворению облученных соединений.

IV. СВЯЗЬ МЕЖДУ РАДИАЦИОННЫМИ ДЕФЕКТАМИ И РАСТВОРЕНИЕМ СОЕДИНЕНИЙ, ОБЛУЧЕННЫХ γ -КВАНТАМИ И ЭЛЕКТРОНАМИ

Уже в первых работах по изучению влияния рентгеновского, γ -излучения и ускоренных электронов на кинетику растворения ионных кристаллов отмечалась крайне сложная зависимость изменения скорости растворения от поглощенной дозы, степени насыщения жидкой фазы растворяющейся солью и временем хранения облученных соединений^{7, 9-12, 28}. Например, оказалось, что изменение концентрации растворяющейся соли даже в небольших интервалах существенно влияет на отношение $v_{\text{обл}}/v_{\text{необл}}$ (рис. 4). Данные, приведенные на рис. 4, относятся к растворению кристаллов NaCl после воздействия рентгеновского излучения⁶. Режим процесса, согласно условиям опыта, соответствовал кинетической области растворения (число Рейнольдса $Re=4000$). Интересно отметить, что отношение $v_{\text{обл}}/v_{\text{необл}}$ растет с увеличением концентрации NaCl в растворе, в то время как абсолютная величина разности этих скоростей уменьшается, приближаясь к нулю при достижении насыщения. Последнее свидетельствует о том, что растворимость облученного кристалла равна растворимости необлученного, т. е. радиация влияет лишь на кинетические характеристики процесса межфазного взаимодействия между твердым телом и растворителем.

Для обнаружения изменения термодинамического параметра, каким является растворимость (c_0), нужно проводить опыты в адиабатических условиях; тогда выделяющаяся при растворении энергия (запасенная в кристаллах в ходе облучения) повысит температуру в данной системе, что и повлияет на величину c_0 . Возможен, очевидно, и другой путь. Радиационное воздействие должно быть при этом столь сильным, чтобы в твердой фазе произошли качественные изменения (возникли химические примеси, «осколки» соединений и др.), которые могут повлиять и на состав раствора и на значение c_0 .

К таким же выводам пришли авторы работы¹⁰ при изучении закономерностей изменения скорости растворения облученных на рентгеновской установке кристаллов NaCl, KCl, KBr в водных растворах. Кроме того, они сопоставили изменение $v_{\text{обл}}/v_{\text{необл}}$ на одних и тех же образцах, но для разных экспозиционных доз (рис. 5). Как следует из рис. 5, с увеличением дозы излучения отношение линейных скоростей растворения при прочих равных условиях плавно возрастает. Сравнение данных, полученных для различных солей, позволило также установить такое эмпирическое правило: если облучение рентгеновским излучением приводит к увеличению скорости растворения, то наблюдаемый эффект тем значительнее, чем выше энергия кристаллической решетки вещества¹⁰. Это правило на практике выполняется в рядах однотипных соединений (табл. 3).

Более детальные исследования влияния рентгеновского излучения (энергия 8 кэв) на переход ионов солей NaCl, KCl и др. в раствор в зависимости от степени недосыщения σ выполнены в работах^{11, 12}. Обнаружена анизотропия радиационного воздействия на различные грани кристаллов и установлено, что облучение не только ускоряет, но и в

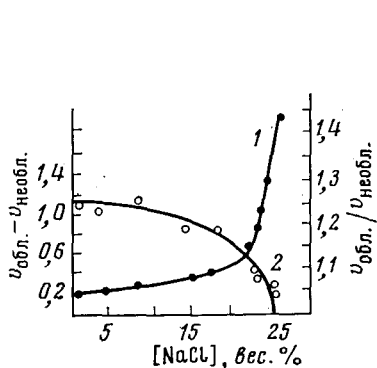


Рис. 4

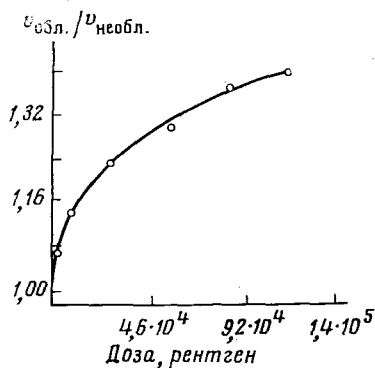


Рис. 5

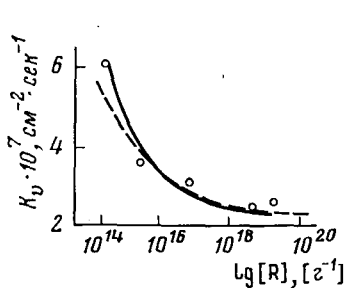


Рис. 6

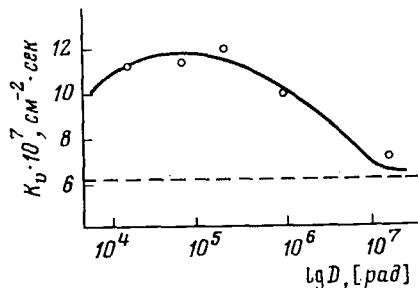


Рис. 7

Рис. 4. Зависимость отношения (1) и разности (2) линейных скоростей растворения облученных кристаллов NaCl от концентрации соли в растворе; температура 21° С, излучение рентгеновское⁷

Рис. 5. Зависимость отношения скоростей растворения облученных рентгеновским излучением кристаллов NaCl от дозы¹⁰. Концентрация NaCl в растворе, использованном для растворения, равна 26 вес.%; температура 21° С

Рис. 6. Зависимость константы скорости растворения кристаллов SrSO₄ от концентрации в кристалле дефектов (R) типа SO₄²⁻, SO₃⁻ и e_{сr}⁻³³. Пунктирная кривая соответствует расчетам по формуле (6)

Рис. 7. Изменение константы скорости растворения сульфата стронция в зависимости от поглощенной дозы D после облучения быстрыми электронами с энергией 3,5 Мэв. Пунктиром обозначено значение K₀ необлученных кристаллов⁴⁰

определенных интервалах значений σ замедляет растворение. Так, при относительном недосыщении раствора меньше 0,007 облучение кристалла NaCl приводит к повышению скорости растворения грани (100). При $\sigma > 0,007$ наблюдается понижение скорости растворения этой грани, причем максимальное понижение скорости приходится на дозу, близкую к $1 \cdot 10^5$ рад. Затем с увеличением дозы более $1,6 \cdot 10^5$ рад грань (100) облученных кристаллов NaCl снова начинает растворяться быстрее необлученной. В случае облученных кристаллов KCl таким критическим относительным недосыщением, при котором наблюдается перемена зна-

ТАБЛИЦА 3

Изменение относительной скорости растворения граней (100)
для различных щелочно-галогидных кристаллов, облученных
рентгеновским излучением (доза $1,2 \cdot 10^5$ рад)¹²

Энергия кристаллической решетки, ккал/моль	Соединение	Относительное недосыщение, σ					
		0,003	0,006	0,009	0,012	0,015	0,018
180	NaCl	1,65	1,10	0,90	0,90	0,90	0,93
164	KCl	1,15	0,97	0,83	0,78	0,76	0,82
158	KBr	1,06	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00
149	KI	0,94	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

ка воздействия облучения на растворение, является величина $\sigma = 0,005$.

Такой сложный характер зависимости между скоростью растворения грани кристалла, относительным недосыщением раствора и дозой облучения объясняется, по мнению авторов^{11, 12}, тем, что различные нарушения строения кристаллической решетки в разной степени (а иногда и противоположно) влияют на скорость растворения облученного соединения. Отмеченные закономерности присущи растворению лишь грани (100), а по другим направлениям (110) и (111) кристаллы NaCl, KCl и другие щелочные галогениды не чувствительны к действию излучений¹³.

Вероятно, наблюдаемое многими авторами замедление перехода в жидкую фазу ионов различных веществ, облученных электронами, является довольно общим и часто встречающимся случаем. Такой же эффект был обнаружен при растворении в серной кислоте γ -облученных окислов урана U_3O_8 и UO_3 ^{31, 34}. Не исключено, что такое действие γ -квантов объясняется радиационным отжигом биографических дефектов за счет рекомбинации их с возникающими радиационными дефектами противоположного знака (например, вакансии и атом в междоузлии). При этом кристалл как бы совершенствуется³⁵.

По-видимому, впервые попытка установить связь между изменением скорости растворения облученных кристаллов и концентрацией определенного типа дефектов была предпринята в работе³³. Изучалось воздействие γ -квантов на процесс растворения в воде кристаллов сульфата стронция. Оказалось, что с увеличением поглощенной дозы (независимо от мощности дозы) константа скорости растворения плавно уменьшалась, достигая некоторой постоянной величины. Например, K_v необлученной соли равнялась $6 \cdot 10^{-7}$ см⁻²·сек⁻¹, а наименьшая ее величина (при дозе $\sim 10^8$ рад) составляла $3 \cdot 10^{-7}$ см⁻²·сек⁻¹. Специально поставленными опытами было показано, что в SrSO₄ под влиянием γ -квантов кобальта-60 образуются главным образом дефекты электронного типа, т. е. локализованные на биографических дефектах дырки и электроны, представленные в основном ион-радикалами SO₄⁻, SO₃⁻ и e_{ст}⁻ (количество SO₄⁻ почти в 10 раз превышало содержание SO₃⁻)³⁶⁻³⁹. Смещенных атомов, а тем более дислокаций в данных условиях не возникает. Это облегчает установление связи между концентрацией определенных радиационных нарушений и скоростью растворения.

Оказалось, что величина K_v уменьшается с ростом концентрации SO₄⁻, SO₃⁻ и e_{ст}⁻ (рис. 6), т. е. между K_v и количеством электронных дефектов R имеется определенная корреляция. Не анализируя механизма влияния названных нарушений на процесс перехода ионов Sr²⁺ и SO₄²⁻ в жидкую фазу, основываясь только на экспериментальных дан-

ных, авторы³³ представили константу скорости растворения в таком виде:

$$K_v = K_0 + K_{обл}, \quad (5)$$

где $K_{обл} = f(R)$, а K_0 — постоянная величина. Если учесть, что $K_{обл}$ уменьшается с ростом R экспоненциально (см. рис. 6), то легко получить окончательную формулу в таком виде:

$$K_v = K_0 + K_1 \cdot \exp(-\alpha [R]), \quad (6)$$

где K_1 — постоянная; α — эмпирический параметр с размерностью *частица*⁻¹. При $[R] = 0$ (облучение отсутствует) $K_v = K_0 + K_1$; при $[R] = [R]_{\infty}$ (максимальная концентрация дефектов), $K_v \simeq K_0$. Значения K_1 и K_0 определяются по экспериментальным данным. Параметр α находится графически по наклону соответствующих кривых. Как показывают расчеты, предложенная формула удовлетворительно описывает изменение K_v от концентрации радиационных дефектов электронного типа.

Хорошим доказательством связи уменьшения K_v с ростом электронных дефектов явились опыты с отожженными кристаллами $SrSO_4$. Оказалось, что термическая обработка при 400°С в течение двух часов восстанавливала свойства γ -облученных образцов, и значение K_v для облученных образцов приближалось к K_v для необлученных³³. В ходе такого отжига в кристаллах исчезали ион-радикалы $SO_4^{\cdot-}$, $SO_3^{\cdot-}$, а также $e_{ст}^-$, что контролировалось методом ЭПР.

Следующий шаг в уточнении роли дефектов структуры, возникающих при облучении, сделан в работе⁴⁰. Воздействию потока электронов с энергией 3,5 Мэв подвергались кристаллы природного (целестин) и синтетического сульфата стронция; различие между этими образцами определялось примесями (так, целестин содержал около 1% ионов кальция, бария, магния и калия). Кроме того, в природных кристаллах целестина до облучения уже имелось довольно большое количество ион-радикалов $SO_4^{\cdot-}$, $SO_3^{\cdot-}$ и $SO_2^{\cdot-}$, образовавшихся в нем за счет β -распада ^{87}Rb , и постоянного фонового уровня радиации. Таким образом, природный сульфат стронция имел довольно большое число биогрифических дефектов (не исключен также и избыток дислокаций), которые могли служить как местами локализации дырок или электронов, так и зонами стоков для вновь образующихся радиационных дефектов. В результате облучения электронами столь больших энергий в кристаллах $SrSO_4$ помимо электронных дефектов должны формироваться и смещенные атомы, которые могут стимулировать процесс растворения. Действительно, методом ЭПР было показано, что в данном случае на первых стадиях облучения (до 10^5 рад) в $SrSO_4$ возникают почти исключительно ион-радикалы $SO_3^{\cdot-}$, $SO_2^{\cdot-}$ и SO_2^+ , а также кислород в междоузлиях. Затем постепенно накапливаются и ион-радикалы $SO_4^{\cdot-}$. В соответствии с этим константа скорости растворения сначала возрастает, достигая максимального значения, а далее постепенно падает (рис. 7).

Здесь существует конкуренция двух типов дефектов — ускоряющих и замедляющих растворение. Постепенное уменьшение K_v , вероятно, связано с накоплением точечных дефектов электронного типа, в данном случае $SO_4^{\cdot-}$ и $e_{ст}^-$, а появление смещенных атомов способствует растворению. Заметим, что с увеличением энергии электронов до 5 Мэв (количество смещенных атомов при этом, естественно, увеличивается) константа скорости растворения при дозе $\sim 10^5$ рад возрастает пример-

но в 1,5 раза по сравнению с K_0 для образцов, облученных электронами с энергией 3,5 Мэв (доза также равна 10^5 рад).

Весьма интересные результаты получены в работе⁴¹ при изучении растворения γ -облученных кристаллов LiF в дистиллированной воде, содержащей ионы железа. Авторы показали, что γ -излучение способствует формированию в кристаллах LiF двухмерных дефектов, что приводит к ускорению растворения данной соли по грани (100). Доказательством этого служило появление двойных спиралей на растворяемой грани, которых не было в отсутствие облучения. Данные фигуры растворения почти исчезли, а значение v соответственно понизилось после отжига кристаллов в течение 4 часов при 550° С.

Суммируя данные по влиянию γ -излучения и ускоренных электронов на растворение ионных кристаллов, можно сделать некоторые выводы. Простые радиационные нарушения, создаваемые γ -квантами или ускоренными электронами, при облучении в более «мягких» условиях (первичные электронные или дырочные дефекты, например ион-радикалы, локализованные электроны и т. д.) замедляют растворение. Образование смещенных атомов, вакансий и линейных дефектов, ослабляющих связи в кристаллической решетке и повышающих ее свободную энергию, способствует переходу ионов или молекул твердого тела в жидкую фазу. Возникновение различных ассоциаций вакансий и смещенных атомов в результате послерадиационных процессов может также и замедлить растворение. Поэтому знак радиационного эффекта при растворении по мере хранения таких кристаллов часто меняется на обратный.

V. ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННОГО ЗАРЯЖЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ НА СКОРОСТЬ ИХ РАСТВОРЕНИЯ

Одной из причин замедления скорости растворения облученных кристаллов, содержащих простые дефекты электронного типа, может быть радиационное заряджение кристаллов-диэлектриков^{40, 42–47}. Впервые с появлением избыточного электрического заряда в облучаемых твердых веществах столкнулись после открытия радиоактивных элементов и сопутствующих им излучений. Так, в 1900 г. Пьер и Мария Кюри опубликовали результаты своих опытов по измерению заряда солей бария, содержащих радий⁴⁸. Данный эффект получил широкое использование при изготовлении радиоактивных источников тока (атомные батареи)^{49–52}.

Обычно в атомных батареях источник излучения окружен слабопроводящей средой — вакуумом или твердым диэлектриком. В последнем случае отмечается постепенное формирование объемного заряда в слое диэлектрика. Заряджение диэлектрических материалов наблюдается также при облучении их потоком ускоренных электронов и γ -квантов^{51, 53–65}. В последнее время концепция заряджения объема и поверхности радиоактивных препаратов довольно успешно используется для объяснения закономерностей некоторых физико-химических процессов, идущих с участием радиоактивных твердых тел^{42, 47, 66–69}.

Условия формирования электрических зарядов в облучаемых материалах в зависимости от их диэлектрических свойств достаточно хорошо изучены^{54, 56, 70–73}. Дана общая теория этого явления^{51, 52, 59, 61, 73, 74}, предложены как эмпирические, так и теоретические формулы, позволяющие оценить и величину радиационно-стимулированного заряда^{61, 62} и величину поляризации заряженных при облучении различных образцов^{65, 72}. Разработана теория и выполнены измерения накопления элект-

рических зарядов в радиоактивных кристаллах неорганических солей^{42, 75-77}.

Как показывает опыт, независимо от механизма образования радиационного заряда и от его распределения в объеме твердого тела при определенных условиях наблюдаются электрические пробоя, которые иногда сопровождаются появлением фигур Лихтенберга^{71, 78-80}. Это означает, что внутри облученного образца возникает градиент электрического поля, превышающий пробойное напряжение, т. е. $E > 10^4 - 10^6$ в/см. Например, при облучении электронами с энергией 1—2 Мэв кристаллов LiF в них (при экспозиционных дозах $1 \cdot 10^{15} - 1 \cdot 10^{17}$ электрон/см²) развиваются древовидные каналы — следы пробоев как в ходе облучения, так и после него. Одновременно вдоль каналов и в объеме кристалла появляется большое количество краевых дислокаций и частички коллоидного лития. Все это накладывается на радиационные дефекты, создаваемые излучением⁸¹. Отсутствие пробоев не означает отсутствия избыточного радиационного заряда в облученных потоком ионизирующих частиц диэлектриках; заряджение, естественно, ведет к появлению объемной поляризации, которая сохраняется длительное время и после прекращения воздействия радиации.

Несмотря на то что электризация твердых тел и формирование радиационного заряда довольно хорошо изучены, систематических исследований влияния электрического поля на свойства твердых образцов, радиационные и радиационно-химические превращения в них, а также на различные гетерогенные процессы практически пока нет. Однако в отдельных сообщениях можно найти интересные сведения о связи между заряджением и свойствами твердых тел.

Формирование радиационного заряда оказывает сильное влияние на кинетику образования и распределение радиационных дефектов в кристаллах^{21, 82}, на работу выхода электрона и каталитические свойства твердых окисных катализаторов^{66-68, 83}. Подробно изучено влияние электрического поля на химические и радиационно-химические процессы в газах и жидкостях (см. обзор Тальрозе⁸⁴).

Имеются экспериментальные данные (правда, качественные) о заметном влиянии внешнего электрического поля и заряджения твердой фазы на сорбционные явления как из жидкой^{47, 85, 86}, так и из газовой фаз^{68, 69, 87, 88}. Например, на положительно заряженных кристаллах из растворов более эффективно поглощаются анионы⁸⁶ и коллоидные частицы, несущие отрицательный заряд⁸⁵. Следовательно, наличие внешнего электрического поля в такой гетерогенной системе, как твердое тело — растворитель, или появление избыточного заряда на границе раздела фаз при облучении или поляризации заметно изменяет скорость процессов, являющихся составными элементами растворения (сорбция, кристаллизация, ориентирование или разориентация молекул на межфазовой границе, скорость их движения в растворе и т. д.). Все это позволяет считать, что и ход собственно растворения должен зависеть в определенной степени от электрического поля в данной системе. Первые же эксперименты, выполненные в этом направлении, подтвердили высказанную гипотезу^{45, 46}.

Наиболее разработана в настоящее время теория растворения заряженных кристаллических веществ — диэлектриков. Впервые предположение о возможной связи между заряджением кристаллов и скоростью их растворения было сделано в работе⁸⁹ при изучении растворения радиоактивных кристаллов сульфата стронция в воде. Затем прямыми опытами было доказано, что поляризованные постоянным внешним электрическим полем кристаллы NaCl, SrSO₄ и др. растворяются мед-

ленные неполяризованных соединений^{45, 90}. Определенное влияние оказывает и поляризация растворителя; поэтому изменение K_v зависит во многом от соотношения диэлектрических постоянных твердой и жидкой фаз⁹⁰. Большое значение имеет также величина собственной растворимости соединений (рис. 8). Действительно, согласно рис. 8, по мере возрастания напряженности поля E , при котором поляризовались кристаллы, наиболее сильно понижается K_v у целестина, имеющего самую низкую среди исследованных веществ растворимость. Относительное уменьшение K_v в ряду однотипных солей (NaCl, LiF, NaF) значительно для фтористого лития — соединения, менее растворимого по срав-

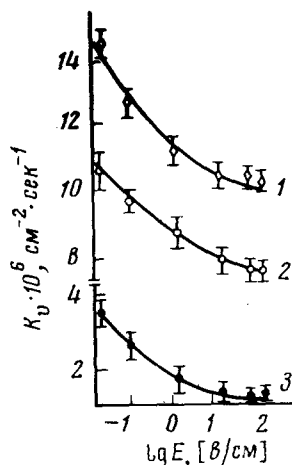


Рис. 8

Рис. 8. Изменение константы скорости растворения в воде при различных значениях напряженности электрического поля E (следовательно, и от поляризации кристалла)^{90, 91}: 1 — NaF, 2 — LiF, 3 — SrSO₄.

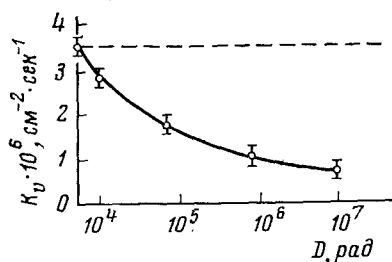


Рис. 9

Рис. 9. Растворение монокристаллов целестина в дистиллированной воде при 25°С после облучения кристаллов потоком электронов с энергией 3,5 Мэв. Пунктирная линия соответствует необлученным кристаллам⁴⁰.

нению с NaF и обладающего более высоким значением диэлектрической постоянной.

Объяснение наблюдаемых изменений скорости растворения вытекает из общих представлений теории растворения и предположения, что K_v можно представить в форме двух сомножителей — зависящего и не зависящего от поляризации кристалла⁴⁵. Теоретический анализ влияния заряжения кристаллов на их кинетику растворения показал, что константа скорости растворения довольно сложным образом зависит от диэлектрических свойств кристалла, окружающей среды, строения двойного слоя на границе раздела фаз кристалл — раствор и напряженности электрического поля внутри кристалла^{45, 91}. Было установлено⁴⁵, что с увеличением напряженности электрического поля в кристалле и при не слишком малых величинах объемной концентрации жидкой фазы K_v уменьшается независимо от знака заряда, локализованного в кристалле. Суть такого влияния заключается в том, что поляризованной молекуле — диполю приходится затрачивать дополнительную работу на преодоление сил электростатического взаимодействия при выходе из заряженного образца в жидкую фазу.

Опыт показывает, что обычно при растворении облученных солей, заряд в которых (и поляризация) обязан неравномерному распределению в объеме кристалла носителей, возникших при облучении, крайне сложно выделить влияние какого-либо одного фактора: заряжения, радиационных дефектов электронного типа, смещенных атомов или структурных изменений поверхности. Это вызвано тем, что все из перечисленных последствий воздействия радиации на кристалл тесным образом связаны между собой. Однако попытаемся проанализировать изменение K_0 облученных кристаллов, которые могут быть приписаны радиационному заряжению.

Как было установлено ^{36, 38, 39}, в кристаллах SrSO_4 , облучаемых потоком γ -квантов или ускоренных электронов, возникают такие дефекты, как SO_4^- , SO_3^- , $e_{\text{ст}}^-$. При температурах ниже -100°C в случае γ -излучения, или при комнатных в случае облучения электронами с энергией $\sim 1 \text{ Мэв}$, образуются практически только ион-радикалы SO_4^- и термализованные электроны, захватываемые ловушками. Дефектов типа смещенных атомов не образуется. Именно с такими кристаллами SrSO_4 выполнялись опыты в работе ⁴⁰. Изменение скорости растворения природного целестина (SrSO_4), облученного ускоренными электронами с энергией $\sim 1 \text{ Мэв}$, показано на рис. 9.

Эксперименты ставились следующим образом. Кристаллы облучали при температурах $20\text{--}30^\circ\text{C}$ (при этом, как показывает опыт, возникал радиационный заряд и ион-радикалы SO_4^- и $e_{\text{ст}}^-$), и сразу же после облучения растворяли при 25°C в дистиллированной воде. Перед растворением верхний слой кристаллов, нарушенный облучением, снимали путем частичного растворения. В таких условиях изменения K_0 можно было связать только с радиационным заряжением и образованием дефектов электронного типа. Как видно из рис. 9, свежеооблученные электронами кристаллы целестина растворяются медленнее необлученных образцов. Очевидно, решающее влияние в этом случае оказывает радиационное заряжение, которое перекрывает действие радиационных дефектов. По мере хранения кристаллов (несколько месяцев) заряд, созданный облучением, частично стекал (точнее, часть заряда, не связанная с образовавшимися радиационными дефектами, концентрация которых за это время не изменилась), и значение K_0 несколько увеличивалось, приближаясь к величине константы скорости необлученного образца. После термического отжига, когда исчезали и все дефекты, свойства облученных и необлученных кристаллов совпадали.

Хорошим подтверждением объяснения результатов, полученных с кристаллами облученного целестина, служат опыты с поляризованными образцами этого же минерала (рис. 8, кривая 3) ⁴⁰: K_0 плавно понижается с возрастанием напряженности электрического поля, вызывающего поляризацию кристалла (ср. рис. 8 и 9).

В другой серии опытов облучению быстрыми электронами подвергали кристаллы LiF ⁴¹. Толщина пластин LiF подбиралась такой, чтобы практически все электроны поглощались в образце. В соответствии с теорией радиационного заряжения и экспериментальными определениями, средний избыточный объемный заряд был отрицателен. Одни из облученных кристаллов помещали в электрическое поле, направление которого усиливало радиационную поляризацию. Другие помещали в поле таким образом, чтобы его действие способствовало деполяризации (разрядке) облученного фторида лития. Результаты этих экспериментов приведены в табл. 4. Видно, что наименьшее значение K_0 имеют кристаллы, в которых радиационная поляризация, обусловленная неравномерностью распределения (и избытком) зарядов, усилена дейст-

ТАБЛИЦА 4

Изменение константы скорости растворения облученных электронами кристаллов фторида лития с последующей поляризацией их во внешнем электрическом поле напряженностью 1500 в/см⁹¹ *

Условия эксперимента	$K_v \cdot 10^6$, см ² ·сек ⁻¹
Поле отсутствует, кристалл не облучен	12,4
Поле не накладывалось на облученный кристалл	11,2
Электрическое поле способствует разрядке облученного кристалла (деполяризация)	11,4
Электрическое поле усиливает поляризацию облученного кристалла	9,4

* Поглощенная доза при облучении составляла $5 \cdot 10^6$ рад. Время поляризации (деполяризации) 48 час.

нием электрического поля. Уменьшение поляризации при вынужденной разрядке облученного LiF приводит к увеличению скорости растворения.

Проделанные опыты показывают, что при облучении в отдельных случаях можно обнаружить влияние радиационного заряжения в чистом виде. Обычно оно маскируется, а часто и перекрывается действием радиационных дефектов. Очевидно, в облученных соединениях одновременно проявляется по крайней мере два противоположных фактора: замедление растворения за счет радиационной поляризации и ускорение перехода ионов твердого тела в раствор вследствие образования радиационных дефектов.

VI. РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ И РАСТВОРЕНИЕ

При использовании энергии ионизирующего излучения для регулирования процессов растворения можно не только облучать кристаллы до их взаимодействия с растворителем, но и попытаться воздействовать на всю систему растворитель — растворяемое вещество. В этом случае энергия излучения поглощается главным образом жидкой фазой, поскольку ее количество, как правило, во много раз превосходит вес растворяемого соединения. Кроме того, обычно растворение идет быстро и поглощенные твердым веществом дозы излучения будут гораздо меньше тех, которые вызывают изменение скорости растворения при предварительном облучении кристаллов. Следовательно, основные радиационные процессы будут идти в жидкой фазе и воздействие излучения на растворение будет косвенное, путем взаимодействия продуктов радиолиза растворителя с твердой фазой.

Несколько иные условия возможны при растворении радиоактивных солей (частный случай растворения непосредственно при облучении). Как легко понять, здесь имеют место все явления, сопровождающие растворение облученных твердых тел: радиационное заряжение, накопление радиационных дефектов, нарушения структуры поверхности и радиолиз жидкой фазы. Если же учесть, что с такими солями имеет дело «атомная технология», то становится понятным, что изучение растворения непосредственно под облучением представляет особый интерес.

Исследование закономерностей процесса растворения непосредственно в поле γ -излучения выполнялось на примере растворения окислов урана UO_2 и U_3O_8 в кислых или щелочных средах⁹²⁻⁹⁴; скорость этого процесса зависит от гетерогенной реакции окисления U (IV) до U (VI)⁹⁵. При гидрометаллургической переработке урановых руд обычно в жидкую фазу прибавляют различные окислители (H_2O_2 , O_2 , MnO_2 и др.), что способствует переводу U (IV) в U (VI) и вследствие большей скорости растворения окислов U (VI) по сравнению с U (IV) приводит к более эффективному извлечению урана из руд^{96, 97}.

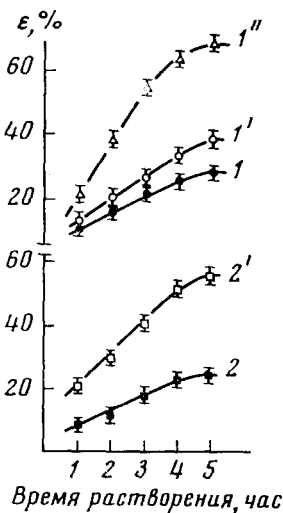


Рис. 10

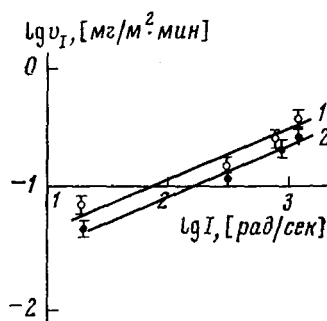


Рис. 11

Рис. 10. Изменение степени перехода урана ϵ в жидкую фазу при растворении UO_2 и U_3O_8 в $0,1 \text{ N}$ растворе H_2SO_4 : 1 — U_3O_8 , система не облучалась; 1' и 1'' — U_3O_8 , облучение велось в процессе растворения, мощность дозы 20 и $1,2 \cdot 10^3 \text{ рад/сек}$ соответственно; 2 — UO_2 , система не облучалась; 2' — UO_2 , γ -облучение велось в процессе растворения, мощность дозы $1,2 \cdot 10^3 \text{ рад/сек}$ ⁹²

Рис. 11. Зависимость $\lg v_I$ от логарифма мощности дозы γ -излучения для UO_2 (1) и U_3O_8 (2) при растворении окислов в $0,1 \text{ N}$ растворе H_2SO_4 . Определения v_I по формуле (8) выполнены для интервала времени растворения 0–60 мин^{92, 94}

Опыты по изучению процесса растворения в поле γ -излучения выполнялись с тонкодисперсными порошками UO_2 и U_3O_8 , которые готовились по обычной методике⁹⁵. Облучение ^{60}Co проводилось на воздухе в открытых термостатируемых сосудах при свободном доступе воздуха (азрированные растворы). Мощности дозы, при которых велись эксперименты, изменялись от 20 до 10^3 рад/сек . В качестве растворяющих агентов были взяты $0,1 \text{ N}$ раствор H_2SO_4 и карбонатный раствор ($40 \text{ г/л Na}_2\text{CO}_3$ и 30 г/л NaHCO_3 , $\text{pH} \approx 10$), которые наиболее часто употребляются в технологии переработки урановых руд⁹⁶⁻⁹⁸.

На рис. 10 представлены результаты определения степени перехода урана (ϵ) в раствор при различных мощностях дозы. Значение ϵ определялось из выражения:

$$\epsilon = ([\text{U}]_{\text{р-р}} / [\text{U}]_{\text{тв}}) \cdot 100, \quad (7)$$

где $[U]_{p-p}$ — количество урана в жидкой фазе к моменту времени t , $[U]_{тв}$ — начальное количество урана в твердой фазе. Как видно из рис. 10, под влиянием γ -излучения степень перехода урана в жидкую фазу возрастает. При мощностях дозы $1,2 \cdot 10^3$ рад/сек ϵ повышается приблизительно в 2,5 раза для U_3O_8 и в 2,1 раза в случае UO_2 . Для больших интенсивностей излучения при длительном растворении (более двух часов), когда жидкая фаза насыщалась ураном и начинал сказываться расход H_2SO_4 , прирост скорости растворения уменьшался. Аналогичная связь между зависимостью ϵ от мощности дозы характерна для растворения окислов урана и в карбонатном растворе⁹³. Оценка воздействия γ -излучения на переход урана в раствор проводилась в цитируемых работах путем сравнения скоростей растворения, отнесенных к единице поверхности окислов.

Как показали опыты, по крайней мере в течение первого часа величина v не зависит от интегральной дозы, так как в ходе γ -облучения при фиксированной мощности дозы скорость растворения UO_2 остается постоянной. С увеличением мощности дозы v закономерно повышается. Временной интервал постоянных значений v сокращается с ростом мощности дозы, что вызвано в основном постепенным насыщением жидкой фазы ураном. Отмеченные закономерности изменения v присущи растворению окислов урана как в 0,1 N растворе серной кислоты, так и в карбонатном растворе.

Это, по мнению авторов работ^{92, 94}, показывает, что решающим фактором, ускоряющим переход урана в жидкую фазу (по крайней мере, на первых стадиях растворения), является взаимодействие растворяющегося окисла с радикальными продуктами радиолиза воды, концентрация которых зависит от интенсивности излучения. Данный вывод подтверждается и опытами с акцепторами радикалов, добавление которых в раствор резко понижает эффективность действия γ -излучения. Так, прибавление к раствору серной кислоты $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л CH_3OH , являющегося акцептором радикалов OH , снижало величину ϵ в 1,3 раза при мощности дозы ~ 400 рад/сек⁹⁴. Конечно, нельзя полностью исключить влияние молекулярных продуктов радиолиза воды, например H_2O_2 и др., но их действие может проявляться лишь на более поздних стадиях растворения, когда они накопятся в достаточных количествах. По крайней мере в течение первых двух часов их влияние можно не учитывать.

Опыт показывает, что увеличение v с ростом мощности дозы (I) не связано с радиационными эффектами в твердой фазе, так как предварительное γ -облучение U_3O_8 или UO_2 в вакууме даже несколько замедляет растворение^{31, 34}. Следовательно, ускорение растворения вызвано окислением U (IV) до U (VI) продуктами радиолиза жидкой фазы на поверхности растворяющегося окисла. На основании этого авторы связывают скорость растворения окислов урана с интенсивностью γ -излучения. Было показано, что на начальных стадиях растворения как для кислот, так и для карбонатных сред, выполняется такая зависимость⁹²:

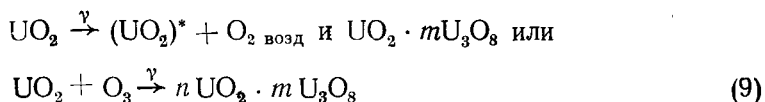
$$\lg v_I = \text{const} + \frac{1}{2} \lg I, \quad (8)$$

где v_I — вклад в общую скорость растворения, определяемый действием облучения. Основной предпосылкой при выводе данной формулы является предположение о главенствующей роли в процессе растворения радикальных продуктов радиолиза воды^{99, 100}: OH , HO_2 (сернокислый раствор), O_2^- и CO_3^- (карбонатный раствор), которые являются сильными окислителями^{101, 102}. Эти радикальные продукты окисляют

уран на поверхности растворяющихся окислов до шестивалентного состояния, что и ускоряет процесс растворения в целом. Стационарная концентрация радикальных продуктов в жидкой фазе в соответствии с принятой схемой радиолиза, оказалась пропорциональной $I^{1/2}$. Это и определило конечный вид формулы (8).

Зависимость $\lg v_t$ от $\lg I$ при растворении окислов урана в серной кислоте приведена на рис. 11, из которого видно, что наклон прямых в соответствии с формулой (8) в пределах ошибки опытов равен 0,5 как для UO_2 , так и для U_3O_8 . Отклонения от линейной зависимости наблюдаются для мощностей доз $1,2 \cdot 10^3$ рад/сек, когда, вероятно, накапливающаяся перекись водорода (молекулярный продукт радиолиза) ускоряет растворение окислов. Было замечено также, что после 2—3 часов растворения экспериментальные результаты перестают удовлетворять формуле (8). Это, по мнению авторов⁹², вызвано расходом H_2SO_4 и изменением поверхности растворяющихся окислов (при выводе выражения (8) данные параметры считались постоянными), которое невозможно с достаточной точностью оценить известными методами. Формула (8) довольно точно выполняется также и в экспериментах с растворением UO_2 и U_3O_8 в карбонатном растворе натрия^{93, 94}. Наклон прямых $\lg v_t$ от $\lg I$ для карбонатной среды также равен $1/2$; это свидетельствует о правомерности основных допущений, сделанных при выводе (8).

В случае двуокиси урана дополнительная интенсификация его растворения может быть достигнута также за счет предварительного радиационно-химического окисления U (IV) в твердой фазе, если γ -облучение сухого окисла проводить в присутствии воздуха. Так, данные рентгеноструктурного анализа показали, что UO_2 , подвергнутый воздействию γ -квантов на воздухе, при поглощенных дозах $\sim 10^8$ рад, переходит на 20% в закись-окись. Вероятно, радиационное окисление UO_2 на воздухе идет по такой схеме:



Кислород, участвующий в окислении UO_2 , может содержаться в самой двуокиси (в порах, трещинах) или поступать из окружающей среды.

Образование U(VI) в предварительно облученной γ -квантами двуокиси урана сказывается и на скорости растворения UO_2 , так как лимитирующий растворение переход $U(IV) \rightarrow U(VI)$ частично осуществляется уже в твердой фазе под влиянием γ -облучения¹⁰³⁻¹⁰⁵.

К сожалению, исследование процессов растворения непосредственно в поле ионизирующего излучения, что может быть перспективно с практической точки зрения, ограничивается пока только упомянутой системой окислы урана — раствор серной кислоты или карбонатная среда^{92-94, 103-105}.

Дальнейшие работы в этом направлении, очевидно, дадут много новых интересных сведений как в прикладном, так и в научном отношении.

VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как следует из рассмотренного материала, на скорость растворения облученных твердых тел оказывает влияние ряд факторов, которые часто действуют в противоположных направлениях. При этом в зависимости от условий растворения решающее значение может иметь лишь

один тип дефектов, а другие, хотя их концентрация и высока, играют пассивную роль.

Основные эффекты радиационно-кинетических явлений при растворении связаны с образованием радиационных нарушений, изменением структуры поверхности и зарядением облученных твердых тел. Однако их вклад во многом определяется природой конкретного вещества. Например, в случае металлов не имеет смысла принимать во внимание радиационное зарядение, так как заряды быстро стекают и рекомби-

ТАБЛИЦА 5

Влияние радиационных дефектов на кинетику растворения твердых тел⁴³

Радиационный эффект	Изменение скорости растворения	Способ уменьшения влияния данного эффекта
Смещенные атомы и линейные дефекты	Ускорение	Отжиг
Локализованные электроны или дырки, радикалы (электронные дефекты)	Ускорение или замедление	Отжиг
Разрыхление поверхности. Радиационная полировка поверхности	Ускорение, Замедление	Отжиг, перекристаллизация, растворение поверхностных слоев
Радиационное зарядение	Замедление	Отжиг, длительная выдержка кристаллов перед их растворением
Растворяющиеся продукты радиолиза твердого тела	Ускорение, замедление	Отжиг, смена жидкой фазы
Продукты радиолиза жидкой фазы	Ускорение (если в процессе растворения идет гетерогенное окисление или восстановление). Не оказывают влияния на растворение, идущее без окисления (восстановления) твердой фазы	Введение акцепторов радикалов в жидкую фазу, работа с неокисляющимися солями

нируют с носителями противоположного знака. Это же относится к любым неметаллическим образцам, собственная проводимость которых более 10^{-5} (ом·см)⁻¹.

Многообразие радиационных эффектов и их воздействия на скорость растворения создает определенные трудности при изучении данного явления⁴³. Однако имеются способы для снижения влияния того или иного изменения структуры на процесс растворения (см. табл. 5). Как видно из табл. 5, в принципе можно подобрать такие условия, что после соответствующей обработки облученного соединения действие излучений на процесс растворения станет несущественным.

Перспективной областью использования энергии излучения для стимулирования гетерофазных реакций (в том числе и растворения) является облучение целиком всей системы твердое тело — растворитель. Необходимым условием здесь является идущее на поверхности раздела фаз окисление (или восстановление) растворяемого соединения. Если оно лимитирует растворение, то ионизирующая радиация может быть эффективным методом воздействия на процесс в целом.

Дальнейшее развитие исследований и практического использования радиационно-стимулированного растворения твердых веществ зависит от решения ряда теоретических и экспериментальных задач.

1. Разработка теории влияния точечных дефектов различного типа (в первую очередь электронных) на скорость растворения.

2. Исследование воздействия различных примесей в кристаллической решетке на последующее растворение облученных веществ.

3. Изучение влияния одного определенного типа дефектов на значение K_v различных систем; разработка методов подавления (или формирования) нежелательных в данном конкретном случае радиационных нарушений. Очевидно, здесь будет весьма перспективным использование светового воздействия на данную систему.

4. Более широкое исследование эффектов облучения твердой и жидкой фаз совместно; подбор оптимальных условий для селективного ускорения растворения сложных систем под облучением.

Развитие этих направлений не только расширит и углубит наши представления о механизме растворения твердых тел, но и несомненно позволит разработать новые практические методы регулирования гетерофазных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Simnad, R. Smoluchowski, J. Chem. Phys., 23, 1961 (1955).
2. А. В. Бялобжеский, Радиационная коррозия, «Наука», М., 1967.
3. М. Бенедикт, Т. Пигфорд, Химическая технология ядерных материалов, Атомиздат, М., 1960.
4. А. Б. Здановский, Кинетика растворения природных солей в условиях вынужденной конвекции, Госхимиздат, Л., 1956.
5. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Физматгиз, М., 1959.
6. Р. Л. Мюллер, Ж. физ. химии, 7, 388 (1936).
7. И. Г. Берзина, А. Ф. Наумов, П. А. Савинцев, Кристаллография, 6, 460 (1961).
8. В. И. Спицын, В. В. Громов, Т. Н. Беспалова, ДАН СССР, 179, 144 (1968).
9. И. Г. Берзина, П. А. Савинцев, Кристаллография, 7, 159 (1962).
10. И. Г. Берзина, А. Ф. Наумов, П. А. Савинцев, Изв. Томского политехн. ин-та, 122, 39 (1962).
11. А. Ф. Наумов, в сб. Действие излучений на свойства материалов, Межвуз. сборник трудов, Новосибирск, вып. 2, стр. 108, 1963.
12. А. Ф. Наумов, П. А. Савинцев, Изв. Томского политехн. ин-та, 140, 146 (1965).
13. А. Ф. Наумов, П. А. Савинцев, Там же, 140, 171 (1965).
14. Сб. Элементарные процессы роста кристаллов, ред. Г. Г. Леммлейн, А. А. Чернов, ИЛ, М., 1959.
15. W. R. Burton, N. Carbera, Disc. Faraday Soc., 5, 33 (1949).
16. F. C. Frank, Там же, 5, 48 (1949).
17. M. B. Ives, J. Phys. Chem. Solids, 24, 275 (1963).
18. M. Miadokowa, Z. Phys. Chem., 236, 222 (1967).
19. Дж. Динс, Дж. Винйард, Радиационные эффекты в твердых телах, ИЛ, М., 1960.
20. Г. И. Нацвлишвили, Н. Г. Полигов, С. Ф. Гец, в сб. Электронные и ионные процессы в твердых телах, «Мецниереба», Тбилиси, 1965, стр. 46.
21. T. Hibi, K. Ishikawa, J. Phys. Soc. Japan, 13, 709 (1958).
22. T. Tomiki, Там же, 14, 230 (1959).
23. T. Tomiki, Там же, 14, 304 (1959).
24. Е. В. Колонцова, М. И. Жестовская, Кристаллография, 5, 56 (1960).
25. К. К. Шварц, Д. О. Калнинь, Э. Э. Фелдмане, в сб. Радиационная физика. Ионные кристаллы, т. 3, «Зинатне», Рига, 1965, стр. 3.
26. К. К. Шварц, Ю. А. Экманис, Там же, 1966, стр. 111.
27. К. К. Шварц, Ю. А. Экманис, в сб. Радиационная физика неметаллических кристаллов, «Наукова думка», Киев, 1967, стр. 348.
28. И. Г. Берзина, И. Б. Берман, Кристаллография, 7, 330 (1962).
29. C. Jech, R. Kelly, Colloq. Internat. applic. Faisceaux. ioniques technol. semicond., Grenoble, 1967, p. 305.
30. G. R. Giltmore, G. W. Newton, Proceed. Nucl. and Radiat. Chem., Symposium Poona, A. E. C. India, 1967, p. 59.
31. В. В. Громов, А. С. Медведев, Радиохимия, 13, 716 (1971).
32. R. M. Berman, M. L. Bleiberg, W. Yeniscavich, J. Nucl. Materials, 2, 129 (1960).
33. В. В. Громов, Т. Н. Беспалова, Химия высоких энергий, 2, 263 (1968).
34. В. И. Спицын, В. В. Громов, А. С. Медведев, ДАН СССР, 178, 397 (1968).
35. F. Seitz, Rev. Mod. Phys., 26, 7 (1954).
36. Л. Г. Карасева, В. В. Громов, Химия высоких энергий, 5, 523 (1971).
37. В. И. Спицын, В. В. Громов, Л. Г. Карасева, ДАН СССР, 159, 178 (1964).
38. В. И. Спицын, Б. Г. Еришов, Л. И. Барсова, Г. Ю. Попова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1691.

39. В. И. Спицын, Л. И. Барсова, Б. Г. Ершов, Г. Ю. Попова, ДАН СССР, 197, 1355 (1971).
40. Т. Н. Пархаева, В. В. Громов, В. И. Спицын, ДАН СССР, 202, 639 (1972).
41. M. B. Ives, T. R. Ramachandran, J. Appl. Phys., 38, 2121 (1967).
42. В. И. Спицын, В. В. Громов, Физико-химические свойства радиоактивных твердых тел, Атомиздат, М., 1973.
43. В. В. Громов, Химия высоких энергий, 8, 457 (1974).
44. В. В. Громов, Атомная энергия, 26, 250 (1969).
45. В. В. Громов, В. С. Крылов, ДАН СССР, 192, 123 (1970).
46. Т. Н. Пархаева, В. В. Громов, Ж. физ. химии, 47, 1987 (1973).
47. V. I. Spitsyn, V. V. Gromov, J. Res. Inst. Catalysis, Hokk. Univ. Japan, 19, 1 (1971).
48. P. Curie, M. Curie, Compt. rend., 130, 647 (1900).
49. У. Корлис, Д. Харви, Источники энергии на радиоактивных изотопах, «Мир», М., 1967.
50. B. Gross, P. V. Murphy, Nucleonics, 19, № 3, 86 (1961).
51. B. Gross, S. V. Nablo, J. Appl. Phys., 38, 2272 (1967).
52. B. Gross, M. Perlman, Там же, 43, 853 (1972).
53. М. Г. Анцилевич, В. М. Ленченко, Л. А. Софиенко, Атомная энергия, 31, 271 (1971).
54. А. А. Воробьев, О. Б. Евдокимов, Н. П. Тубалов, Физика твердого тела, 13, 3691 (1971).
55. А. А. Воробьев, О. Б. Евдокимов, Н. П. Тубалов, Химия высоких энергий, 6, 142 (1972).
56. А. А. Воробьев, О. Б. Евдокимов, Е. С. Кутуков, Н. П. Тубалов, Неорганич. материалы, 9, 1237 (1973).
57. Е. К. Завадовская, Ю. М. Анненков, Г. М. Молофиев, Изв. ВУЗов, Физика, 1969, № 11, 130.
58. М. И. Корнфельд, Физика тв. тела, 10, 2422 (1968).
59. В. М. Ленченко, Атомная энергия, 29, 53 (1970).
60. Н. П. Тубалов, Изв. ВУЗов, Физика, 1972, № 11, 118.
61. G. Asch, M. C. Felix, R. Ongaro, Ind. atom., 10, № 9—10, 79 (1966); 10, № 11, 66 (1966).
62. R. G. Brown, J. Appl. Phys., 38, 3904 (1967).
63. V. Dennis, Там же, 42, 5430 (1971).
64. R. Kikuchi, T. Asada, M. Kawanishi, Chem. Inst. Scient. and Industr. Res. of Osaka Univ., 24, 3538 (1967).
65. P. V. Murphy, B. Gross, J. Appl. Phys., 35, 171 (1964).
66. А. А. Баландин, В. И. Спицын, Н. П. Добросельская, И. Е. Михайленко, ДАН СССР, 137, 678 (1961).
67. В. И. Спицын, А. А. Баландин, И. Е. Михайленко, Н. П. Добросельская, Там же, 146, 1128 (1962).
68. В. Г. Бару, Ф. Ф. Волькенштейн, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 1935.
69. В. Г. Бару, Успехи химии, 32, 1340 (1963).
70. Е. К. Завадовская, З. М. Сырицкая, В. А. Стародубцев, В. Г. Вахромеев, в сб. Радиационная физика неметаллических кристаллов, т. 3, часть 3, «Наукова думка», Киев, 1971, стр. 149.
71. J. Furuta, K. Hiraoka, S. Okamoto, J. Appl. Phys., 37, 1873 (1966).
72. T. M. Proctor, Phys. Rev., 116, 1436 (1959).
73. B. Gross, A. Brodly, A. Pinkerton, J. Appl. Phys., 31, 1035 (1960).
74. P. V. Murphy, S. C. Ribero, F. Milanez, J. Chem. Phys., 38, 2400 (1963).
75. В. В. Громов, В. И. Спицын, Радиохимия, 14, 795 (1972).
76. В. В. Громов, В. В. Суриков, Атомная энергия, 32, 172 (1972).
77. А. Г. Сахаров, В. В. Громов, Ж. физ. химии, 50, 1513 (1976).
78. Ю. С. Деев, М. С. Круглый, В. К. Ляпидевский, Атомная энергия, 29, 303 (1970).
79. Е. К. Завадовская, В. А. Стародубцев, Изв. Томского политехн. ин-та, 170, 125 (1969).
80. N. Mitsui, M. Sone, K. Horii, J. Inst. Electronic. Eng. (Japan), 90, 2532 (1970).
81. K. Kubo, J. Appl. Phys., 37, 4722 (1966).
82. M. Lehovics, J. Chem. Phys., 21, 1123 (1953).
83. Б. Ю. Айнбinder, Э. Х. Еникеев, Г. Н. Пирогова, В. И. Спицын, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 966.
84. V. L. Talrose, Action Chimiques et Biologiques des Radiations, Paris, Masson et Cie, 1967, p. 87.
85. В. В. Громов, В. И. Трофимов, В. М. Лукьянович, В. И. Спицын, ДАН СССР, 178, 1307 (1968).
86. В. И. Спицын, В. В. Громов, Там же, 156, 427 (1964).
87. Ф. Ф. Волькенштейн, Вестник МГУ, 1957, № 4, 79.

88. Л. И. Иванков, З. В. Соляник, Укр. физ. ж., 13, 852 (1968).
89. В. В. Громов, Т. Н. Беспалова, в сб. Радиационная физика, т. 4, «Зинатне», Рига, 1966, стр. 531.
90. Т. Н. Пархаева, Автореферат канд. дисс., ИФХ АН СССР, М., 1972.
91. В. В. Громов, Т. Н. Пархаева, В. С. Крылов, Ж. физ. химии, 47, 107 (1973).
92. В. И. Спицын, В. В. Громов, Д. Абдулаев, ДАН СССР, 216, 356 (1974).
93. В. В. Громов, Т. Н. Пархаева, Химия высоких энергий, 11, № 3, 275 (1977).
94. В. В. Громов, Т. Н. Пархаева, Д. Абдулаев, Воздействие ионизирующего излучения на гетерогенные системы, Тезисы докладов, «Наука», М., 1976, стр. 69.
95. J. Celeda, J. Comerhara, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 2561 (1966).
96. Н. П. Галкин, Б. Н. Судариков, У. Д. Верятин, Технология урана, Атомиздат, М., 1964.
97. Koble Robert A., Пат. США № 3081147; «Official Gazette», № 2, март 1963.
98. В. К. Марков, А. В. Виноградов, С. В. Елинсон, А. Е. Клыгин, И. В. Моисеев, Уран, методы его определения, Атомиздат, М., 1964.
99. А. К. Пикаев, Дозиметрия в радиационной химии, «Наука», М., 1975.
100. В. Н. Шубин, С. А. Кабакчи, Теория и методы радиационной химии воды, «Наука», М., 1969.
101. R. R. Hentz, Farhataziz, D. J. Milaer, M. Burton, J. Chem. Phys., 47, 374 (1967).
102. Б. Г. Ершов, О. Ф. Ходжаев, А. К. Пикаев, Химия высоких энергий, 2, 35 (1968).
103. В. В. Громов, Д. Абдулаев, Н. А. Яценко, Радиохимия, 16, 646 (1974).
104. В. В. Громов, Д. Абдулаев, В. И. Спицын, Воздействие ионизирующего излучения на гетерогенные системы, Тезисы докладов, «Наука», М., 1976, стр. 24.
105. Д. Абдулаев, В. В. Громов, С. А. Ерматов, Труды Респ. конф. по физике твердого тела и теплофизике, Изд. АН КазССР, Алма-Ата, (в печати).

Институт физической химии АН СССР, Москва