

Технеций: поведение в процессах переработки облученного ядерного топлива и в объектах окружающей среды

Н.Н.Попова, И.Г.Тананаев, С.И.Ровный, Б.Ф.Мясоедов

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 19, факс (095)938–2054*

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Производственное объединение «Маяк»
456780 Озерск Челябинской обл., ул. Ленина, 31, факс (351)712–6945*

Рассмотрены основные химические свойства технеция, методы его выделения и определения, поведение в процессах переработки облученного ядерного топлива и в объектах окружающей среды. Описаны способы извлечения и изоляции технеция как опасного долгоживущего радионуклида, обсуждены перспективы его применения в технологических процессах и в медицине.

Библиография — 276 ссылок.

Оглавление

I. Введение	115
II. Открытие технеция, методы получения и его основные свойства	115
III. Методы выделения технеция из растворов	117
IV. Методы определения технеция	121
V. Поведение технеция в процессах переработки облученного ядерного топлива	122
VI. Поведение технеция в объектах окружающей среды	127
VII. Применение технеция в технологических процессах и медицине	131

I. Введение

Технеций — химический элемент VII группы, получен в середине XX века путем ядерного синтеза. Его особенностью является радиоактивность всех его изотопов, имеющих массовые числа от 90 до 110. Технеций — искусственный элемент и в природе отсутствует, однако из-за высокого содержания в облученном ядерном топливе (ОЯТ) (0.6 г на 1 кг ^{235}U при 50%-ном выгорании) в мире накоплено более 60 т Тс (см.¹). В результате развития ядерного оружейного производства и атомной энергетики в окружающую среду поступило большое количество продуктов деления (ПД), в том числе и Тс. Изотоп ^{99}Tc имеет большой период полураспада, что делает

его крайне опасным радиоактивным элементом. Кроме того, технеций обладает высокой миграционной способностью, некоторые его соединения летучи.

Основные химические и физико-химические свойства технеция к настоящему времени достаточно хорошо изучены и описаны в монографиях и обзорах,^{2–9} а также в справочнике, изданном в 1999 г.¹⁰ В то же время в последние годы опубликовано много новых работ, которые требуют обобщения. К тому же в связи с развитием атомной энергетики необходимы дополнительные исследования поведения Тс в процессах переработки ОЯТ и в объектах окружающей среды. Отсутствие необходимой информации о важнейших радиохимических свойствах и поведении технеция в природных объектах уже привело к загрязнению окружающей среды большим количеством Тс.

В настоящем обзоре рассмотрены основные свойства технеция, определяющие его поведение в процессах переработки ОЯТ, а также в объектах окружающей среды. Содержащаяся в обзоре информация может быть полезна для совершенствования действующих технологий переработки ОЯТ с точки зрения оптимизации и полноты выделения Тс, а также для прогнозирования его поведения в природных объектах.

II. Открытие технеция, методы получения и его основные свойства

Еще Д.И.Менделеев указывал на то, что в группе между марганцем и рением должен находиться еще один химический элемент с атомной массой 99 — «экамарганец».^{11,12} Однако его обнаружение в марганецсодержащих рудах и

Н.Н.Попова. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории радиохимии ГЕОХИ. Телефон: (095)939–7007, e-mail: popova@geokhi.ru

И.Г.Тананаев. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (095)939–7098, e-mail: tananaev@geokhi.ru

С.И.Ровный. Кандидат химических наук, начальник ЦЗЛ ФГУП ПО «Маяк». Телефон: (351)712–8945, e-mail: rel@envc.chel-65-chel.su

Б.Ф.Мясоедов. Академик, заведующий лабораторией радиохимии ГЕОХИ. Телефон: (095)237–8081, e-mail: bf@geokhi.ru

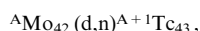
Область научных интересов авторов: фундаментальная химия трансурановых элементов; физикохимия М–Тс-катализаторов; переработка облученного ядерного топлива; транспортировка, хранение и переработка радиоактивных отходов; радиоэкология; аналитическая химия.

Дата поступления 22 октября 2002 г.

минералах оказалось трудной задачей. Все попытки выделить новый элемент с порядковым номером 43 оказались неудачными. Российским химиком Щукаревым¹³ и немецким физиком Маттаухом¹⁴ было сформулировано «правило запрета», которое гласит, что изобары двух соседних по периодической таблице элементов не могут быть стабильными: один из них обязательно должен быть радиоактивным. Отсюда вытекал вывод, что элемент с порядковым номером 43 не может иметь стабильные изотопы и, следовательно, существовать в природе.

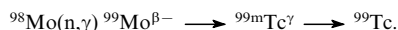
1. Получение и ядерные свойства изотопов технеция

Первые опыты по выделению элемента с порядковым номером 43 из молибденовой мишени, подвергнутой бомбардировке дейтронами на циклотроне по реакции



провели итальянские ученые в 1937 г.^{15, 16} Новый элемент был назван технецием (от греческого «τεχνηος» — искусственный).

В дальнейшем был предложен и другой метод получения Тс — облучением молибденсодержащих образцов в потоке медленных нейтронов¹⁷



В качестве мишени используют килограммовые количества либо спектрально чистого MoO_3 , либо металлического молибдена. Мишень облучают в реакторе в течение одного года и выдерживают для полного распада материнского ^{99}Mo . В результате при облучении 1 кг молибдена потоком $8 \cdot 10^{13}$ нейтр·см⁻²·с⁻¹ удается накопить до 60 мг Тс. Выделение Тс необходимо проводить в камерах с дистанционным управлением «горячей» лаборатории, а выход остается небольшим.

В связи с этим в настоящее время более удобным способом является выделение технеция в процессе переработки ОЯТ, поскольку технеций является ПД и накапливается при облучении ядерного топлива в реакторе. Накопление Тс зависит от природы делящегося нуклида, глубины выгорания топлива и достигает ~1 кг на 1 т топлива для реакторов на быстрых нейтронах.¹⁸ Выход ^{99}Tc в процессе деления ^{235}U или ^{239}Pu составляет около 6.1%.¹⁹ Среди ПД урана были обнаружены и другие изотопы Тс с массовыми числами от 99 до 110 включительно, которые получают вследствие β^- -распада или нейтронного захвата.⁸ Однако их выход при работе ядерного реактора незначителен.

Среди изотопов технеция особую роль играет долгоживущий изотоп ^{99}Tc ($\tau_{1/2} = 2.14 \cdot 10^5$ лет). Он является β^- -излучателем с энергией $E_{\beta\text{max}} = 292$ кэВ, и его распад не сопровождается γ -излучением.²⁰ Изотоп технеция $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ($\tau_{1/2} = 6.6$ ч) широко используется в медицине. Для выделения этого радионуклида наиболее часто применяют хроматографические,²¹ экстракционные²² или сублимационные^{23, 24} генераторы на основе ^{99}Mo . Генераторы, основанные на сублимационном выделении Тс, по многим параметрам являются наилучшими. Их конструкция предусматривает нагрев MoO_3 до 850°C в потоке O_2 . Выход $^{99\text{m}}\text{Tc}$ при возгонке летучего оксида технеция и его конденсации в охлажденном приемнике с последующим растворением конденсата достигает 1 Ки·мл⁻¹. Тип распада $^{99\text{m}}\text{Tc}$ — изомерный переход ядра из метастабильного состояния на энергетический уровень с меньшей энергией. С помощью $^{99\text{m}}\text{Tc}$ было показано, что химическое состояние элемента слабо влияет на скорость распада нестабильного ядра: период полураспада металлического технеция в 1.003 раза больше периода полураспада, измеренного у KTcO_4 .²⁵

Для технеция известен 21 изотоп с массовыми числами от ^{90}Tc до ^{110}Tc , причем семь из них — изомеры. Большинство изотопов Тс имеют малые периоды полураспада (от 0.81 с

для ^{110}Tc до 61.2 сут для $^{97\text{m}}\text{Tc}$). Исключение составляет упомянутый выше ^{99}Tc и два долгоживущих изотопа — ^{97}Tc ($\tau_{1/2} = 2.6 \cdot 10^6$ лет) и ^{98}Tc ($\tau_{1/2} = 4.2 \cdot 10^6$ лет), которые получают облучением молибдена дейтронами или протонами.

2. Металлический технеций

Основные свойства металлического технеция исследовали преимущественно в 1960-е годы. Было показано, что он имеет гексагональную плотноупакованную решетку с параметрами $a = 2.7409$, $c = 4.3983$ Å.^{19, 26} В поликристаллических пленках, полученных методом ионного напыления при температуре жидкого азота, технеций образует гранецентриро-ванную кубическую структуру с параметрами решетки $a = 3.68 \pm 0.05$ Å.²⁷

Гексагональная кристаллическая решетка технеция имеет небольшое число плоскостей легкого скольжения, вследствие чего в литом состоянии металл хрупок и при прокатке в валках при 20°C растрескивается при незначительных степенях обжатия. Тем не менее при помощи соответствующих технологических обработок технеций получен в виде прутков, лент, фольги и проволоки.²⁸

Технеций — тугоплавкий металл с температурой плавления $> 2000^\circ\text{C}$.²⁹ Он образует непрерывные ряды твердых растворов с металлами, кристаллизующимися в гексагональной сингонии: рутением, осмием и своим аналогом — ренийем.³⁰ Технеций является сверхпроводником ($T_c = 8.24$ К). Величина магнитной восприимчивости Тс остается постоянной в диапазоне 80–1300 К и близка таковой для рения.³¹

Металлический технеций получают термическим разложением пертехнетатов с органическими катионами в токе инертного газа^{32, 33} или термолизом других соединений Тс (например, NH_4TcO_4) в восстановительной среде.^{34–37}

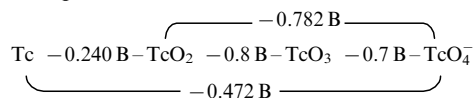
Получившийся металл не растворяется ни в HCl , ни в H_2SO_4 , однако легко окисляется азотной кислотой.



3. Поведение технеция в растворах

Электронное строение атома Тс — $[\text{Rn}]3d^{10}4s^24p^64d^65s^1$ — обуславливает его свойства как переходного элемента. Такая структура электронных оболочек определяет целый ряд степеней окисления технеция от +7 до -1, склонность к диспропорционированию, а также возможность существования в растворах равновесных систем, в которых Тс находится в разных степенях окисления. Это накладывает особый отпечаток на поведение технеция в химических реакциях и различных технологических процессах.

В работе³⁸ приведена схема потенциалов Латимера в кислой среде:



Ниже приведены величины формальных окислительных потенциалов технеция (относительно нормального водородного электрода (н.в.э.)) в кислых и щелочных средах.³⁹

Среда	+7/+6	+6/+5	+6/+4	+5/+4	+4/0	-1/0
HClO_4 (1 моль·л ⁻¹)	0.56	—	1.39	0.71	0.28	-0.5
NaOH (1 моль·л ⁻¹)	-0.64	-0.1	—	-0.88	-1.35	—

Стандартный окислительный потенциал E для пары $\text{Tc(VII)}/\text{Tc(IV)}$ составляет 0.738 В (относительно н.в.э.).⁴⁰

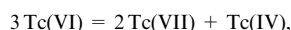
По устойчивости в растворах HNO_3 ионы Тс располагаются в следующий ряд: $\text{Tc(VII)} > \text{Tc(IV)} > \text{Tc(V)} > \text{Tc(VI)}$.⁴¹

В кислых средах Tc(IV) устойчив только в присутствии комплексообразующих веществ. Например, в растворах HCl (6 моль · л⁻¹) он образует хорошо изученный комплекс TcCl₆²⁻ (см.⁴²).

Технеций(V) неустойчив и диспропорционирует в кислых средах по схеме



В системе HCl + NaCl (ионная сила $\mu = 1.0$) скорость реакции пропорциональна квадрату концентрации Tc(V).¹⁸ Пятивалентный технеций хотя и склонен к диспропорционированию, но более устойчив, чем шестивалентный, и его соединения могут быть выделены из водных растворов.^{43–44} Технеций(VI) также подвергается диспропорционированию по реакции



причем процесс протекает с очень высокой скоростью (константа скорости при 25°C составляет $\sim 3 \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$).¹⁸ Устойчивость технетат-иона в апротонных растворителях позволяет предполагать, что реакция его диспропорционирования протекает с участием протонов.⁴⁵

Пертехнетат-ион устойчив в растворах. Он достаточно сильный окислитель и может быть восстановлен рядом восстановителей: аскорбиновой кислотой,^{46–49} гидроксил-амином,^{50, 51} мочевиной,⁵² ионами хлора, брома и иода.^{53–55} В щелочной среде ион TcO₄⁻ каталитически восстанавливается в присутствии 0.001 моль · л⁻¹ PdCl₂ до Tc(IV) за 4 дня при 65°C.⁵⁶

На восстановлении пертехнетат-иона различными реагентами в присутствии комплексообразователей основано большое число методов качественного и количественного определения Tc (см.⁵⁷).

На практике имеют значение только соединения Tc(VII) и Tc(IV), ионы которых термодинамически устойчивы и могут существовать в растворе. Именно в этих состояниях окисления технеций может находиться как в техногенных отходах радиохимических производств, так и в объектах окружающей среды. Неустойчивые и реакционноспособные промежуточные формы — Tc(V) и Tc(VI) — не могут существовать в обычных условиях, однако они могут участвовать в окислительно-восстановительных реакциях.

4. Химические и физико-химические свойства некоторых соединений технеция

В литературе имеется множество сведений по синтезу, исследованию и применению ряда простых и комплексных соединений технеция (см., например, недавно опубликованный обзор⁵⁸). Поэтому в настоящем обзоре мы кратко остановимся на свойствах тех соединений технеция, которые определяют его поведение в ядерной технологии и объектах окружающей среды. В первую очередь, это касается солей технециевой кислоты и соединений Tc(IV).

Анион TcO₄⁻ остается устойчивым в кислых, нейтральных и щелочных средах.⁴¹ Пертехнетаты MTcO₄ относятся к ионным кристаллам, связь в которых осуществляется в основном за счет кулоновских взаимодействий между ионами.⁵⁹ Благодаря сходству электронной структуры TcO₄⁻ и ReO₄⁻ и близости их размеров, пертехнетаты являются аналогами перренатов и в ряде случаев изоструктурны им. По термической стабильности пертехнетаты ближе к перманганатам, чем к перренатам. Физико-химические свойства поликристаллических MTcO₄ сильно зависят от природы катиона М, что отчасти может быть связано с искажением тетраэдрической симметрии пертехнетат-иона и типом сингонии решетки. По данным колебательной спектроскопии и ЯМР на ядрах ¹⁷O и ⁹⁹Tc в водных и неводных растворах пертехнетат-ион имеет правильную тетраэдрическую симметрию независимо от природы катиона.⁶⁰ В кристалли-

ческом состоянии, по данным колебательной спектроскопии и рентгеноструктурных исследований, островной анионный полиэдр TcO₄⁻ искажен, причем степень искажения понижается с ростом радиуса катиона.

Пертехнетаты можно разделить на три группы.^{60–62}

1. Пертехнетаты щелочных металлов (Na, K, Rb), образующие при кристаллизации структуру шеелитного типа и характеризующиеся небольшим угловым искажением в анионе TcO₄⁻ (1–2°).

2. Пертехнетат аммония, тетрагональная решетка которого образована изолированными группами TcO₄⁻ и NH₄⁺, связанными водородными связями. При этом параметры решетки NH₄TcO₄ заметно меняются в диапазоне температур 100–340 K.

3. Пертехнетаты с «ониевыми» катионами, структура которых мало изучена (исключением является Me₄NTcO₄, в котором обнаружено сильное искажение анионного полиэдра TcO₄⁻), длины связей Tc—O которых отличаются на 0.04 Å, а углы между ними составляют 105.5 и 111.7° (см.⁶⁰).

Пертехнетаты щелочных металлов хорошо растворимы в воде. Так, растворимость NaTcO₄ составляет 11.3 моль · л⁻¹ при 20°C.³⁹

Наиболее важное и устойчивое соединение Tc(IV) — диоксид технеция(IV) TcO₂ — представляет собой парамагнитный порошок черного цвета с плотностью 6.9 г · см⁻³. Он имеет следующие термодинамические параметры при 298.16°C: $-\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} = 434.59 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $S^{\circ} = 62.5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$; $-\Delta S^{\circ} = 173.9 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$; $-\Delta G_{\text{обр}}^{\circ} = 382.76 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Кристаллизуется TcO₂ в моноклинной сингонии с параметрами решетки: $a = 5.53$, $b = 4.79$, $c = 5.53 \text{ Å}$, $\beta = 120^{\circ}$ (см.⁶³). Методом EXAFS установлено, что расстояние Tc—Tc в структуре TcO₂ равно 2.61 Å.⁶⁴

Диоксид технеция(IV) вполне устойчив на воздухе при 20°C. В деаэрированных нейтральных и кислых водных растворах он остается устойчивым, в то время как в аэрированном водном растворе наблюдается быстрое окисление Tc^{IV}O₂ и его последующее растворение (со скоростью $\sim 1 \text{ мас. \%}$ за 10 сут) с образованием Tc^{VII}O₄⁻ (см.⁶⁵).

Диоксид технеция(IV) имеет две формы — негидратированную (TcO₂) и гидратированную (TcO₂ · n H₂O). Гидратированная форма менее устойчива (по сравнению с TcO₂) как в растворах, так и на воздухе.

В растворах едких щелочей TcO₂ растворяется с образованием иона Tc(OH)₆²⁻, обладающего характерным оранжевым цветом. Гидроксотехнетат-ионы, раствор которых поглощает свет при $\lambda = 410 \text{ нм}$, легко окисляются кислородом воздуха до Tc(VII).

Растворимость TcO₂ · n H₂O при pH 7–10 в отсутствие окислителей и комплексообразователей близка к 10^{-8} – $10^{-9} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и значительно увеличивается с увеличением pH растворов. В присутствии воздуха растворимость TcO₂ · n H₂O в растворе NaOH (1–3.6 моль · л⁻¹), содержащем 0.02 моль · л⁻¹ N₂H₄, составляет $(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Растворимость Tc₂O₅ · n H₂O в таких же условиях — $6.1 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (см.^{41, 66}).

III. Методы выделения технеция из растворов

1. Жидкостная экстракция

Для выделения технеция из растворов различного состава наиболее часто используют жидкостную экстракцию. К настоящему времени накоплен большой материал по изучению экстракционных свойств Tc(VII). Для извлечения технеция из кислых, нейтральных и щелочных растворов предложены различные экстрагенты: спирты, кетоны, эфиры, нитро- и фосфорорганические соединения,^{67, 68} нитрилы, амины⁶⁹ и др.^{70–72}

Таблица 1. Коэффициенты распределения Tc(VII) (D_{Tc}) в кислых средах.

Экстрагент	Кислота	Концентрация, моль · л ⁻¹	D_{Tc}	Ссылки
Триизооктиламин (0.2 моль · л ⁻¹) в синтине	HNO ₃	1	270	39
Хлорид ацетилдиметилбензиламмония	H ₂ SO ₄	1	105	73
Диизопентилметилфосфонат	HNO ₃	0.1	117	39
Три- <i>n</i> -октиламин (0.1 моль · л ⁻¹) в циклогексане	H ₂ SO ₄	1	110	73
Три- <i>n</i> -октилфосфиноксид (0.5 моль · л ⁻¹)	HNO ₃	0.1	78	39
Циклогексанол	H ₂ SO ₄	1	32	73

Наиболее высокие значения коэффициентов распределения Tc(VII) в кислых средах наблюдаются при использовании экстрагентов, представленных в табл. 1.

В нейтральных и слабощелочных средах наиболее эффективным экстрагентом является раствор (10⁻⁴ моль · л⁻¹) хлорида тетрафениларсония в хлороформе, для которого коэффициент распределения $D_{Tc(VII)}$ равен 106 (Na₂CO₃, pH 10).^{74, 75}

Наиболее перспективными экстрагентами при извлечении технеция из щелочных растворов (0.5 моль · л⁻¹ NaOH + 1 моль · л⁻¹ Na₂CO₃) являются α -пиколлин ($D = 1840$), 2-метил-5-этилпиридин ($D = 1000$), 2,4-диметилпиридин ($D = 700$) и хиолин ($D = 523$).⁷⁵

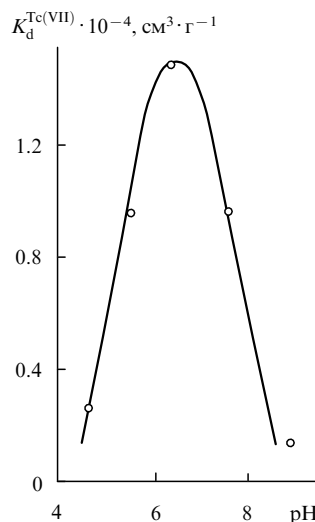
2. Сорбция и экстракционная хроматография

В литературе приводятся сведения по сорбционному извлечению технеция(VII) как синтетическими органическими сорбентами, так и неорганическими материалами.

Показано, что Tc(VII) в виде ионов TcO₄⁻ обнаруживает большое сродство к различным гранулированным ионообменным смолам. Наиболее эффективно Tc(VII) поглощается сильноосновными анионитами типа АВ-17, Dowex-1 × 8 или винилпиридиновыми ионитами. Хуже он поглощается полифункциональными ионитами, например ЭДЭ-10.⁷⁶ На рис. 1 приведена зависимость коэффициента распределения ($K_d^{Tc(VII)}$) от pH раствора при сорбции Tc(VII) анионом АВ-17.⁷⁷

При сорбции TcO₄⁻ из растворов NaOH (0.25 моль · л⁻¹) ионом Dowex-1 × 8 коэффициент распределения $K_d^{Tc(VII)}$ равен 4500 см³ · г⁻¹, но с увеличением солевого фона его величина существенно уменьшается. Так, при прочих равных условиях повышение концентрации NaNO₃ с 0.5 до 5.0 моль · л⁻¹ приводит к уменьшению $K_d^{Tc(VII)}$ от 575 до 122 см³ · г⁻¹. При сорбции Tc(VII) на анионите ВП-1АП коэффициент распределения $K_d^{Tc(VII)}$ изменяется от 6233 до 5193 см³ · г⁻¹ в интервалах концентраций NaOH от 1 до 4 моль · л⁻¹ (см.³⁹).

Исследована сорбция технеция(VII) некоторыми гранулированными монофункциональными анионитами на базе АВ-17, содержащими аминные и амидные функциональные группы или азотистые гетероциклы, из водных растворов с pH 2–12. Показано, что по величине сродства к пертехнетат-иону анионит АВ-17 и смолы, содержащие следующие функциональные группы, можно расположить в ряд: АВ-17 > > NC(O)Et₂ > NC(O)Bu₃ⁿ > S(CH₂)₂NMe₂ > NMe₂. В этом же ряду меняются величины pH, при которых обеспечивается максимальная сорбция технеция. Так, максимальные коэффициенты распределения Tc(VII) (в см³ · г⁻¹), соответствующие максимальным значениям pH, равны: 1.3 · 10⁴ при pH 5

**Рис. 1.** Зависимость $K_d^{Tc(VII)}$ от pH при сорбции на анионите АВ-17 в Cl-форме.⁷⁷

(NC(O)Et₂); 1.2 · 10⁴ при pH 4 (NC(O)Bu₃ⁿ); 1.1 · 10⁴ при pH 3 (S(CH₂)₂NMe₂); 0.4 · 10⁴ при pH 2.5 (NMe₂).⁷⁷

Сорбцию TcO₄⁻ из кислых растворов следует рассматривать как кислотно-основное взаимодействие, которое происходит по реакции



где R~ — функциональная группа смолы.

Сорбция технециевой кислоты основными анионитами сопровождается локализацией протона на функциональной группе с образованием ионных пар $RH^+ \cdots TcO_4^-$. Логарифм константы протонной ассоциации в системе HCl–LiCl ($\mu = 5$) равен 0.033.^{77, 78}

Изучена⁷⁹ сорбция ионов TcO₄⁻ на радиационно-устойчивом стирол-винилпиридиновом анионите ReillenTM–HPQ, представляющим собой гранулы с размером зерна 30–60 меш и содержащем 75% высокоосновных метилированных и 25% слабоосновных неметилированных ионообменных аминогрупп. Показано, что при установлении равновесия в течение 30 мин величины $K_d^{Tc(VII)}$ в растворах с концентрацией HNO₃, равной 10, 5 и 1 моль · л⁻¹, составляют 11.5, 55.7 и 415 см³ · г⁻¹ соответственно, что значительно выше, чем для промышленного анионита Dowex-1 × 8 (5, 15 и 135 см³ · г⁻¹ в тех же условиях). Сорбент ReillenTM–HPQ может быть применен также для извлечения технеция(VII) из солевых растворов. Так, величины коэффициентов распределения K_d для TcO₄⁻ с использованием этого сорбента при концентрации HNO₃, равной 0.001 моль · л⁻¹, составляют 162 см³ · г⁻¹ (в растворе, содержащем 4 моль · л⁻¹ NaNO₃), 515 см³ · г⁻¹ (1 моль · л⁻¹ NaNO₃) и 138 см³ · г⁻¹ (4 моль · л⁻¹ LiNO₃). При концентрации HNO₃, равной 0.5 моль · л⁻¹, K_d равны 109 см³ · г⁻¹ (4 моль · л⁻¹ NaNO₃), 553 см³ · г⁻¹ (1 моль · л⁻¹ NaNO₃) и 423 см³ · г⁻¹ (1 моль · л⁻¹ LiNO₃).⁷⁹

Для разработки методов изоляции и выделения технеция наряду с гранулированными ионообменными смолами применяют волокнистые комплексообразующие сорбенты (ВКС), отличающиеся повышенной селективностью к отдельным ионам. Такие сорбенты имеют преимущество перед гранулированными материалами, поскольку наряду с высокой избирательностью по отношению к ионам металлов они обладают большей поверхностью, что обеспечивает хорошие кинетические свойства. Помимо «традиционных» ВКС, полученных модификацией исходных матриц, перспективными являются волокнистые материалы, наполненные

Таблица 2. Сорбция Tc(VII) различными волокнистыми «наполненными» сорбентами.⁸⁵

Сорбент	Функциональные группы	Степень сорбции, %	
		HNO ₃ (см. ^a)	NaOH ^a
AB-17	Четвертичные аммонийные	92	91
АН-31	Вторичные и третичные аминные	88	23
ПОЛИОРГС-17	1,(3)5-Диметилпир-азольные	96	96
ПОЛИОРГС-33	Амидооксимные и гидразидные	67	6
ПОЛИОРГС-35	Гидразидные	79	0

Примечание. $V/m = 100 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, 20°C, время контакта 2 ч.

^a Концентрация 0.1 моль · л⁻¹.

порошкообразными комплексообразующими сорбентами. Они представляют собой композицию из тонких пористых полиакрилонитрильных волокон (с диаметром 30–40 мкм), внутри которых удерживается комплексообразующий сорбент или ионообменник (наполнитель). Волокнистые комплексообразующие сорбенты применяют для извлечения редких и благородных металлов,^{80–82} а также трансурановых элементов.^{83,84} Изучена⁸⁵ сорбция Tc(VII) из кислых, нейтральных и щелочных сред ВКС типа ПОЛИОРГС, разработанных в ГЕОХИ РАН. В табл. 2 приведены данные по извлечению технеция из растворов различного состава. Наполненные ВКС АВ-17 и ПОЛИОРГС-17 практически полностью сорбируют микроколичества Tc как из кислых, так и из щелочных растворов. Другие изученные сорбенты также извлекают технеций из кислых растворов, хотя и в меньшей степени. Величины равновесных коэффициентов распределения ($K_d^{\text{Tc(VII)}}$) для наилучших выбранных волокнистых наполненных сорбентов в оптимальных условиях составляют $\geq 10^4 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ и не уступают гранулированным промышленным материалам (табл. 3).

Волокнистые сорбенты типа ПОЛИОРГС использовали для извлечения технеция из образцов воды оз. Карачай (Россия) на территории ФГУП ПО «Маяк», а также из скважин, расположенных вблизи этого озера.⁸⁶

Отмечена эффективная сорбция Tc(VII) активированным углем (АУ) из кислых растворов, моделирующих состав высокоактивных отходов.⁸⁷ Показано, что в растворе при концентрации HNO₃, равной 0.5 моль · л⁻¹, $K_d^{\text{Tc(VII)}}$ составляет $\sim 10^3 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. Для сравнения была изучена сорбция Tc(VII) другими неорганическими сорбентами, в том числе SiO₂, Al₂O₃ и алюмосиликатами. Применение АУ

Таблица 3. Сорбция Tc(VII) волокнистыми наполненными сорбентами.⁸⁵

Раствор	Концентрация, моль · л ⁻¹	$K_d^{\text{Tc(VII)}}$, см ³ · г ⁻¹	
		AB-17	ПОЛИОРГС-17
HNO ₃	10 ⁻³	3.7 · 10 ⁴	1.0 · 10 ³
	10 ⁻²	1.3 · 10 ⁴	2.5 · 10 ³
	0.1	1.2 · 10 ³	2.2 · 10 ³
NaOH	0.5	382	189
	1.0	1.0 · 10 ³	277
NaNO ₃	1.0	900	—
	0.1	861	432

Примечание. $V/m = 100 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, 20°C, время контакта 2 ч.

оказалось предпочтительнее, причем наибольший эффект использование АУ дает в сильноокислых средах. Обсуждается механизм сорбции, а также возможность регенерации отработанного АУ.⁸⁷ Авторы полагают, что АУ ведет себя как ионообменник; в растворе с pH 2–5 на его поверхности формируются анионообменные центры, что приводит к увеличению $K_d^{\text{Tc(VII)}}$. Рост солевого фона уменьшает сорбцию Tc в ~ 100 раз.⁸⁷

Исследована⁸⁸ сорбция Tc(VII) и Tc(IV) на гидроксиде алюминия. Эксперименты проводили в атмосфере N₂. Сорбция технеция в условиях эксперимента была незначительной, а при pH > 7 K_d уменьшался до нуля. В солянокислых растворах Tc(IV) сорбируется на Al(OH)₃ в виде анионов TcCl₆²⁻. Максимум сорбции наблюдается в нейтральных средах.

В случае использования твердого экстрагента (ТВЭКС), который состоит из Полисорба-1 или Хромосорба-W, содержащих раствор триоктилфосфиноксидов в циклогексаноне, Tc(VII) извлекается из раствора HNO₃ (0.05 моль · л⁻¹) с $K_d^{\text{Tc(VII)}}$ $\sim 3500 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. Увеличение концентрации HNO₃ до 1 моль · л⁻¹ приводит к уменьшению коэффициента распределения до $1060 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. В растворах, содержащих 1 моль · л⁻¹ HCl и 0.03 моль · л⁻¹ SnCl₂, $K_d^{\text{Tc(VII)}}$ составляет 2.8. Для Tc(IV) в растворе, содержащем 5 моль · л⁻¹ HCl и 0.3 моль · л⁻¹ SnCl₂, $K_d^{\text{Tc(VII)}}$ еще ниже (< 1). В нейтральных и щелочных средах величины $K_d^{\text{Tc(VII)}}$ составляют 110 см³ · г⁻¹ (pH 6.4) и 10 см³ · г⁻¹ (0.5 моль · л⁻¹ NaOH + 2.5 моль · л⁻¹ NaNO₃).⁷⁰

Для выделения технеция из растительных материалов исследована сорбция ряда анионов: TcO₄⁻, диэтилентриаминпентаацетата технеция, а также катионного комплекса [Tc^{VO}O₂(1,4,8,11-тетраазаацетатотетрадекан)]⁺ на полидекстрановом геле Sephadex G-25, гидрофильном силикагеле Zorbax GF-250 и полимерном геле HEMA-SEC BIO1000. Было обнаружено, что наилучшей матрицей для выделения Tc(VII) является HEMA-SEC BIO1000. В растворах NaCl с концентрацией 0.04 моль · л⁻¹ $K_d^{\text{Tc(VII)}}$ для этих ионов оказались близки: 4, 1.5 и 0.8 см³ · г⁻¹ соответственно.⁸⁹

Исследована сорбция Tc на TiO₂, сульфиде кадмия, фосфате циркония, а также на комплексных неорганических материалах⁹⁰ при контакте 1 г сорбирующего материала с 10 мл раствора Tc(VII) при 20°C (табл. 4). Наилучшие показатели при pH 6.5 имеют Термоксид-34 и ГСК (см. табл. 4). После облучения исследуемых образцов с использованием γ-источника ⁶⁰Co в течение 20 ч ($\sim 10^7$ рад) при 20°C их полная сорбционная емкость уменьшается почти в 2 раза.

Разрабатываются сорбционные методы извлечения технеция из щелочных отходов (пульп) радиохимических производств. Известно, что в России (ФГУП ПО «Маяк», Озерск),⁹¹ а также за рубежом, особенно в США (Hanford site, Savannah River site, Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, West Valley Staffing Group, Oak Ridge National Laboratory),^{92–94} до сих пор имеются накопленные и переработанные высокоактивные отходы (ВАО), которые образовывались в течение 50 лет при производстве оружейного плутония. Только на площадке Hanford site фирмы Westinghouse Hanford Company (Ричлэнд, США) накоплены

Таблица 4. Величины $K_d^{\text{Tc(VII)}}$ для различных композитов.⁹⁰

Сорбент	$K_d^{\text{Tc(VII)}}$, см ³ · г ⁻¹		
	pH 1.27	pH ~6.5	pH 12.7
ГСК (кристаллический CdS)	11.0	13.4	2.16
Термоксид-34 (кристаллический TiO ₂ высокой плотности)	5.3	31.3	0.73
СПСК (Sb ₂ O ₅ · n SiO ₂ · m P ₂ O ₅)	4.7	9.4	< 0.1
ИСМА (n LiO · m MnO ₂ · l Al ₂ O ₃ · k H ₂ O)	4.0	10.25	~ 1

тысячи тонн щелочной пульпы, которая имеет общую активность $\sim 2 \cdot 10^5$ Ки и содержит 50–100 кг Np, 540–860 кг Pu, ~ 30 кг Am и ~ 2 т Tc.^{92–94} При переработке щелочных пульп с последующим захоронением опасных долгоживущих радионуклидов необходимо также извлекать технеций. Основными трудностями в разработке сорбционных методов выделения технеция из этих отходов является высокая концентрация щелочи ($[\text{OH}^-] \approx 1\text{--}4$ моль $\cdot$ л $^{-1}$), а также высокий солевой фон ($[\text{Na}^+] \approx 2\text{--}5$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, $[\text{Al}^{3+}] \approx 0.8$ моль $\cdot$ л $^{-1}$; $[\text{K}^+] \approx 0.1$ моль $\cdot$ л $^{-1}$; $[\text{NO}_3^-] \approx 1.6$ моль $\cdot$ л $^{-1}$; $[\text{NO}_2^-] \approx 1$ моль $\cdot$ л $^{-1}$), высокая плотность жидкой фазы ($\approx 1.1\text{--}1.3$ см 3 $\cdot$ г $^{-1}$) и радиационный фон.

Для извлечения Tc из щелочных растворов с высоким содержанием солей применяют селективные органические гранулированные анионообменники и неорганические материалы (в том числе металлы).

Для извлечения технеция из щелочных ВАО, хранящихся на площадке Hanford site (США), был специально разработан сорбент SuperLig 639, который испытан на реальных растворах из хранилищ: AN-103 ($[\text{Na}^+] \approx 4.9$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, $[\text{NO}_3^-] \approx 1.6$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, $[\text{OH}^-] \approx 1.9$ моль $\cdot$ л $^{-1}$), AZ-102 ($[\text{Na}^+] \approx 2.7$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, $[\text{NO}_3^-] \approx 0.27$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, $[\text{OH}^-] \approx 0.1$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) и AN-102 ($[\text{Na}^+] \approx 5.3$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, $[\text{NO}_3^-] \approx 1.5$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, $[\text{OH}^-] \approx 1.25$ моль $\cdot$ л $^{-1}$).⁹⁵ Сорбент представляет собой гранулы с размером зерна 20–70 меш (200–800 мкм) и состоит из полистирольной матрицы с ковалентно-связанными группами краун-эфира DCH-18-С-6. При использовании этого анионита для сорбции технеция из радиоактивных отходов, находящихся в хранилищах AN-103, AZ-102 и AN-102, величины $K_d^{\text{Tc(VII)}}$ составляют 530, 886 и 287 см 3 $\cdot$ г $^{-1}$ соответственно.

Для выделения Tc из щелочных отходов использован метод экстракционной хроматографии с применением ионита АВЕСTM-5000, состоящего из монометилированного полиэтиленгликоля (PEG-5000), ковалентно-связанного с полистирольной подложкой, которая эффективно сорбировала TcO_4^- из растворов. Сорбцию Tc(VII) проводили из растворов NaOH (2–4 моль $\cdot$ л $^{-1}$); для десорбции Tc с его последующим концентрированием применяли дистиллированную воду. Введение ионов NO_3^- и NO_2^- в элюент приводит к увеличению скорости вымывания TcO_4^- из слоя сорбента, а цитрат-, карбонат- и алюминат-ионы, наоборот, способствуют его удержанию смолой. Рост температуры от 25 до 40°C мало влияет на этот процесс. Ионит АВЕСTM-5000 оказался устойчивым к γ -облучению ^{60}Co до дозы 131 мРад.⁹⁶

3. Бестоковое электрохимическое осаждение

В работе⁹⁷ показано, что при статическом контакте металлического гранулированного Zn в присутствии комплексообразующих агентов с растворами, содержащими 0.5, 2.0 и 3.5 моль $\cdot$ л $^{-1}$ NaOH и $(6 \pm 3) \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ Tc(VII), наблюдается сорбция технеция на поверхности металла с $K_d^{\text{Tc(VII)}}$, равными 1.4, 3.9 и 5.7 см 3 $\cdot$ г $^{-1}$ соответственно. В динамическом варианте величины $K_d^{\text{Tc(VII)}}$ составляют 1.9, 4.7 и 8.9 см 3 $\cdot$ г $^{-1}$ соответственно (рис. 2). В случае использования металлических Cr или Sn в статическом или динамическом вариантах в присутствии комплексообразующих соединений при концентрации NaOH 0.5–3.5 моль $\cdot$ л $^{-1}$ величины $K_d^{\text{Tc(VII)}}$ невысоки (< 1.2 см 3 $\cdot$ г $^{-1}$). При взаимодействии Zn, Cr или Sn с Tc в щелочном растворе происходит, как полагают авторы,⁹⁷ восстановление Tc(VII) до Tc(IV) с последующей сорбцией образовавшегося $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на поверхности металла. Растворимость осажденного таким образом $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в деаэрированном растворе NaOH (4 моль $\cdot$ л $^{-1}$) оказалась близкой к $6 \cdot 10^{-7}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, что в 50 раз ниже, чем растворимость $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученного

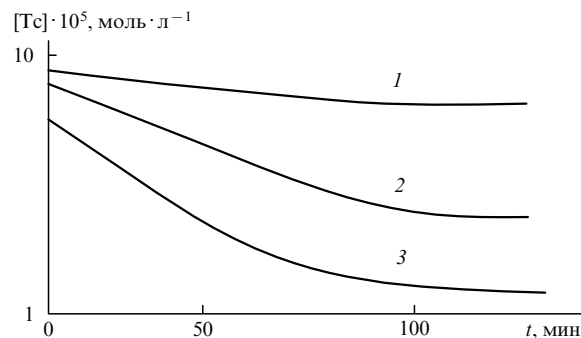


Рис. 2. Сорбция Tc(VII) на гранулах цинка в зависимости от времени контакта гранул с раствором NaOH.⁹⁷ 1 — 1М NaOH, 2 — 2М NaOH, 3 — 4М NaOH.

при восстановлении Tc(VII) гидразином. Высокая реакционная способность выбранных металлов (Zn, Cr, Sn, Pb и Sb) объясняется тем, что они не образуют в щелочной среде оксидной пленки, препятствующей контакту, поэтому их окислительные потенциалы достаточны для восстановления Tc(VII) до $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Степень осаждения Tc (в противоположность актинидам) увеличивается с ростом концентрации NaOH. Повышение температуры с 20 до 60°C и удаление растворенного O_2 дает лишь незначительный эффект.

4. Электрохимическое выделение

Электрохимические методы используют наряду с традиционными химическими методами для подготовки растворов с целью стабилизации технеция и актинидов в заданных степенях окисления при осуществлении экстракционной технологии переработки ОЯТ.^{98,99} Показано, что в присутствии ионов технеция(VII) скорость и выход электролитического окисления Pu(0) до Pu(IV) увеличивается. Так, при добавлении 70 мг $\cdot$ л $^{-1}$ Tc(VII) к раствору, содержащему Pu(III) и гидразин, окисление плутония ускоряется в ~ 1.5 раз, видимо, за счет каталитического разложения гидразина ионами технеция.¹⁸ При электролизе растворов Tc(VII) в H_2SO_4 (1 моль $\cdot$ л $^{-1}$) в ячейке с диафрагмой технеций восстанавливается частично до металла, осаждающегося на катоде, а частично — до Tc(IV), накапливающегося в электролите в виде коллоидной взвеси TcO_2 .

Сведения об электрохимическом выделении технеция из растворов, моделирующих состав жидких радиоактивных отходов, приведены в работе¹⁰⁰. В растворах HNO_3 (0.1–1.0 моль $\cdot$ л $^{-1}$) в процессе электрохимического восстановления Tc(VII) до Tc(III) отмечаются две электродные реакции. Первая из них протекает при $0.069 \div -0.205$ В (относительно н.в.э.) и связана с восстановлением технеция; вторая — при -0.71 В и заключается в разложении азотной кислоты, катализируемом катионами Tc(III). Исследована также электрохимическая реакция восстановления пертехнетат-ионов методами полярографии на ртутном электроде в растворе ацетатного буфера (pH 3.5–6.0). Отмечено, что восстановление Tc(VII)/Tc(III) протекает через стадию образования Tc(V) и его дальнейшего диспропорционирования, в результате чего получают взвеси нерастворимых в воде соединений Tc(IV). Технеций(IV), находящийся в адсорбированных на электроде осадках, восстанавливается до Tc(III). В работе¹⁰⁰ приведена оригинальная схема выделения технеция из растворов, моделирующих отходы от PUREX-процесса ($[\text{Tc(VII)}] = 200$ мг $\cdot$ л $^{-1}$, $[\text{HNO}_3] = 2\text{--}4$ моль $\cdot$ л $^{-1}$). Метод состоит в денитрации исходного раствора действием муравьиной кислоты на гетерогенных платиновых катализа-

торах с последующим электролитическим восстановлением технеция на графитовом электроде при потенциале -1.3 ± 0.1 В до образования $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рН 6.0–7.5, ионная сила $0.5-1.0$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, выход 92–95%).¹⁰⁰

5. Осаждение и соосаждение

Известно, что осаждение Tc(VII) эффективно осуществляется действием гидразина с добавлением FeCl_3 . Присутствие комплексообразующих агентов (например, фосфата или этилендиаминтетраацетата натрия в концентрациях 0.01 и 0.1 моль $\cdot$ л $^{-1}$ соответственно) снижает полноту осаждения технеция.¹⁰¹ При восстановлении Tc(VII) гидразином возможна сорбция технеция на таких металлах, как Zn или Al (см.⁴¹). В щелочных средах (0.5–4.0 моль $\cdot$ л $^{-1}$ NaOH) в присутствии 0.17 моль $\cdot$ л $^{-1}$ $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 0.025–0.15 моль $\cdot$ л $^{-1}$ FeCl_3 осаждается до 99.5% Тс. Однако из модельных растворов ВАО в близких условиях Тс извлекается лишь на 76%, что говорит о неполноте восстановления Tc(VII) в присутствии солей.¹⁰¹ В некоторых случаях удавалось выделить технеций в виде гидроксидов Tc(IV) , (V) .¹⁰²

В отходах радиохимических производств Тс находится вместе с элементами платиновой группы. Разработан метод отделения Тс от этих элементов с применением денитрации азотнокислого раствора муравьиной кислотой.^{87, 103, 104} В этих условиях Pd и Rh восстанавливаются муравьиной кислотой до металлов, а Тс — до Tc(IV) и выделяется в форме гидратированного диоксида. Установлено, что в присутствии Pd и Rh (>0.005 моль $\cdot$ л $^{-1}$) и соотношении концентраций $\text{HCOOH}/\text{HNO}_3 > 1.8$ доля осажденного Тс $> 90\%$. В дальнейшем диоксид технеция(IV) растворяют в присутствии различных окислителей. При кипячении диоксида технеция(IV) с обратным холодильником в присутствии O_2 , O_3 , H_2O_2 и HNO_3 выход Tc(VII) составил 23, 34, 76 и 90%. Выдерживание с гидроксидом натрия в течение 24 ч дало Tc(VII) с выходом лишь 6%. Таким образом, наиболее эффективным окислителем оказалась азотная кислота.

Изучено¹⁰⁵ соосаждение Tc(VII) и Re(VII) с FeS , имеющим тетрагональную сингонию. При этом TcO_4^- восстанавливается до Tc(IV) с образованием фазы, подобной TcS_2 .

Отделение технеция от Mo и Ru достигается при его соосаждении в присутствии тетрафениларсония.⁴¹ Показано также, что технеций(VII) при контакте с Mn(OH)_2 , Co(OH)_2 или Cr(OH)_3 восстанавливается до Tc(IV) и Tc(V) и соосаждается с ними. При этом достигается отделение ^{99}Tc от примесей ^{137}Cs .

IV. Методы определения технеция

1. Радиометрия

Определение $^{95\text{m}}\text{Tc}$ и $^{99\text{m}}\text{Tc}$ обычно проводят по их γ -активности.¹⁰⁶ В работах^{106–108} определение ^{99}Tc проводили по β -активности на сцинтилляционном счетчике Packard 2750 TR/LL. Описана схема определения ^{99}Tc в природных образцах, включающая прокалку пробы при 550°C , обработку остатка растворами азотной кислоты с последующей экстракцией технеция 5%-ным раствором три-*n*-октиламина в ксилоле. В водном реэкстракте Тс концентрируют анионообменным методом, концентрат растворяют в «сцинтилляционном коктейле» и содержание ^{99}Tc определяют по его β -активности в пробе.

При малом содержании Тс в природных образцах для его выделения используют носители, как правило, — $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Радиометрическое определение исходного ^{99}Tc проводят только после полного распада носителя в течение двух недель. Чувствительность метода составляет 1.7 Бк $\cdot$ кг $^{-1}$. Масса пробы, необходимой для определения Тс, составляет ~ 10 г.

2. Спектрофотометрия

Спектрофотометрию используют для определения состояния окисления технеция. Так, в работах^{109, 110} спектрофотометрическим методом исследовали состояние Tc(V) в сложных комплексных соединениях. Описано спектрофотометрическое определение технеция в виде комплексов с тиомочевой после предварительного выделения на сильноосновном анионите.^{111, 112}

При определении содержания технеция в морской воде его концентрируют в анализируемых водных пробах путем соосаждения с Fe(OH)_3 . После проведения двух циклов очистки — экстракционного и хроматографического — Тс в рафинате определяют спектрофотометрически.¹¹³

Комбинация методов фотокалориметрии и потенциометрии была использована для расчета термодинамических характеристик технеция и его соединений. Определена теплота образования Tc_2O_7 , составляющая 1115.0 ± 10.9 кДж $\cdot$ моль $^{-1}$, а также измерен стандартный окислительный потенциал пары $\text{TcO}_4^-/\text{TcO}_2$, равный -0.782 ± 0.011 В.³⁸

3. Другие методы

Для определения технеция в различных технологических растворах применяют рентгенофлуоресцентный метод (РФ). Серийные РФ-приборы имеют порог чувствительности по Тс ~ 2 мг $\cdot$ л $^{-1}$. При использовании бумажной подложки порог чувствительности определения технеция увеличивается до 90 мкг $\cdot$ л $^{-1}$, однако при этом требуется большее время на проведение анализа.¹¹⁴

Вариант бескристалльного РФ-определения технеция описан в работе¹¹⁴. Метод обладает значительно меньшим порогом чувствительности из-за рассеяния возбуждающего излучения в пробе. Объем анализируемой пробы составляет 3.5 см 3 . Определение технеция невозможно в присутствии большого количества плутония из-за наложения пиков возбуждаемого излучения этих элементов. В смесях с ураном Тс уверенно определяется до соотношения концентраций U/Тс, равного ~ 100 .

Содержание технеция на уровне нескольких мкБк $\cdot$ л $^{-1}$ определяют методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS).^{115, 116} Концентрация стабильного рутения в анализируемых пробах обычно намного превышает концентрацию Тс, что мешает его определению при выполнении этого анализа. Поэтому для успешного использования данного метода необходимо полностью удалить ^{99}Ru , а также ^{98}Mo и ^{100}Mo . Предварительно проводят хроматографическое концентрирование технеция с использованием сорбента TEVATM Spec resin, а затем определяют Тс методом ICP-MS. При этом предел обнаружения технеция в образцах составляет до 0.3 мкБк $\cdot$ г $^{-1}$ (см.^{115, 117}).

Наиболее перспективным методом определения содержания Тс в пробах является плазменная масс-спектрометрия с применением электротермального индуктивного испарения образцов (ETV-ICP-MS). Основное преимущество метода состоит в использовании для определения Тс ультрамалых объемов проб (10–100 мкл), что особенно важно при анализе биологических объектов или образцов с высокой радиоактивностью. Определение технеция этим методом возможно без отделения ^{99}Ru . При введении в анализируемую пробу модификаторов, таких как водные растворы HNO_3 (1%-ный) и NaClO (0.7%-ный), предел обнаружения Тс составляет 1.4 пг $\cdot$ мл $^{-1}$ (0.9 мБк $\cdot$ мл $^{-1}$) в присутствии (что очень важно) более чем тысячекратного избытка Ru.¹¹⁸

Исследованы свойства комплексного соединения $\text{Zn}[\text{Tc(OH)Cl}_3]$ с использованием методов ИК-спектроско-

пии, ЯМР, РФА, ЭПР и термического анализа и показано, что оно парамагнитно и содержит Tc(IV).¹¹⁹

Изучено влияние внутреннего γ -радиолиза на степень окисления технеция в $K^{99}TcO_4$ в растворах, моделирующих грунтовые воды. Для этого был разработан метод капиллярного электрофореза на установке Waters Quan-ta 4000. Она состояла из двух электролитических ячеек, связанных с капиллярной колонкой длиной 60 см и диаметром 75 мкм, с разницей потенциалов 30 кВ. Метод позволяет провести количественное разделение Tc(VII) и Tc(IV) в растворе.^{120, 121}

Для изучения кристаллической структуры пертехнетатов различного состава определяют зависимость констант квадрупольной связи от температуры в спектрах ЯМР на ядрах ^{99}Tc .^{59, 122, 123}

Для исследования *in situ* поведения технеция в радиоактивных отходах используют абсорбционную γ -спектроскопию.^{124, 125} Этот метод применен также для установления корреляций между наблюдаемыми химическими сдвигами технеция в спектрах ЯМР исследуемых соединений и его степенями окисления. Отмечена зависимость величины химического сдвига технеция от его формального окислительного состояния.⁶⁴

Для исследования состояния технеция в цементной матрице, используемой для изоляции радиоактивных отходов от окружающей среды, был применен метод XAFS- γ -абсорбционной спектроскопии. Этот метод не только позволяет определять состояние окисления Tc в твердой фазе, но и дает возможность идентифицировать состав и структуру образующихся соединений, содержащих атомы технеция. Достоинством метода является возможность прямого определения элемента без его предварительного выделения из матрицы вне зависимости от ее кристаллического строения.¹²⁵

Для оценки содержания Tc в природных образцах в некоторых случаях можно использовать данные по содержанию ^{137}Cs в тех же материалах, так как эти продукты деления имеют близкий выход ($\sim 6\%$) при делении урана. Так, по содержанию ^{137}Cs удалось оценить уровни загрязнения технецием в зоне Чернобыльского реактора.^{126, 127}

V. Поведение технеция в процессах переработки облученного ядерного топлива

1. Распределение технеция в PUREX-процессе

В основу переработки ОЯТ в России положен так называемый PUREX-процесс. Он состоит в растворении облученного топлива в азотной кислоте, совместной экстракции U и Pu 30%-ным раствором трибутилфосфата (ТБФ, ТВР) в синтетических насыщенных углеводородах с последующей восстановительной реэкстракцией Pu в водную фазу. Процесс осуществляется в многоступенчатых смесителях-отстойниках с пульсационным или механическим смешиванием фаз. Плутоний выделяют в виде диоксида, а уран — в виде уранилнитрата.⁹¹ Процесс осуществляют в двух структурно-идентичных модификациях — как слабокислотный и как сильнокислотный¹²⁸ (рис. 3).

При растворении ОЯТ в азотной кислоте технеций переходит в раствор в виде пертехнетат-ионов. На первой стадии экстракции урана и плутония в условиях действующей технологической схемы технеций(VII) переходит в органическую фазу. Степень извлечения в зависимости от условий проведения экстракционного процесса составляет в японском варианте PUREX-процесса от 30% (см.¹²⁹) до 80% (см.^{111, 114, 130}), а по схеме завода РТ-1 (ФГУП ПО «Маяк», Россия) — даже 94–98%.¹³¹ При этом за счет соэкстракции Tc(VII) с U(VI) технеций переходит в органическую фазу в

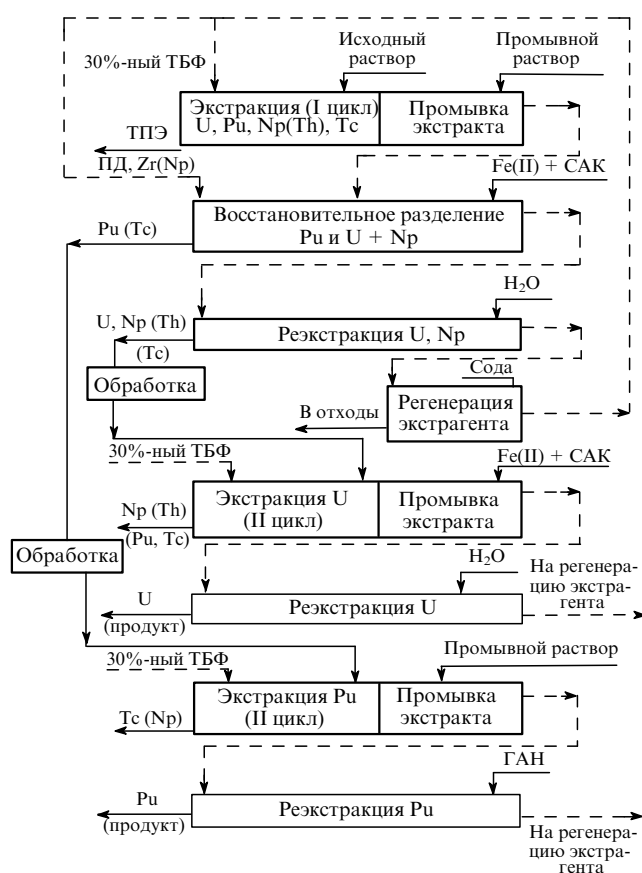


Рис. 3. Схема «классического» сильнокислотного PUREX-процесса. САК — сульфаминовая кислота, ГАН — гидроксиламиннитрат.¹²⁸ Сплошными линиями обозначены потоки водных растворов, пунктирными — потоки органических растворов.

форме комплекса $UO_2(TcO_4)(NO_3)(TBP)_2$ (см.¹³²). На рис. 4 представлены данные о степени извлечения технеция в органическую фазу в зависимости от концентрации азотной кислоты и состава водной фазы.⁶⁵

Технеций образует смешанные сольваты не только с ураном, но и с Pu и Zr (см.¹²⁹). Рассчитанные и определенные экспериментально коэффициенты распределения Tc сим-

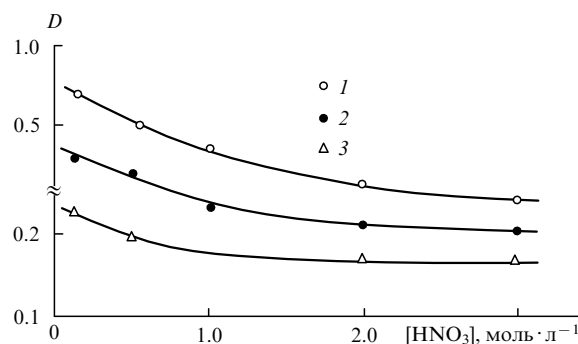
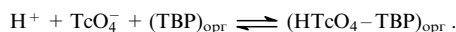


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения D Tc(VII) от концентрации HNO_3 и состава водной фазы при экстракции 30%-ным ТБФ в *n*-додекане.⁶⁵ 1 — $1M UO_2(NO_3)_2$, 2 — $1M UO_2(NO_3)_2 + 1M NH_4NO_3$, 3 — $1M UO_2(NO_3)_2 + 2M NH_4NO_3$.

батны, что говорит о том, что соэкстракция идет по гидратно-сольватному механизму.

С трибутилфосфатом технеций также образует комплекс

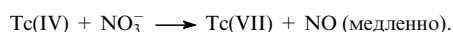
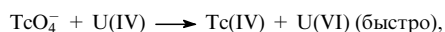


Его устойчивость и структурные превращения описаны в работе¹³³.

На второй стадии экстракционного процесса происходит разделение плутония и урана. Для этого проводят восстановительную реэкстракцию плутония, обычно действием U(IV) или Fe(II) в присутствии гидразина. В результате этой операции образуется Pu(III), который переходит в водную фазу, а уран(VI) остается в органической фазе. На этой стадии крайне важно правильно выбрать условия стабилизации U(IV) и Pu(III) в присутствии имеющегося в органической фазе технеция и, следовательно, рассчитать требуемое количество вводимого восстановителя.^{133, 134}

При использовании водного раствора U(IV) в качестве восстановителя Tc частично реэкстрагируется вместе с Pu в водную фазу, а частично — удерживается в органической фазе. При этом ионы Tc(VII) довольно сильно влияют на устойчивость низших валентных форм урана и плутония в азотнокислых средах.

Анионы TcO_4^- окисляют U(IV).

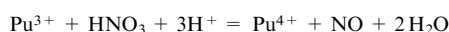


Ионы Tc(VII) окисляют Pu(III) по реакции, скорость которой описывается уравнением

$$-\frac{d[\text{Pu(III)}]}{d\tau} = k[\text{Pu(III)}] \cdot [\text{Tc(VII)}] \cdot [\text{H}^+]^{2.3},$$

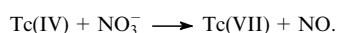
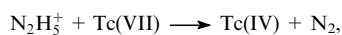
где $k = (3.82 \pm 0.11) \cdot 10^{-2} \text{ л}^{3.3} \cdot \text{моль}^{-3.3}$ при 50°C и $\mu = 4$.¹³⁵

Кроме того, ионы технеция(VII) катализируют окисление Pu^{3+} азотной кислотой по реакции, описываемой уравнением первого порядка как относительно Pu(III), так и Tc(VII).¹³⁶



Эта реакция протекает даже в присутствии $\sim 0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ гидразин-нитрата. Показано, что Tc(VII) играет роль катализатора также в реакции окисления U(IV) азотной кислотой.^{133, 134}

Обнаружена роль ионов технеция(VII) в качестве катализатора разложения гидразина, использующегося для стабилизации Pu(III) и U(IV) в технологическом процессе.^{134, 137} Технеций(VII) в растворе последовательно восстанавливается гидразином до Tc(V) и Tc(IV), которые вновь окисляются азотной кислотой до исходного состояния.¹³⁸



В таком процессе содержание Tc(VII) остается постоянным, в то время как гидразин расходуется полностью.

В реакции разложения гидразина в присутствии ионов Tc(VII) в концентрациях $0.4 \cdot 10^{-2}$, $1.0 \cdot 10^{-2}$ и $2.0 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ кажущиеся константы скорости нулевого порядка k_0 составляют 0.0140, 0.0415 и 0.0800 $\text{ч}^{-1} \cdot \text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, а формальные константы скорости $k_c = k_0/[\text{Tc(VII)}]$ — 3.5, 4.1 и 4.0 $\text{ч}^{-1} \cdot \text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно.

Нулевой порядок реакции относительно гидразина и первый — относительно технеция показывают, что реакция, вероятнее всего, лимитируется стадией окисления Tc.

Скорость процесса окисления Tc резко возрастает с течением времени, и он приобретает автокаталитический харак-

тер. Автокаталитический механизм предполагает накопление в процессе реакции некоторых продуктов, ускоряющих окисление гидразина. Их роль, вероятно, выполняют промежуточные формы: Tc(V) и Tc(VI). Рассмотрена математическая модель и сделаны кинетические расчеты реакции окисления гидразина в растворах азотной кислоты при катализе ионами технеция.¹³⁹

Очевидно, что протекание в гетерогенной системе упомянутых выше реакций влияет на полноту восстановительной реэкстракции плутония ураном(IV).

В случае использования Fe(II) в качестве восстановителя на стадии реэкстракции плутония(III) Tc практически полностью реэкстрагируется вместе с Pu в водную фазу. Содержание восстановителя существенно влияет на экстракционную способность технеция. Например, при концентрациях Fe(II) от 0 до $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ выход экстрагируемых форм Tc снижается с 28 до 6% соответственно. В этих условиях технеций практически не остается в органической фазе, содержащей уран. На следующей стадии очистки выделенного плутония Tc переходит в водные среднеактивные отходы, из которых возможно его количественное извлечение. Так, в действующей технологии завода РТ-1 на стадии аффинажа плутония выделяется от 94 до 98% Tc.¹³¹

Следует отметить, что PUREX-процесс первоначально был разработан и применен вместо REDOX-процесса для переработки облученного металлического урана, полученного в военных целях. Недостатком REDOX-процесса являлось накопление большого объема высокосолесовых, не поддающихся переработке и утилизации отходов. С переходом к ОЯТ атомных электростанций (АЭС) цели и задачи переработки существенно изменились. В АЭС происходит существенное выгорание ОЯТ (от 0.5–1 до 40–100 ГВт·сут·т⁻¹).¹²⁸ Рост выгорания приводит к усложнению экстракционного извлечения и разделения компонентов с использованием растворов ТБФ. В ходе экстракционной переработки ОЯТ АЭС существенную роль играет как раз поведение Tc (и Np) в процессах экстракции и окисления — восстановления. Поэтому структуру современных технологических схем переработки ОЯТ АЭС и тенденции их развития определяет обеспечение необходимой полноты разделения экстрагируемых актинидов в присутствии технеция.

В результате разработки удовлетворяющего этому требованию модифицированного PUREX-процесса созданы различные технологические схемы как в России, так и за рубежом. При этом основной задачей является выделение и концентрирование технеция в одном потоке. Среди новых технологий можно отметить процесс, в котором предусматривается полное извлечение U, Pu, Tc и основной части Np, тогда как Zr выводится в высокоактивный рафинат благодаря усиленной промывке экстрагента.^{140, 141} Характерной особенностью этой схемы является стадия предварительной сильнокислотной реэкстракции Tc, удаляющая его на 80–85%, что позволяет провести восстановительную реэкстракцию плутония в условиях полного выведения Np совместно с U с последующим их разделением на II-ом урановом цикле.

Перспективной может считаться схема, принятая для проекта завода РТ-2 (Россия).^{142–144} Она предусматривает совместное извлечение U, Np, Pu, Tc и Zr растворами ТБФ на первой стадии, реэкстракцию Zr (с частью Np и Tc), сильнокислотную реэкстракцию Pu и Np (при этом Tc остается в органической фазе вместе с ураном), восстановительное разделение Pu и Np с использованием U(IV) в составе I-го цикла, реэкстракцию Np и Tc в единый поток с использованием бессолевого комплексообразователя — ацетогидроксамовой кислоты (АГК) — с последующей реэкстракцией урана. Это — первая схема такого рода, однако она не лишена недостатков, поскольку является достаточно громоздкой и имеет большое количество внутрицикловых связей.

Дальнейший прогресс в этих исследованиях наметился в работе¹⁴⁵, в которой авторы предлагают после совместного извлечения U, Pu, Np и Tc разбавленным ТБФ провести восстановительную реэкстракцию Np и Tc *n*-бутанолом и затем выделить Pu и U.

Однако реальный эффект был достигнут только в схеме SuperPUREX^{128, 46} (рис. 5), предусматривающей экстракцию U, Pu, Np и Tc, а также Zr, а затем совместную реэкстракцию Zr вместе с Tc и Np действием гидразина при соответствующей концентрации HNO₃. В результате реализации этой схемы оказывается возможным осуществить любой вариант выделения урана и плутония: либо их глубокое разделение и очистку в рамках одноклочной схемы, либо совместную реэкстракцию при переработке плутоний-уранового топлива для реакторов на быстрых нейтронах.

Следует отметить, что выведение Zr совместно с Tc и Np создает основу для их последующего включения в матрицы для захоронения.¹²⁸

С целью интенсификации процессов экстракционной переработки ОЯТ изучают возможность использования оборудования с высокой удельной производительностью — центробежных экстракторов и вибрационных колонн — на головных операциях процесса переработки топлива.

Так, исследованы некоторые аспекты поведения U, Tc, Zr в процессах экстракции урана из азотнокислых растворов 30%-ным раствором ТБФ в *n*-алканах на вибрационном экстракторе колонного типа. Показано, что в присутствии циркония наблюдается смещение фронта урана в среднюю часть колонны и увеличение его содержания в рафинате. Высказано предположение, что ухудшение гидродинамики

процесса в экстракторе такого типа связано с образованием структурно-механического барьера на поверхности капель и с замедлением коалесценции. Поведение Tc в данном процессе удовлетворительно описывается механизмами соэкстракции с ураном и цирконием и гидратно-сольватным механизмом. Степень извлечения Tc составила ~80%. Введение пероксида водорода в исследуемый процесс снижает степень извлечения Tc и уменьшает влияние циркония на экстракцию урана.¹¹¹

2. Выделение технеция в процессах фракционирования отходов радиохимического производства

Проблема фракционирования ВАО с выделением долгоживущих радионуклидов стоит перед всеми странами, развивающими ядерную энергетику. Предложено много вариантов экстракционного фракционирования отходов. В последнее десятилетие большинство технологий было ориентировано главным образом на глубокое выделение трансурановых элементов, поэтому выделение фракции технеция предусмотрено не во всех процессах экстракционного фракционирования ВАО. В этой связи представляет интерес исследование поведения технеция в разработанных методах фракционирования ВАО.

а. Фракционирование ВАО с использованием фосфорорганических кислот

Наиболее известным процессом фракционирования ВАО с использованием фосфорорганических кислот является технология, разработанная Японским институтом атомной энергии и основанная на применении в качестве экстрагента диизодecilфосфорной кислоты ($(\text{iso-C}_{10}\text{H}_{23}\text{O})\text{P}(\text{O})\text{OH}$, ДИДФК).

Этот реагент является аналогом широко известной ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК), но позволяет проводить процесс в более кислых средах.

Последний вариант технологического процесса с использованием ДИДФК,¹⁴⁷ разработка которого была начата 24 года назад, позволяет выделить из радиоактивных отходов следующие фракции: трансурановые элементы (ТУЭ); ⁹⁹Tc + платиновые металлы (ПМ); ¹³⁷Cs + ⁹⁰Sr и остальные радионуклиды.

Описываемый процесс включает стадию предварительной корректировки состава ВАО, в ходе которой концентрацию азотной кислоты уменьшают с 2–3 моль·л⁻¹ до 0,5 моль·л⁻¹ путем денитрации муравьиной кислотой для того, чтобы извлекать трехвалентные транс-плутониевые элементы (ТПЭ). Затем экстрагируют актиниды и лантаниды смесью ДИДФК и ТБФ в *n*-додекане. Для улучшения экстракции нептуния в раствор добавляют пероксид водорода. В рафинате остается основная масса осколочных и стабильных элементов, в том числе технеций, платиновые металлы, цезий, стронций. Америций, кюрий и лантаниды реэкстрагируют из органической фазы азотной кислотой (4 моль·л⁻¹), плутоний и нептуний — щавелевой кислотой, уран — содой. В реэкстракте, содержащем Am, Cm и лантаниды, снова понижают кислотность с 4 моль·л⁻¹ до 0,5 моль·л⁻¹ денитрацией и экстрагируют эти элементы смесью ДИДФК и ТБФ в *n*-додекане. Америций и кюрий вымывают смесью диэтилтриаминпентауксусной кислоты (ДТПА) с молочной кислотой, а лантаниды — азотной кислотой. Существует вариант, при котором U и Pu экстрагируют в самом начале процесса трибутилфосфатом, а затем понижают кислотность. Далее описанным выше способом извлекают Am и Cm с последующим разделением лантанидов и ТПЭ реэкстракцией последних смесью ДТПА и молочной кислоты. Экстракционная схема дополняется извлечением ⁹⁹Tc и платиновых металлов из первого рафината после

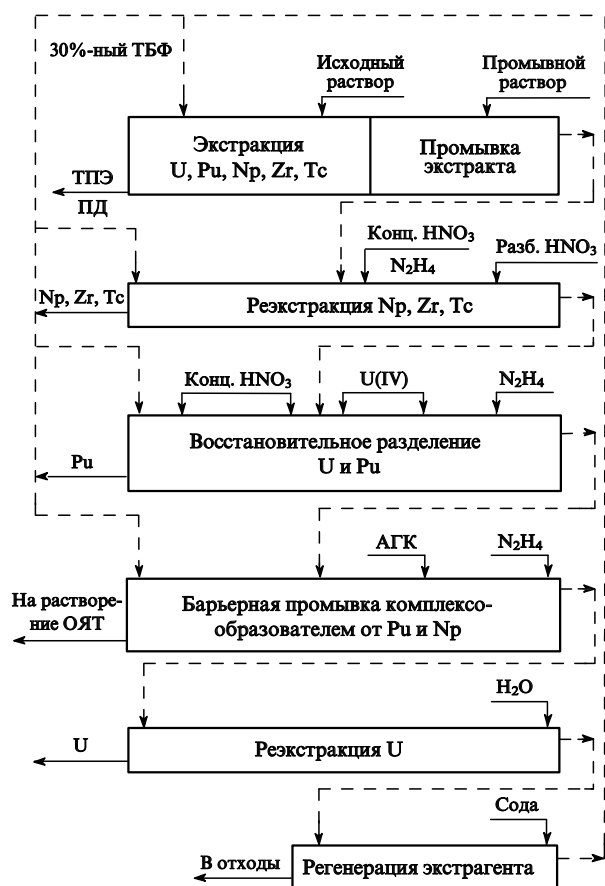


Рис. 5. Схема I-го цикла переработки ОЯТ АЭС в процессе SuperPUREX.¹²⁸

экстракции всех ТУЭ сорбцией на колонке с активированным углем и последующим извлечением стронция-90 и цезия-137 на неорганических ионообменниках (титановая кислота и цеолит соответственно). В результате экстракции выделяется 99.99% Am, Cm, Pu, U и 99.95% Np; после сорбции — 99.90% технеция и >99.9% Cs и Sr. Суммарный объем четырех фракций в 3.3 раза меньше, чем объем остеклованных отходов без фракционирования.^{148, 149}

В технологическом СТН-процессе, разработанном в Швеции,^{150, 151} применяют Д2ЭГФК и иной способ понижения кислотности раствора. Вначале U, Pu, Np и большую часть Zr, Nb, Mo, Fe экстрагируют раствором Д2ЭГФК в углеводородном разбавителе из раствора ВАО, предварительно подкисленного до концентрации HNO_3 , равной $6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Органическую фазу промывают раствором смеси HNO_3 и HF, в результате чего из нее удаляются Zr и Nb. Затем карбонатом аммония удаляют актиниды. Резэкстракт упаривают, подкисляют и извлекают из него U, Pu, Np. После этого понижают кислотность первого рафината с 6 до $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, извлекая азотную кислоту раствором ТБФ в том же разбавителе. Вместе с кислотой извлекаются Pd, Ru, Tc, которые выделяют ионообменным методом. Затем экстрагируют Am, Cm и лантаниды раствором Д2ЭГФК с последующей их резэкстракцией раствором азотной кислоты достаточно высокой концентрации. Цезий и стронций выделяют из рафината сорбцией на неорганических ионообменниках. Существует вариант раздельного вымывания америция и кюрия смесью ДТПА с молочной кислотой и лантанидов — азотной кислотой. При проверке схемы на реальных ВАО коэффициенты очистки от α - и β -излучателей составили $\sim 10^5$ и $\sim 3 \cdot 10^4$ соответственно.

С целью исключения стадий денитрации или нейтрализации рафината, которые были необходимы в двух описанных выше процессах для понижения кислотности высокоактивного рафината, была предложена¹⁵² технологическая схема для переработки ВАО с использованием *n*-алкилфенилфосфоновых кислот ($\text{PhP}(\text{O})(\text{OH})\text{OR}$, где $\text{R} = n\text{-C}_8\text{H}_{17} - \text{C}_{10}\text{H}_{21}$), (АФФК)) и их циркониевых солей.

Схема включает два цикла. В первом цикле из ВАО с концентрацией азотной кислоты до $2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ извлекают трансплутониевые и редкоземельные элементы с помощью раствора $0.9 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ АФФК в разбавителе РЭД-1 (предпочтительно $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$). Резэкстракцию ТПЭ осуществляют раствором ДТПА в молочной кислоте, а РЗЭ резэкстрагируют HNO_3 ($3 - 5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$). Во втором цикле извлекают ^{90}Sr и Ca из растворов азотной кислоты с концентрацией $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ с использованием циркониевой соли АФФК. Известно, что цирконий улучшает экстракцию металлов алкилфосфоновыми кислотами.¹⁵³ Резэкстракцию ^{90}Sr проводят раствором HNO_3 ($3 - 4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), Ca — раствором HNO_3 ($7 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$). Информация о поведении молибдена отсутствует.

Использование АФФК вместо Д2ЭГФК позволило избежать образования осадков в органической фазе при экстракции железа.

6. Фракционирование ВАО с использованием нейтральных фосфорорганических соединений

Моно- и бидентатные нейтральные фосфорорганические соединения (МНФОС и БНФОС соответственно) позволяют извлекать ряд долгоживущих радионуклидов, в том числе актинидов и технеция, из кислых ВАО.

Одним из наиболее эффективных МНФОС является «фосфиноксид разнорадикальный» ($\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{P}(\text{O})$, ФОР), где $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ — алкильные группы $\text{C}_6\text{H}_{13} - \text{C}_9\text{H}_{19}$.

Разработанная в Китае^{154, 155} и в Германии¹⁵⁶ и проверенная на реальных ВАО технологическая схема позволяет

количественно (99.9%) извлекать из ВАО актиниды растворами ФОР в керосине. Растворы ВАО, содержание азотной кислоты в которых обычно превышает $2.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, предварительно должны быть нейтрализованы до концентрации не выше $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Для полноты извлечения нептуния используют электрохимическое восстановление Np(V) до Np(IV) . Технеций выделяется совместно с актинидами и лантанидами (а также частично с Zr и Mo), которые селективно вымываются из органической фазы: Am, Cm и лантаниды вымывают HNO_3 ($5.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$); Pu, Np (вместе с Zr и Mo) — щавелевой кислотой; U (вместе с Tc) — содой. Общая очистка от α -излучателей составляет $> 10^3$. Различные варианты этого процесса разрабатывали также в России. Достоинствами метода являются невысокая цена реагента и разбавителя, а также возможность эффективного извлечения Tc наряду с актинидами.

Применение БНФОС для извлечения долгоживущих радионуклидов — актинидов и технеция — позволяет устранить главные недостатки описанных выше процессов с использованием алкилфосфорных кислот и МНФОС: необходимость нейтрализации ВАО перед экстракцией актинидов и использование для резэкстракции ТПЭ из органической фазы растворов азотной кислоты. Бидентатные нейтральные фосфорорганические соединения экстрагируют актиниды из кислых растворов, а резэкстракцию ТПЭ осуществляют разбавленными растворами азотной кислоты. На основе одного из БНФОС — октилфенил(*N,N*-диизобутилкарбамоилметил)фосфиноксида ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{PhP}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NBu}_2$ (OctPhBu₂)) — в Арагонской национальной лаборатории (США) был разработан так называемый TRUEX-процесс.¹⁵⁷ Различные варианты этого процесса с использованием того же реагента разрабатывали и в других странах, главным образом в Японии и в Индии.^{158, 159} Часто применяют также БНФОС — дифенил(*N,N*-ди-*n*-бутилкарбамоилметил)фосфиноксид (Ph_2Bu_2).

В TRUEX-процессе актиниды и лантаниды извлекают растворами OctPhBu₂ ($0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) в смеси с ТБФ ($1.0 - 1.4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) в насыщенных углеводородах из ВАО с концентрацией азотной кислоты $0.7 - 5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, в которые предварительно добавляют комплексобразующее вещество (чаще всего — щавелевую кислоту) для подавления экстракции циркония. После промывки экстракта раствором смеси азотной кислоты с нитратом алюминия или со щавелевой кислотой ТПЭ и лантаниды резэкстрагируют разбавленным раствором азотной кислоты. Затем извлекают плутоний и нептуний раствором карбоната аммония или смесью разбавленной азотной кислоты с HF или со щавелевой кислотой. Если в ВАО присутствует уран, его вымывают раствором соды (вместе с Tc). Фактор очистки ВАО от актинидов составляет $> 10^3$. В Японии при дальнейшем усовершенствовании процесса предполагается разделять лантаниды и ТПЭ селективной резэкстракцией последних смесью ДТПА — NaNO_3 .¹⁶⁰

Российский вариант TRUEX-процесса, разработанный совместно ФГУП ПО «Маяк», ГЕОХИ РАН и Радиевым институтом, предполагает использование полярных разбавителей, позволяющих отказаться от введения в систему ТБФ и применять более дешевый дифенил(*N,N*-ди-*n*-бутилкарбамоилметил)фосфиноксид.¹⁶¹ Проведенный комплекс исследований показал, что Ph_2Bu_2 в полярных разбавителях обладает большей экстракционной способностью по отношению к актинидам и лантанидам, чем в смеси углеводородов с ТБФ. Более высокие коэффициенты распределения наблюдаются во всем изученном диапазоне концентраций азотной кислоты от 0.01 до $10 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Американский вариант TRUEX-процесса был использован для переработки реальных отходов различного происхождения и состава: от отходов аналитических лабораторий и отходов от переработки циркониевых оболочек топлива до

отходов от PUREX-процесса заводов по производству плутония на площадке Hanford site (США).¹⁵⁷ Российский вариант TRUEX-процесса проверен в динамических и статических условиях с использованием имитаторов и реальных растворов рафината PUREX-процесса и ВАО на ФГУП ПО «Маяк».¹⁶¹

в. Фракционирование ВАО с использованием растворов диамидов

Процесс выделения актинидов из ВАО экстракцией диамидами общей формулы $[R^1R^2NHC(O)]_2CHR^3$, где R^1 , R^2 , R^3 — алкильные заместители, носит название DIAMEX-процесс. N,N' -Диметил- N,N' -ди-*n*-бутил-1,2-тетрадецилмалоамид был предложен и применен во Франции.^{162, 163} По своим экстракционным свойствам диамида близки к БНФОС, в частности, к OctPhBu₂, используемому в TRUEX-процессе.

Актиниды(III,IV,VI) вместе с лантанидами экстрагируют из растворов ВАО с содержанием азотной кислоты 3–5 моль·л⁻¹, в которые предварительно добавляют оксомалоновую кислоту и пероксид водорода для подавления экстракции циркония и молибдена. После промывания органической фазы актиниды вместе с лантанидами реэкстрагируют раствором азотной кислоты (0.5 моль·л⁻¹) и раствором нитрата калия (0.01 моль·л⁻¹). В дополнение к DIAMEX-процессу разработана технологическая схема разделения актинидов и лантанидов из разбавленных растворов HNO₃ растворами 2,6-бис(1,2,4-триазин-3-ил)пиридина с предельными углеводородами и октанолом. Этот процесс имеет преимущества перед известными процессами разделения актинидов и лантанидов TALSPEAK и TRAMEX (США), поскольку не требуется строго устанавливать pH, не используются соли, а экстракционное равновесие достигается быстро.

г. Выделение технеция из ВАО

Наиболее разработанные варианты выделения актинидов из ВАО не предусматривают возможности разделения фракций других особо опасных долгоживущих радионуклидов (⁹⁹Tc, ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs, ¹²⁹I) в рамках одной и той же экстракционной технологической схемы.

При переработке топлива первых отечественных реакторов на быстрых нейтронах регенерацию урана осуществляли методом возгонки с последующим отделением фторированных продуктов деления сорбционным способом с использованием фторконденсаторов и колонок с NaF. Технеций улавливали известковым поглотителем; при этом он отделялся практически от всех продуктов деления.⁷ Позднее была создана отечественная технология выделения технеция из отходов от переработки ядерного горючего, основанная на сорбции технеция на анионите АВ-17 из раствора, предварительно нейтрализованного до pH 7–9; коэффициент очистки от продуктов деления составлял $\sim 2 \cdot 10^2$. После десорбции концентрированной азотной кислотой и нейтрализации элюата технеций экстрагировали ацетоном. Дальнейшую очистку осуществляли путем осаждения в виде труднорастворимых Tc₂S₇ и пертехнетата тетрафениларсония и прокаливания их в токе водорода с восстановлением до металла.¹⁶⁴

В последние годы в рамках оптимизации PUREX-процесса была предложена схема глубокого выделения технеция и нептуния при экстракции трибутилфосфатом вместе с ураном и плутонием с последующим их отделением и объединением с фракцией ТПЭ + РЗЭ, выделенной из рафината первого цикла.¹⁶⁵

В Японском институте атомной энергии был разработан так называемый PARK-процесс (Partitioning Conundrum Key),¹⁶⁶ также являющийся усовершенствованным PUREX-процессом. Эта схема обеспечивает выделение (наряду с

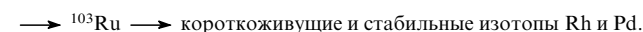
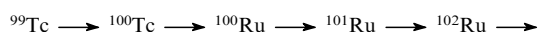
ураном и плутонием) нептуния и технеция, которые затем отделяют от первых двух последовательной реэкстракцией восстановителем — масляным альдегидом — и затем концентрированной азотной кислотой. В PARK-процессе удаляют также иод путем его дистилляции и сорбционной концентрации.

3. Методы утилизации и захоронения технеция

Технеций-99 как долгоживущий радионуклид, накапливающийся при работе атомных электростанций, должен быть выделен и надежно изолирован от биосферы. Для этого реализуют процессы так называемой трансмутации Tc, т.е. его перевода в стабильные изотопы, или инкорпорирования Tc в соответствующие матрицы, которые обеспечивают надежную изоляцию на тысячи лет до его полного распада.

а. Трансмутация технеция

В полной мере технеций может быть обезврежен только путем трансмутации в стабильные нуклиды при нейтронном облучении. Ядро ⁹⁹Tc имеет высокие сечения захвата нейтронов тепловой и особенно эпитепловой областей спектра (основные резонансные пики лежат в диапазоне 2–20 эВ), поэтому тепловые реакторы, обычно имеющие достаточную жесткость спектра ($\gamma = 0.3 \pm 0.1$), могут считаться перспективными для «сжигания» этого радионуклида.¹⁶⁷ В указанной области нейтронных энергий схема процесса такова:



Вклад остальных ядерных реакций практически несущественен. Динамика трансмутации точечной мишени ⁹⁹Tc при $\gamma = 0.3$ показана на рис. 6.

Изотопы ¹⁰⁰Ru, ¹⁰¹Ru, ¹⁰²Ru являются стабильными, ¹⁰³Ru обладает периодом полураспада 39.3 сут и распадается до стабильного ¹⁰³Rh. Следовательно, после выделения невыгоревшего Tc из облученной технециевой мишени полученный продукт будет представлять собой стабильный рутений с примесями родия и палладия.¹⁹

В настоящее время считается, что наиболее вероятными формами Tc для трансмутации являются металлический технеций или его карбид TcC, достаточно устойчивые при

Выход нуклидов, отн. ед.

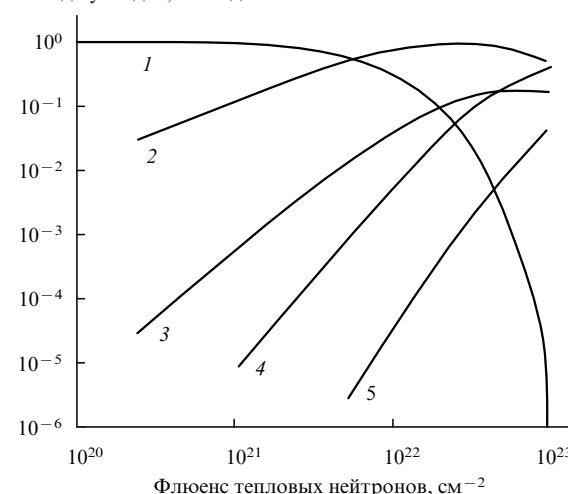


Рис. 6. Динамика трансмутации ⁹⁹Tc при облучении тепловыми нейтронами с жесткостью спектра $\gamma = 0.3$.¹⁶⁷
1 — ⁹⁹Tc, 2 — ¹⁰⁰Ru, 3 — ¹⁰¹Ru, 4 — ¹⁰²Ru, 5 — примеси.

высоких температурах в отсутствие кислорода. В качестве замедлителей нейтронов предложено использовать графит, гидрид кальция, D_2O и др.¹⁶⁷

Расчеты трансмутации долгоживущих нуклидов в современных реакторах в большинстве случаев опираются на предположение о создании в них условий для формирования подходящего нейтронного спектра и/или увеличения плотности потока нейтронов. Расчеты трансмутации ^{99}Tc в легководных, тепловодных и быстрых реакторах показали, что в легководных реакторах эта задача практически не решается, а в тепловодных и быстрых реакторах (при замедлении нейтронов) периоды полужизни ^{99}Tc составляют 15–25 лет при нагрузках 2.5–4.0 т и скорости трансмутации технеция 100–140 кг·год⁻¹. Одновременно нарабатывается ~20 кг рутения в год.¹⁶⁸ Такие времена полужизни близки к половине срока эксплуатации реактора. Кроме технеция, планируется сжигать и ряд других радионуклидов, в том числе нептуний, америций и другие актиниды. Использование энергетических реакторов для решения данной проблемы трансмутации нецелесообразно. Это подтвердило 193-суточное облучение технециевой мишени на исследовательском реакторе HFR в Нидерландах в более благоприятных условиях, чем те, которые без значительных конструктивных изменений могут быть созданы в ядерном реакторе на быстрых нейтронах. При общем флюэнсе нейтронов $1.5 \cdot 10^{22}$ см⁻² и тепловой компоненте $2.5 \cdot 10^{21}$ см⁻² облучение мишени привело к выгоранию всего ~5% ^{99}Tc .¹⁶⁹

Тем самым для сжигания ^{99}Tc необходимо создание специализированных высокопоточных трансмутационных устройств, обеспечивающих высокую скорость его превращения в стабильные ядра. Эксперименты, проведенные в НИИАР (Димитровград, Россия) на экспериментальном реакторе СМ-3, показали гораздо большее выгорание технеция: в определенных условиях до 15%.¹⁷⁰

Можно полагать, что полномасштабное решение проблемы сжигания ^{99}Tc должно включать один из вариантов трансмутации малых актинидов, в которых предполагается их облучение потоками тепловых нейтронов плотностью $10^{15} - 10^{16}$ см⁻²·с⁻¹ (см.¹⁷¹). Так, в проекте трансмутации АТW (США) и в подпрограмме АСТINEX Национальной программы Франции по обращению с радиоактивными отходами (SPIN)¹⁷² рассматриваются возможности совместного сжигания минорных актинидов и ^{99}Tc , а также некоторых других нуклидов.^{173, 174} Трансмутация ^{99}Tc не только позволяет переводить его в неопасную форму, но и является источником ценного платиноида — стабильного рутения, который используют в электронной и электротехнической промышленности (рыночная стоимость рутения ~10 долл. США за 1 г).¹⁷⁵ Общие запасы рутения в рудах оценивают в ~3100 т, а мировые потребности составляют около 7.4 т·год⁻¹ и близки к скорости накопления ^{99}Tc в ядерной энергетике.¹⁷⁶

6. Инкорпорирование технеция в твердые матрицы

Одним из возможных методов изоляции технеция биосферы является его цементирование с образованием матриц, устойчивых при хранении. Такие исследования проводились в национальном центре Savannah River site в США.¹²⁵ Оказалось, что содержащие технеций цементные матрицы не являются устойчивыми при хранении, поскольку Tc в них находится в форме хорошо растворимого в воде пертехнетат-иона. Поэтому при цементировании содержащих технеций ВАО необходимо перевести его в нерастворимую в воде форму, например в TcO_2 . В качестве восстанавливающего агента используют шлак или добавки FeS и Na_2S , которые одинаково хорошо восстанавливают пертехнетат в устойчивую форму. Однако, как полагают,¹²⁵ в этом случае Tc(VII)

до Tc(IV) восстанавливается не полностью, что делает процесс недостаточно эффективным.

Инкорпорирование технеция в такую цементоподобную матрицу, как бентонит, также не приводит к стабилизации Tc. Например, при контакте матрицы с водой уже через 20 сут выщелачивается до 40% технеция. В дальнейшем скорость выщелачивания замедляется, возможно, за счет образования новой минеральной фазы, включающей технеций.^{173, 177} Полагают, что цемент на основе оксидов Al без бентонита более стабилен, чем смешанный.¹⁷³ Наилучшие результаты были получены при использовании отоженного в печи цемента. Однако все упомянутые выше материалы оказались непрочными, в связи с чем от методов цементирования пришлось отказаться. Поэтому исследование новых керамических, минералоподобных или иных матриц для надежного захоронения технеция остается актуальной задачей.

VI. Поведение технеция в объектах окружающей среды

1. Основные источники поступления Tc в окружающую среду

Вопросы контроля поведения технеция в окружающей среде приобретают все большее значение.^{178, 179} Изотоп ^{99}Tc накапливается в геосфере начиная с 1950-х годов. Он является одним из долгоживущих радионуклидов, попадающих в окружающую среду (так же как ^{14}C и ^{129}I).

Основными источниками поступления Tc в окружающую среду являются ядерные испытания (180 ТБк), сбросы атомных электростанций (4 ГБк), атмосферные выпадения после Чернобыльской аварии (0.75 ТБк) и выбросы от заводов по переработке ядерного топлива.^{180–182} Еще одним источником поступления технеция в окружающую среду является использование ^{99m}Tc в медицине, масштабы которого будут возрастать.¹⁸³

Ежегодное общемировое накопление Tc в результате работы АЭС составляет около 6 т, и к настоящему времени наработано ~60 т Tc.¹ Повышение степени выгорания ядерного топлива приведет к еще большему накоплению технеция. Поэтому по мере развития ядерной энергетики он может вносить существенный вклад в радиационную дозу, получаемую населением. Например, уровень загрязнения ^{99}Tc лесных грунтов в тридцатикилометровой зоне вокруг Чернобыльского реактора составляет ~1.1–14.1 Бк·кг⁻¹ (см.^{184–187}).

2. Формы нахождения технеция в объектах окружающей среды

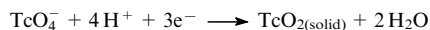
Формы существования технеция в многокомпонентной системе геологической среды зависят в основном от следующих факторов: окислительно-восстановительного потенциала (E_h) и pH системы; взаимодействия с неорганическими соединениями; влияния органических комплексобразующих агентов, а также воздействия микроорганизмов.

Окислительно-восстановительные условия в геологической среде определяют стабилизацию технеция в тех или иных валентных состояниях и формы его нахождения. Основными потенциалообразующими парами, влияющими на редокс-поведение технеция в объектах окружающей среды, являются $Fe^{2+} - e^- = Fe^{3+}$ ($E^\circ = 0.77$ В) и $O_2 + 4e^- + 2H_2O = 4OH^-$ ($E^\circ = 0.401$ В).

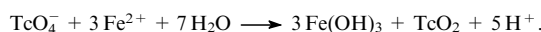
Железо входит в состав различных образующих породу минералов. В зоне затрудненного водообмена или его отсутствия (анаэробные условия) оно стабилизируется в виде Fe(II). Восстановленная форма железа теряет устойчивость

при контакте с кислородом воздуха (аэробные условия), растворенного в грунтовых водах в зоне активного водообмена, стабилизируясь в виде Fe(III).

Формальный окислительный потенциал пары



превышает 0.8 В,^{101, 188} и поэтому в зоне затрудненного водообмена или его отсутствия в грунтовых водах возможно восстановление TcO_4^- до Tc(IV)



В восстановительных условиях и при щелочных значениях pH методом электрофореза и атомной абсорбции были обнаружены следующие формы Tc(IV): TcO^{2+} , $\text{TcO}(\text{OH})^+$, $\text{TcO}(\text{OH})_2$, $\text{TcO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рис. 7). Можно ожидать, что эти формы технеция будут способны к гидролитической адсорбции или соосаждению на гидроксиде Fe(III) с образованием комплексов, содержащих связи Fe—O—Tc.^{189, 190}

В водных растворах в аэробных условиях Tc(IV), находясь в форме TcO_2 , окисляется кислородом воздуха до Tc(VII) со скоростью ~1 мас.% за два месяца с последующим растворением осадка.⁶⁵ Образующиеся пертехнетат-ионы вполне устойчивы в аэробных кислых, нейтральных и щелочных средах.

Сведения, взятые из диаграммы E_h —pH, широко используются для прогнозирования сорбционного поведения Tc, находящегося в объектах окружающей среды. В качестве примера в настоящем обзоре приведены результаты определения окислительно-восстановительного равновесия Tc(VII)—Tc(IV), зависящего от величин E_h и pH и рассчитанного на базе максимально допустимого в США содержания технеция в питьевой воде ($0.3 \text{ мкКи} \cdot \text{л}^{-1}$)^{191, 192} (рис. 8). Показано, что в реальных геологических условиях Tc стабилизируется в грунтовых водах в четырехвалентном состоянии и сорбируется в различных гранитах (New Hampshire, США) и базальтах (Mattawan, США). Напротив, в глинистых сланцах или глинах (Catasauqua, США) технеций находится в виде пертехнетат-ионов и не сорбируется грунтами.

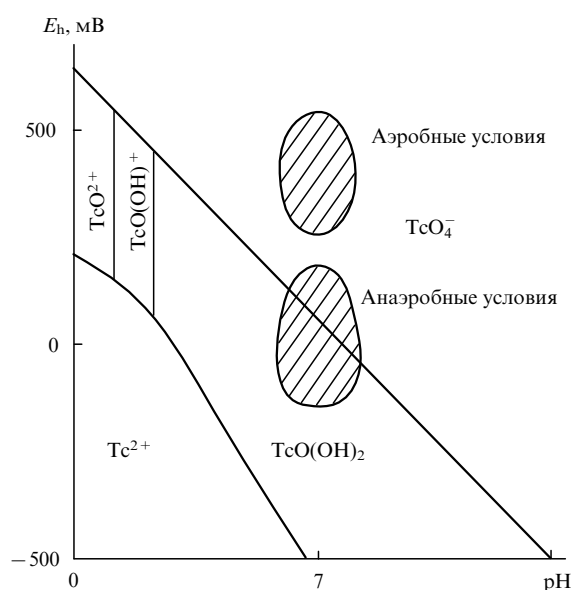


Рис. 7. Формы существования технеция в водном растворе в зависимости от E_h и pH.⁶⁵

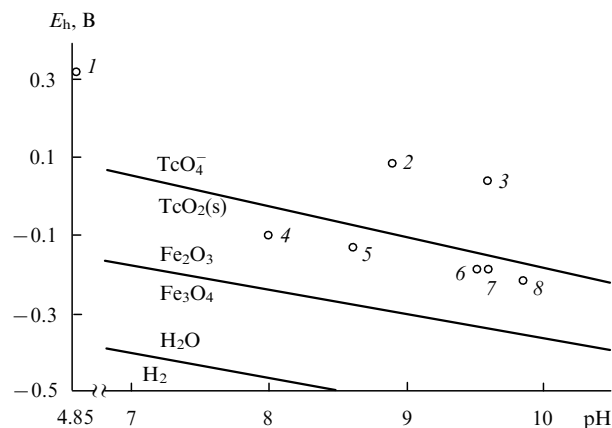


Рис. 8. Влияние величин E_h и pH на окислительно-восстановительное равновесие $\text{Tc(VII)} \rightleftharpoons \text{Tc(IV)}$ в системе порода—вода. Образцы глинистых сланцев или глин (Conasauga, США) (1–3); граниты: Westerly granite, США (4, 7); Climax Stock granite, США (6); базальты Sentinel Gap, США (5, 8).¹⁹¹

Большой интерес представляют данные по комплексообразованию технеция с неорганическими и органическими лигандами.

а. Сульфид-ионы

Кроме $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, в почве в адсорбированном виде могут существовать и другие стабильные химические соединения технеция — например, сульфиды Tc (рис. 9). Сульфид технеция(IV) TcS_2 осаждается сероводородом, который образуется при разложении растений. Еще одним источником сульфид-ионов в почве, насыщенной водой, являются имеющиеся в природе органические соединения, содержащие серу.^{183, 193}

Сульфид технеция(IV) образуется также при восстановительном осаждении ионов TcO_4^- на поверхности FeS в слое породы. Методом EXAFS исследовано строение смешанных соединений FeS—Tc(VII) и FeS—Tc(IV) и обнаружено, что технеций не включается в фазу FeS, а присутствует в виде отдельной фазы, похожей по строению на TcS_2 .^{191, 194}

При контакте ионов TcO_4^- и S^{2-} в растворе Na_2S получается сульфид технеция(VII) Tc_2S_7 , причем форма образующегося осадка зависит от концентрации сульфида натрия. Если концентрация $\text{Na}_2\text{S} > 0.33 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, происходит спон-

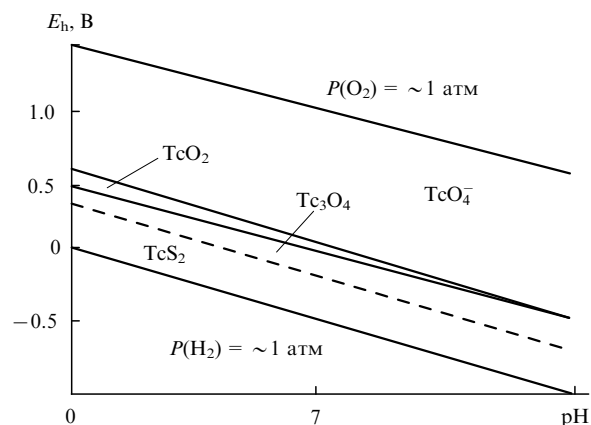


Рис. 9. Поведение Tc в системе Tc—S—OH, 25°C, ~1 атм (по термодинамическим данным).¹⁹³

танное образование крупных частиц осадка. При меньших концентрациях сульфида натрия образуется взвесь коллоидного Tc_2S_7 , формирование которого заканчивается в течение ~ 3 сут.¹⁹⁵ Растворимость Tc_2S_7 в воде составляет $0.257 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ (см.⁹⁰).

6. Карбонат-ионы

Только в карбонатах, в отличие от многих других водных сред, внутреннее γ -облучение образцов Tc(VII) не приводит к его самовосстановлению до Tc(IV) . Факт возможного перекисления Tc(IV) до Tc(VII) объясняется тем, что при радиоллизе в растворе образуются радикалы $\text{CO}_3^\cdot$, способные переводить технеций в семивалентное состояние.^{23, 121}

в. Гуминовые кислоты

Полагают, что основной формой существования технеция, находящегося в глубинных горизонтах грунтовых вод, являются его комплексы с гуминовыми кислотами (Tc-NA); их количество оценивают в $\sim 50-70\%$ (рис. 10).¹⁹⁶⁻¹⁹⁹

Состав комплексов зависит от pH, содержания гуминовых кислот, солевого фона и наличия восстановителей. Показано, что в аэробных условиях при pH 9–11 комплексы Tc-NA формируются в виде труднорастворимых осадков. Увеличение солевого фона приводит к подавлению сорбции Tc на минералах. Присутствие восстановителей (гидразин и Fe(II)) приводит к образованию легко сорбирующихся форм и осадка гидратированного TcO_2 (см.¹⁹⁶).

Последним из перечисленных факторов, влияющих на формы существования Tc в природных объектах, является действие микроорганизмов. Они поглощают кислород, растворенный в воде, и сдвигают окислительно-восстановительное равновесие в систему в сторону малых величин E_h .^{200, 201}

3. Сорбция технеция на природных материалах

При изучении сорбции технеция природными системами необходимо учитывать три вида процессов: сорбцию на внешней поверхности твердых частиц, сорбцию на пористых частицах, а также необратимый процесс осаждения или сосаждения.²⁰²

Сорбция технеция природными минералами в аэробных условиях невысока. Определены коэффициенты распределения $K_d^{\text{Tc(VII)}}$ при pH 6 для песчаника ($2.57 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$), торфа ($1.89 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$), полевого шпата ($1.66 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$), фосфорита

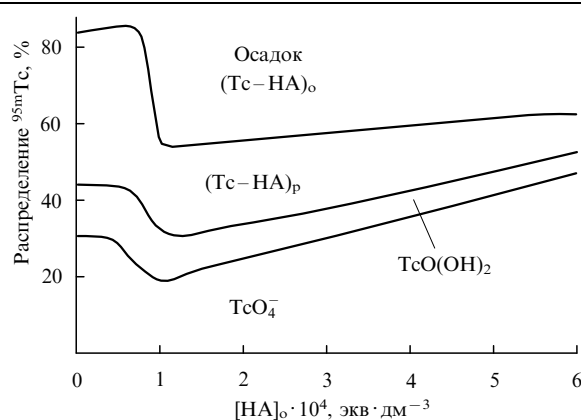


Рис. 10. Различные формы существования $^{95\text{m}}\text{Tc}$ в зависимости от исходной концентрации гуминовых кислот $[\text{HA}]_0$ при $[\text{Sn}^{2+}] = 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (см.¹⁹⁶). Индексы «o» и «p» относятся к осадку и маточному раствору соответственно.

($1.05 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$), боксита и базальта ($0.98-1.01 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$), а также пирита ($0.32 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$).⁹⁰ Показано, что величины коэффициентов сорбции Tc на минералах при pH 5.8–7.4 с увеличением E_h в растворе от 180 до 220 мВ (рис. 11) уменьшаются в $\sim 10^4$ раз.^{65, 203-205}

Полагают, что в аэрированных растворах с высокими величинами E_h технеций находится в малосорбируемой на различных породах форме аниона TcO_4^- , что было подтверждено работами по его экстракции хлоридом тетрафениларсония. Показано также, что в этих условиях не происходит образования коллоидных частиц Tc в растворе, что подтверждается методом ультрафильтрации растворов.^{65, 189, 204}

Поскольку $K_d^{\text{Tc(VII)}}$ пропорционален первоначальному содержанию TcO_4^- и обнаруживает очень слабую зависимость от удельной поверхности образца, авторы работ^{65, 130, 189, 205} полагают, что в глубинных слоях в анаэробных условиях при восстановительных потенциалах E_h технеций стабилизируется в виде TcO(OH)_2 или TcO_2 и его сорбция минералами вызвана, вероятно, необратимым осаждением труднорастворимых форм Tc(IV) .^{89, 205} Для проверки этого предположения были проведены эксперименты по сорбции технеция(VII) из проточной грунтовой воды (pH 9; $E_h = 158 \text{ мВ}$; электропроводность $1340 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$) мелко раздробленной (180–850 мкм) сильно метаморфизованной породой, взятой из зоны растрескивания на глубине 250 м без контакта с атмосферой.²⁰³ Материал, заполняющий колонку, состоял из кварца, щелочного полевого шпата, плагиоклаза, биотита, хлорита и следовых количеств магнетита. Обнаружено, что около 40% технеция было сорбировано фракциями темноцветных (железосодержащих) минералов, состоящих в основном из биотита и других, так называемых мафических, минералов, таких как гематит, магнетит и гидроксиды железа (7% от общей массы). Показано, что сорбция на мафических минералах происходит в результате хемосорбции, а не вследствие образования осадка в объеме грунтовой воды.²⁰³ Можно полагать, что сорбция технеция происходит в две стадии: восстановление Tc(VII) до Tc(IV) имеющимся в породах двухвалентным железом и хемосорбция на их поверхностях. Это подтверждается результатами работ,^{101, 189, 194, 199, 206, 207} в которых отмечается, что технеций(VII) не сорбируется минералами, содержащими Fe(III) , тогда как сорбция TcO_4^- увеличивается на минералах, содержащих Fe(II) .

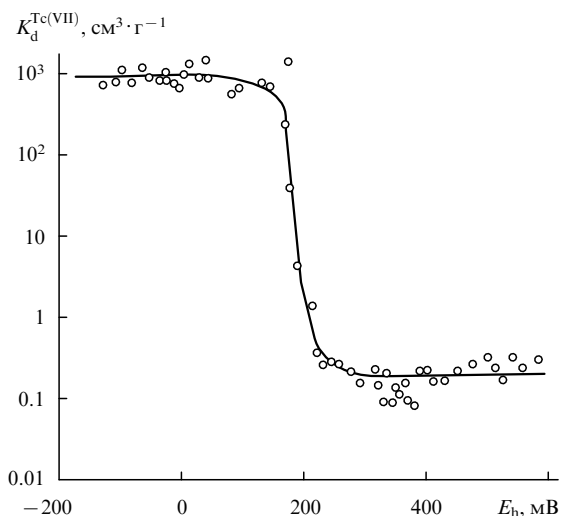


Рис. 11. Зависимость коэффициента сорбции технеция на образцах минералов из растворов грунтовой воды (pH 5.8–7.4) от величин E_h . $[\text{TcO}_4^-] = 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Соотношение объема раствора к массе образца $2.5 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ (см.⁶⁵).

Таблица 5. Коэффициенты сорбции Тс в системах почва – вода.¹⁹⁹

Образец	Органическая составляющая, %	pH после сорбции	$K_d^{Tc(VII)}$, $см^3 \cdot г^{-1}$
Песок	0	7.1	10
Глина каолиновая	0	7.5	12
Суглинок	2	7.3	14
Серозем	5	7.3	18
Перегной	35	6.9	25
Донные отложения (оз. Увильды)	43	7.4	30
Лиственный опад (береза)	52	7.2	140
Хитин грибной	—	6.5	39

Примечание. Исходная концентрация технеция — $45 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$, $V/m = 50 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, 20°C , время контакта — 8 недель.

Изучена сорбция Тс на образцах почв, взятых в районе промплощадки ФГУП ПО «Маяк» (табл. 5).¹⁹⁹ Показано, что значения коэффициентов распределения технеция в системах вода – образцы почв ($K_d^{Tc(VII)}$) зависят от содержания органических компонентов в почве. Если образцы песка и каолиновой глины, не содержащие органических веществ, имеют коэффициенты распределения $\sim 6\text{--}12 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, то по мере возрастания содержания органической составляющей наблюдается медленный рост $K_d^{Tc(VII)}$. Среди образцов почв высокие коэффициенты распределения Тс наблюдались для перегноя ($25 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$), донных отложений ($30 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$), содержащих органический компонент (водоросли, грибы и т.д.). Наибольший вклад в биоаккумуляцию Тс вносит биосорбция на клеточных стенках бактерий и меланинах грибов. Так, для образца лиственного опада было обнаружено anomalously высокое значение $K_d^{Tc(VII)} = 140 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$.

Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные указывают на то, что при высоких восстановительных потенциалах E_h технеций, находясь в анионной форме, сорбируется минералами крайне плохо. По-видимому, процессы фиксации технеция почвами и породами в восстановительных условиях в основном обусловлены химическим осаждением.²⁰⁸ Рост $K_d^{Tc(VII)}$ для образцов, содержащих органические вещества, оказывается пропорциональным их содержанию. Учитывая, что органические вещества почвы представлены в основном гумусом и различными клеточными организмами, а гумус, в свою очередь, состоит из гумина и гуминовых кислот, предполагается,¹⁹⁹ что именно эти компоненты способствуют активной фиксации Тс на образцах почв.

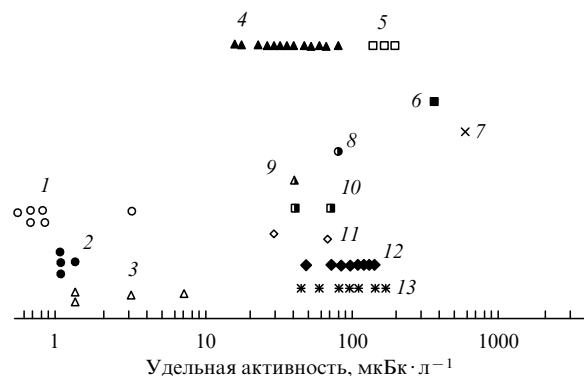
4. Диффузионные свойства технеция

Принято считать, что ^{99}Tc обладает высокой подвижностью в водах окружающей среды. Как было указано выше, в окисленной форме технеций находится в хорошо растворимой в воде анионной форме и не сорбируется минералами и глинисто-песчаными грунтами в заметной степени. Согласно наблюдениям, сделанным в полевых условиях,²⁰³ технеций может переноситься грунтовой водой через водоносный песчаный горизонт в форме TcO_4^- (см.²⁰⁹). В случае кристаллической породы миграционными каналами являются главным образом трещины, заполненные водой. Как правило, стенки этих трещин покрыты слоем метаморфизированных минералов. Показано, что коэффициент диффузии $^{99}\text{TcO}_4^-$ в образцах метаморфизированных гранита и бентонита, взятых из зоны растрескивания докембрийского батонита на глубинах около 250 м, составляет $1.4 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (см.^{117, 210}).

5. Распределение технеция в Мировом океане

Мировой океан является индикатором экологического состояния основных оболочек Земли, поэтому сведения о содержании в его водах тех или иных поллютантов, в том числе выброшенных в гидросферу радионуклидов, имеют большое значение.

Величины удельной активности ^{99}Tc в прибрежной морской воде Мирового океана представлены на рис. 12.

Рис. 12. Удельная активность ^{99}Tc в воде различных морей.¹¹³

1–3 — Тихий океан (1 — 1992 г., 2, 3 — 1993 г.); 4, 5 — Балтийское море (4 — 1986 г., 5 — 1988 г.); 6 — Норвежское море (1980 г.); 7 — Баренцево море (1980 г.); 8 — Гренландское море (1988 г.); 9 — пролив Дэвиса (1984 г.); 10 — Балтийское море (1983 г., 1986 г.); 11 — Средиземное море (1985–1987 гг.); 12, 13 — Японское море (1987 г.).

В морях удельная активность находится в интервале $1.0\text{--}7.4 \text{ мкБк} \cdot \text{л}^{-1}$, а в Тихом океане — $0.49\text{--}3.33 \text{ мкБк} \cdot \text{л}^{-1}$. Содержание ^{99}Tc в воде Ирландского и Северного морей превышает средний уровень в результате их загрязненности производственными стоками завода по переработке ОЯТ в Селлафилде. Основное содержание Тс в других районах Мирового океана, по мнению авторов¹¹³, связано с глобальными выпадениями.

Отношение активности $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs} = (2.7 \pm 0.6) \cdot 10^{-4}$, оставаясь постоянным в различных регионах Мирового океана, зависит от выхода ПД при ядерном взрыве, механического рассеяния продуктов взрыва, а также химического и физического фракционирования радионуклидов.

6. Поведение технеция в биосистемах

Имеется большое количество работ по изучению поведения технеция в биосистемах. Основные данные свидетельствуют о легком переходе Тс в анаэробных условиях из почв (или водных акваторий) в растения или организмы, что связано, видимо, с высокой растворимостью пертехнетатов и их подвижностью в грунтах.^{88, 210–212} В работах^{106, 211, 213, 214} было показано, что механизм перехода Тс в биосистемы на первом этапе заключается в транспорте TcO_4^- через мембрану клетки растения⁸⁹ (энергетические затраты $\sim 9.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$),²¹¹ а на втором — в фотовосстановлении Tc(VII) до Tc(IV) в хлоропласте за счет имеющегося в растении комплексообразующего восстановителя — фитохелатина.¹⁰⁶

Равновесная концентрация Тс в биомассе, например пресной ряски *Lemna minor*, устанавливается очень быстро (уже через 2 ч). Кинетика биоаккумуляции Тс в растениях зависит от интенсивности их освещения, содержания технеция и нитрат-ионов в растворе, а также от температуры. При

25°C при солнечном освещении скорость восстановления Тс близка к 200 мкмоль · м⁻² · с⁻¹ (см.²¹¹).

Поглощение радионуклидов из почвы овощами обычно характеризуется фактором переноса (транспортным фактором, ТФ)^{126, 215, 216} или фактором концентрирования (КФ), которые определяются как отношение концентрации радионуклида в свежем растении к его содержанию в сухой почве (Бк · кг⁻¹). Фактор переноса является одним из важных параметров для оценки поступления радионуклида в организм человека. Транспортные факторы зависят от рода растения; например, величины ТФ для листовых овощей значительно выше, чем для нелистовых, для старых листьев — выше, чем для молодых. Ткани корня и стебля не обладают способностью удерживать Тс, попадающий в растения. Он переносится к листьям и там накапливается по мере испарения воды. Перенос технеция с продуктами фотосинтеза, например углеводами, от листьев к клубням, плодам и стручкам, по-видимому, незначителен.

Как видно из табл. 6, в расчете на массу сухого образца ТФ технеция изменяются для исследованных растений от 5 до 1416 Бк · кг⁻¹ (сухой лист сои)²¹⁵ и даже 2600 Бк · кг⁻¹ (сухой лист шпината).¹²⁶

Перечисленные выше величины факторов переноса Тс в съедобные части растения имеет смысл сравнивать с рекомендованной МАГАТЭ нормой безопасного употребления технеция, равной 5 Бк · кг⁻¹.

Из морских обитателей интенсивно накапливают Тс кольчатые черви (*Fucus serratus*, I), ракообразные (*Perinereis cultrifera*, II) и коричневые водоросли (ламинарии) (*Homarus gammarus*, III). Их КФ составляют соответственно 1500 (I); 1200 (II) и 1000 Бк · кг⁻¹ (III). Для других морских растений и животных (рыб, моллюсков, фитопланктона и др.) КФ значительно ниже — 1–10 Бк · с⁻¹ · кг⁻¹. При определении содержания Тс в морских организмах, отобранных в районе пролива La Hague (Европейский континент), были найдены следующие значения КФ: 44.4, 155.4 и 125.8 Бк · кг⁻¹ для I, II и III соответственно. Для рыб, например *Blennius pholis* или *Labrus bergultra*, содержание технеция составило от 0.92 до 1.48 Бк · кг⁻¹ соответственно.²¹⁷

Микроорганизмы легко поглощают технеций за счет взаимодействия с атомами серы аминокислот и белков. В этом смысле Тс похож на йод, который также легко взаимодействует с микроорганизмами. Результаты по био-

Таблица 6. Величины факторов переноса ^{95m}Tc (Бк · кг⁻¹) из почвы в различные органы овощных культур (метка радионуклида была внесена в почву на момент уборки урожая).²¹⁵

Растение	Съедобная часть/ несъедобная часть	ТФ, Бк · кг ⁻¹	
		влажное растение	сухое растение
Салат-латук (<i>Lactuca sativa</i> L.)	Нижний/верхний лист	16/2	340/26
Сладкий перец (<i>Capsicum annuum</i> L.)	Старый лист/плод	30/0.03	184/0.03
Баклажаны (<i>Solanum melongena</i> L.)	Старый лист/плод	5/0.01	22/0.1
Фасоль (<i>Phaseolus vulgaris</i>)	Старый лист/стручок	16/0.02	127/0.2
Цветная капуста (<i>Brassica oleracea</i> L. var. botrytis)	Нижний лист/цветок	135/0.1	456/0.9
Ямс (<i>Dioscorea japonica</i> Thunb)	Лист/клубень	—/1	218/4
Соя (<i>Glycine max</i> L.)	Лист/бобы	—/—	1416/0.8

аккумуляции Тс и других долгоживущих радионуклидов донными осадками различных водоемов под воздействием микроорганизмов проанализированы, например, в работах^{200, 202, 217–223}.

7. Влияние радиолиты на поведение Тс в объектах окружающей среды

Известно, что миграционные свойства Тс и других радионуклидов в биосфере могут зависеть от самооблучения образцов, которое влияет на устойчивость их состояния окисления и диффузию в геологических формациях.^{23, 121} Например, в зависимости от состава среды, γ-облучение растворов Тс(VII) приводит к его восстановлению до Тс(IV). Показано, что при дозе 2 кГр нейтральный раствор ТсО₄⁻ становится коричневым и в нем появляются коллоидные частицы ТсО₂ или ТсО₂ · nH₂O с размерами зерна 30–130 нм. В дезаэрированных растворах ТсО₄⁻ восстанавливается при меньших дозах. Обнаружено, что выход в процессе восстановления уменьшается с ростом концентрации карбонат-ионов в растворе.²²⁴

VII. Применение технеция в технологических процессах и медицине

1. Каталитические свойства

Каталитическая активность металлического технеция была предсказана еще Баландиным²²⁵ на основании секстетной модели дегидрогенизации циклогексана. Поскольку кристаллическая решетка технеция гексагональная и наименьшее расстояние между атомами (~2.74 Å) находится в интервале значений для известных катализаторов (2.49 Å для Ni или 2.77 Å для Pt), технеций должен обладать каталитическими свойствами в процессах превращения шестичленных циклических углеводородов.

Показано, что катализатор, содержащий 1 мас.% Тс на подложке из SiO₂ или Al₂O₃ при 100–350°C, подобно рениевому катализатору, ускоряет гидрогенизацию бензола в циклогексан и гидрогенолиз бензола, причем наилучшие результаты были достигнуты при использовании γ-Al₂O₃ в качестве подложки.²²⁶ Удельная каталитическая активность металлов в указанных выше процессах изменяется в рядах Ru > Pt > Tc > ~Pd > Re и Ru > Tc > Re.^{227, 228}

Изучено промотирующее действие технеция в процессах гидрирования и дегидрирования углеводородов на нанесенных катализаторах на основе металлов платиновой группы (Pt, Pd, Rh, Ru).^{229–231} Отмечено значительное увеличение каталитической активности при добавлении в систему технеция (синергический эффект). Изучены физико-химические свойства металл-технециевых катализаторов.

Технеций является катализатором гидрирования ангидридов (например, превращения ангидрида янтарной кислоты в тетрагидрофуран²³²), конверсии алифатических углеводородов (например, дегидроциклизации гептана в толуол²³³), разложения алифатических спиртов на водород и соответствующий альдегид.²²⁶

В США фирме «Standard Oil Corp.» были выданы патенты на катализаторы для риформинга нефти, в состав которых в качестве активатора входил технеций и его диоксид. Содержание технеция на подложке Al₂O₃ составляло 0.01–0.2%. Основным компонентом служил благородный металл.²³⁴

Особый интерес с теоретической и практической точек зрения представляют катализаторы на основе комплексных соединений Тс, которые во многих случаях оказываются более эффективными, чем катализаторы на основе металлов или оксидов.²³⁵ Одним из перспективных направлений при-

менения комплексных катализаторов является активация молекулярного азота, что открывает возможность прямого синтеза аммиака в мягких условиях. Так, комплексное соединение технеция состава $TcCl_4(PPh_3)_2$ катализирует восстановление молекулярного азота до аммиака с помощью нафталида Li.²³⁶

2. Сверхпроводящие свойства технеция и его соединений

Сверхпроводимость технеция открыта в 1953 г.²³⁷ при изучении магнитной восприимчивости порошкообразного металла с чистотой не менее 99.9%. Переход в сверхпроводящее состояние начинается при 11.2 К и заканчивается при 7.7–7.8 К, что ставит технеций на второе место (после ниобия с $T_c = 9.25 \pm 0.02$ К) среди всех сверхпроводящих элементов. Технеций отличается от других металлов степенью анизотропии сверхпроводящих свойств. Он является единственным представителем сверхпроводников II рода с гексагональной сингонией.²³⁸ Отметим, что если в массивном состоянии Tc несколько уступает ниобию по параметрам сверхпроводимости, то в виде пленки он обладает большей сверхпроводимостью. Сверхпроводящие пленки Tc имеют очевидные преимущества перед ниобиевыми. Это послужило причиной выбора технеция в качестве материала сверхпроводящих ВЧ-резонаторов для ускорителя в США.²³⁹

Технеций интересен тем, что в его сплавах сочетаются фазы, присущие системам рения и марганца. Возможность одновременного проявления физических свойств, которыми обладают сплавы рения и марганца, дает основание считать сплавы технеция материалами с особыми свойствами.²⁴⁰ Для сверхпроводящих материалов на основе технеция, безусловно, представляет интерес так называемый «рениевый эффект», заключающийся в одновременном увеличении прочности и пластичности металла при добавлении Tc или Re.²⁴¹

Первым коммерческим сплавом, включающим Tc, является сплав, содержащий 5–75% Mo, который согласно патенту Western Electric Company (США), заявленному в Англии, можно использовать для создания электромагнитов.²⁴²

3. Ингибирование коррозии технецием

Высокая ингибирующая способность пертехнетат-иона впервые была установлена Картледжем еще в 1955 г.^{243–245} и подтверждена исследованиями российских ученых.^{246–248} Было показано, что пертехнетат-ион (как и другие известные ингибиторы, имеющие структуру MO_4^{2-} , где M = Cr, Mo, W) является наиболее эффективным ингибитором коррозии углеродистой и нержавеющей стали, причем действие TcO_4^- наблюдается даже при концентрации $\sim 10^{-5}$ моль $\cdot$ л⁻¹ при 250°C.²⁴³ Установлено, что механизм действия TcO_4^- идентичен действию CrO_4^{2-} и WO_4^{2-} (см.²⁴⁹), однако необходимая защитная концентрация пертехнетат-ионов в ~ 10 раз ниже.²⁵⁰ Кроме того, ион TcO_4^- является более радиационно стойким, чем ионы CrO_4^{2-} и WO_4^{2-} . Эти результаты открыли перспективы использования Tc в качестве ингибитора коррозии в ядерных реакторах с водяным охлаждением. Так, для предотвращения коррозии энергетического реактора CANDU мощностью 200 МВт в объем теплоносителя D₂O (47 м³) вводили 0.5 кг K₂TcO₄ (см.²⁵¹).

Предложено также использовать покрытия из технеция для защиты подводных частей морских судов от воздействия микроорганизмов.²⁵² В США в 1976 г. организована коммерческая фирма «Technetium Corp.», ставившая своей целью расширение деловой активности в проектировании, применении, продаже и лицензировании покрытий из технеция для применения в морской и промышленной среде.

4. Применение соединений технеция в медицине

В настоящее время радионуклидные методы исследования и лечения широко используют в различных областях научной и практической медицины. Применяющиеся в этой области радионуклиды и соответствующие радиофармпрепараты на их основе с точки зрения области их применения классифицируют на диагностические и терапевтические. Радиофармпрепараты диагностического назначения, в свою очередь, отнесены к группам радионуклидов для однофотонной эмиссионной компьютерной томографии (ОФЭКТ, γ -излучатели с энергией в пределах 100–200 кэВ и периодами полураспада от нескольких минут до нескольких суток), а также для позитронно-эмиссионной томографии (β^+ -излучатели с периодами полураспада от нескольких секунд до нескольких часов). Подавляющее большинство диагностических процедур (до 80%) при помощи техники ОФЭКТ выполняется в течение последних 20 лет с препаратами ^{99m}Tc (см.^{253,254}), который называют «рабочей лошадью ядерной медицины».²⁵⁵

Изотоп ^{99m}Tc относится к числу короткоживущих изотопов, применение которых позволяет исследовать один и тот же объект несколько раз через короткие промежутки времени, не допуская его переоблучения.

Как показали многочисленные исследования, ^{99m}Tc может быть применен для диагностики заболеваний в системе печени, щитовидной железы,²⁵⁶ почек и надпочечников,²⁵⁷ селезенки,²⁵⁶ респираторной системы,²⁵⁸ головного,²⁵⁶ спинного²⁵⁹ и костного мозга,²⁶⁰ слюнных желез, пищеварительной системы,²⁵⁶ костей и суставов скелета,²⁶¹ а также для изучения физиологических функций сердца и кровеносной системы,²⁵⁶ лимфатической²⁶² и урологической²⁶³ систем, исследования скорости гломерулярной фильтрации и объема плазмы.^{264, 265} Кроме того, с помощью ^{99m}Tc может быть проведено изучение внутренних полостей,²⁶⁶ инфекционных заболеваний сердца²⁶⁷ и мозга,²⁶⁸ глазных²⁶⁹ и кожных заболеваний,²⁷⁰ пересадки кожи.²⁷¹

Важнейшей задачей при использовании технеция в медицине является синтез эффективных радиофармацевтических препаратов ^{99m}Tc. Так, в России была разработана методология изготовления генераторов ^{99m}Tc, внедрены в производство технологические регламенты получения различных радиофармацевтических препаратов — ^{99m}TcO₄⁻, цитрата-^{99m}Tc, группы коллоидных препаратов ^{99m}Tc и др.^{272, 273}

Препараты ^{99m}Tc изготавливаются в различных формах, специфических для определенных органов, групп органов или систем. Возможность использования препарата для диагностики заболеваний того или иного органа сильно зависит как от валентного состояния радиоактивной метки, так и от свойств препарата, в который она помещается.

Радиофармацевтические препараты ^{99m}Tc по биологической специфичности можно разделить на три группы: пертехнетаты Na или K; комплексы технеция(VII) с различными лигандами; комплексы технеция(IV) с различными лигандами. Пертехнетат натрия накапливается в основном в железистых органах человека: щитовидной железе, гонадах, околоушной железе и почках.²⁷⁴ Пертехнетат-ион не имеет биологической специфичности, и поэтому препараты первой группы могут быть использованы для диагностики почти всех органов и систем. Они выводятся из организма в течение одного дня.²⁵⁵ В препаратах второй группы, которые имеют более высокую биологическую специфичность, чем пертехнетат, Tc входит в состав мицелл, находясь в семи- или четырехвалентном состоянии.^{275, 276} Третья, наиболее многочисленная группа включает комплексные соединения, для получения которых необходимо восстановление пертехнетат-иона до более низких степеней окисления. Биологическая специфичность комплексных соединений Tc выражена наи-

более сильно. Среди них было предложено множество соединений с органическими веществами различных классов — спиртами, сахарами, нуклеиновыми кислотами, нуклеопро-теидами, аминосахарами, полисахарами, препараты с фитином, пеницилламинацетазоламидом, блеомицином, дигидротиоктовой, глюкогептоновой, глюковой и другими кисло-тами,^{94, 276} а также хелатные комплексы Тс.¹⁶⁶

В России к настоящему времени можно считать решенной проблему производства стандартного перечня наборов реагентов, которые выпускаются практически всеми фир-мами. Так, заводом «Медрадиопрепарат» Минздрава РФ выпускаются наборы реагентов для приготовления препара-тов Пентатех (комплекс ^{99m}Tc с диэтиленetriаминпентауксу-ной кислотой, для определения скорости клубочковой филь-трации почек или визуализации новообразований го-ловного мозга), Пирфотех (комплекс ^{99m}Tc с пирофосфа-том для скинтиграфии скелета или острого инфаркта мио-карда), Корен (комплекс ^{99m}Tc на основе сульфида рения для скинтиграфии печени, селезенки, костного мозга); предприя-тие «Диамед» выпускает, кроме упомянутых выше препара-тов, Технефор (комплекс ^{99m}Tc с оксабифором для скинтиграфии скелета) и др.²⁵³

В настоящее время ведутся интенсивные исследования по созданию новых препаратов на основе комплексов ^{99m}Tc с лигандами N₂S₂–NS₃, S₃N, карбонильными лигандами и пептидами.²⁵³

Литература

- В.И.Спицын, А.Ф.Кузина, Г.Н.Пирогова, О.А.Балаховский. В кн. *Неорганическая химия. Т. 10. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1984. С. 3
- Ю.Б.Герлит. В кн. *Материалы конференции по мирному использованию атомной энергии. (Женева, 1955)*. Т. 7. Госуд. науч.-техн. изд-во хим. лит-ры, Москва, 1958. С. 183
- R.Colton, R.D.Peacock. *Quart. Rev.*, **16**, 299 (1962)
- К.В.Котегов, О.Н.Павлов, В.П.Шведов. *Технеций*. Атомиздат, Москва, 1965
- А.Н.Лаврухина, А.А.Поздняков. *Аналитическая химия технеция, прометия, астатина и франция*. Наука, Москва, 1966
- R.D.Peacock. *Chemistry of Technetium and Rhenium*. Elsevier, Amsterdam; London; New York, 1966
- H.Kubicka. *J. Catal.*, **12**, 223 (1968)
- В.И.Спицын, А.Ф.Кузина. *Технеций*. Наука, Москва, 1981. 147 с.
- К.В.Овчинников. *Рений и технеций: библиографический указатель, 1925–1960*. (Под ред. С.А.Щукарева). Наука, Москва, 1982
- J.A.Rard, M.H.Rand, G.Andregg, H.Wanner. In *Chemical Thermodynamics. Vol. 3*. (Eds M.C.A.Sandino, E.Östholts). OECD Nuclear Energy Agency, Data Bank, Issy-les-Moulineaux, France, 1999. P. 567
- Д.И.Менделеев. *Журн. русск. физико-хим. о-ва*, **3** (2), 25 (1871)
- Д.И.Менделеев. *Основы химии (8-е издание)*. С.-Петербургский ун-т, С.-Петербург, 1906. С. 257
- С.А.Щукарев. В кн. *Труды юбилейного менделеевского съезда. Т.1. ОНТИ, Госхимиздат, Москва; Ленинград, 1936*. С. 23
- I.Mattauch. *Z. Phys.*, **91**, 361 (1934)
- C.Perrier, E.Segre. *Nature (London)*, **140**, 193 (1937)
- C.Perrier, E.Segre. *J. Chem. Phys.*, **5**, 712 (1937)
- J.W.Gobble, E.D.Oliver, W.T.Smith. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5787 (1953)
- В.С.Колтунов, В.И.Марченко, А.С.Никифоров, В.С.Смелов, В.С.Шмидт, Т.В.Гомонова, А.К.Полунин, В.А.Кондратьев. *Атомная энергия*, **60**, 35 (1986)
- K.Minato, H.Serizawa, K.Fukuda. *J. Alloys Compd.*, **267**, 274 (1998)
- Х.К.Есихара. *Радиохимия*, **39**, 289 (1997)
- R.E.Boyd. *Radiochim. Acta*, **41**, 59 (1987)
- E.Holm. *Radiochim. Acta*, **63**, 57 (1993)
- K.Libson, J.C.Sullivan, W.A.Mulae, S.Gordon, E.Deutsh. *Inorg. Chem.*, **28**, 375 (1989)
- M.E.Holland, E.Deutsh, W.R.Heineman. *J. Appl. Radiat. Isot.*, **37**, 173 (1986)
- Л.Л.Зайцева, А.В.Величко, И.В.Виноградов. В кн. *Неорганическая химия. Т. 9. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1984
- C.E.L.Mooney. *Phys. Rev.*, **72**, 1269 (1947)
- В.М.Голянов, Л.А.Елесин, Н.М.Михеева. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **18**, 572 (1973)
- В.И.Спицын, Ю.Н.Голованов, О.А.Балаховский, А.А.Цветаев. *Докл. АН СССР*, **205**, 1421 (1972)
- E.Anderson, R.E.Busckley, A.Hellawell, W.Hume-Rothery. *Nature (London)*, **188**, 48 (1960)
- J.B.Darbey, D.J.Lam, L.J.Norton. *J. Less-Common Met.*, **4**, 558 (1962)
- В.И.Спицын, В.Е.Зиновьев, П.В.Гельд, О.А.Балаховский. *Докл. АН СССР*, **221**, 145 (1975)
- А.Ф.Кузина, А.А.Облова, В.И.Спицын. *Журн. неорг. химии*, **23**, 1682 (1978)
- А.с. 523952 СССР; *Бюл. изобрет.*, (29), 78 (1976)
- V.I.Spitsyn, A.F.Kuzina, N.N.Zamoshnikova. In *Proceedings of the 3rd International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy. Vol. 10*. Geneva, 1965. P. 561
- В.И.Спицын, А.Ф.Кузина, А.Ф.Царенко, А.А.Облова, О.А.Балаховский, П.Н.Кодочигов, М.П.Глазунов, И.В.Каймин. *Радиохимия*, **12**, 617 (1970)
- S.Fried. *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 442 (1948)
- J.W.Cobble, C.M.Nelson, G.W.Parker, W.T.Smith, G.E.Boyd. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1852 (1952)
- J.W.Cobble, W.T.Smith, G.E.Boyd. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5777 (1953)
- V.F.Peretrukhin, V.P.Shilov, A.K.Pikaev. *Report WHC-EP-0817* (1995)
- G.H.Cartledge, W.T.Smith. *J. Phys. Chem.*, **59**, 1111 (1955)
- V.P.Shilov, N.N.Krot, S.V.Kryutchkov, N.Budantseva, A.Yusov, A.Garnov, V.Perminov, L.Astafurova, L.I.Belyaeva. *Report WHC-EP-0886* (1996)
- K.Ben Said, M.Fattahi, C.Musikas, R.Revel, J.C.Abbe. *Radiochim. Acta*, **88**, 567 (2000)
- B.Jezowska-Trzebiatowska, M.Baluka. *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.*, **13**, 7 (1965)
- A.Takayama, T.Sekine, H.Kudo, K.Suzuki. *Radiochim. Acta*, **88**, 247 (2000)
- L.Astheimer, K.Schwochau. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 1131 (1976)
- O.H.Howard, C.W.Weber. *Anal. Chem.*, **34**, 530 (1962)
- G.B.S.Salaria, C.L.Rules, P.J.Elving. *Talanta*, **10**, 1159 (1963)
- W.C.Eckelman, G.Meinken, P.Richards. *J. Nucl. Med.*, **13**, 577 (1972)
- C.Bratu, Gh.Bratu, I.Galateanu, M.Roman. *J. Radioanal. Chem.*, **26**, 5 (1975)
- М.Б.Варфоломеев, В.В.Илюхин, В.П.Машонкин. *Журн. неорг. химии*, **25**, 1244 (1980)
- J.D.Eakins, D.G.Humphreys, C.E.Mellish. *J. Chem. Soc.*, 6012 (1963)
- F.Jasim, R.J.Magee, C.L.Wilson. *Talanta*, **2**, 93 (1959)
- R.H.Busey. *US Atomic Energy Commission, OAK Ridge National Laboratory, Report 2782* (1959)
- L.Ossicini, F.Saracino, M.Lederer. *J. Chromatogr.*, **16**, 524 (1964)
- G.E.Boyd. *J. Chem. Educ.*, **36**, 3 (1959)
- J.C.Bernard, E.Bauer, M.P.Rochards, J.B.Arterburn, R.M.Chamberlin. *Radiochim. Acta*, **89**, 59 (2001)
- N.Berryman, T.Probst. *Radiochim. Acta*, **76**, 191 (1997)
- Б.И.Харисов, М.А.Мендес-Рохас. *Успехи химии*, **70**, 974 (2001)
- В.П.Тарасов, С.А.Петрушин, В.И.Привалов, К.Э.Герман, С.В.Крючков, Ю.А.Буслаев. *Коорд. химия*, **12**, 1227 (1986)
- К.Э.Герман, М.С.Григорьев, А.Ф.Кузина, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **287**, 650 (1986)
- К.Э.Герман. Дис. канд. хим. наук. ИФХ РАН, Москва, 1989
- H.J.Lambers, A.Meetsma, G.A.Wiegers, J.L.de Boer. *J. Alloys Compd.*, **241**, 34 (1996)

63. В.И.Спицын, А.Ф.Кузина, А.А.Облова. *Журн. неорг. химии*, **23**, 870 (1978)
64. I.Al Mahamid, J.C.Bryan, J.J.Bucher, A.K.Burrell, N.M.Edelstein, E.A.Hudson, N.Kaltsoyannis, W.W.Lukens, D.K.Shuh, H.Nitsche, T.Reich. *Inorg. Chem.*, **34**, 193 (1995)
65. K.H.Lieser. *Radiochim. Acta*, **63**, 5 (1993)
66. V.F.Peretrukhin, V.I.Silin, I.G.Tananaev, A.V.Kareta, V.E.Trushina. *Report PNNL-11626* (1997)
67. I.Michel, J.M.Bosschot, G.Barci-Funell, J.Dalmasso, G.Ardisson. In *Proceedings of the 4th International Conference on Nuclear and Radiochemistry. Vol. 2. Saint-Malo*, 1996. E-P29
68. N.N.Popova, G.A.Pribylova, I.G.Tananaev, B.F.Myasoedov. In *Proceedings of the 3rd Russian-Japanese Seminar on Technetium*. Dubna, 2002. P. 88
69. K.Ito. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articl.*, **171**, 371 (1993)
70. S.M.El-Waer. In *Proceedings of 4th International Conference on Nuclear and Radiochemistry. Vol. 2. Saint-Malo*, 1996. G-P10
71. P.D.Beer, K.Hopkins, J.D.McKinley. *Chem. Commun.*, 1253 (1999)
72. З.К.Каралова, Е.А.Лавринович, С.А.Иванова, Б.Ф.Мясоедов. *Радиохимия*, **32** (5), 81 (1990)
73. G.E.Boyd, Q.V.Larson. *J. Phys. Chem.*, **64**, 988 (1960)
74. З.К.Каралова, Е.А.Лавринович, Б.Ф.Мясоедов. *Радиохимия*, **33**, 70 (1991)
75. А.А.Зайцев, И.А.Лебедев, С.В.Пирожков, Г.Н.Яковлев. *Радиохимия*, **6**, 440 (1964)
76. Д.И.Рябчиков, Л.В.Борисова. *Журн. аналит. химии*, **13**, 155 (1958)
77. В.И.Волк, И.В.Захаров. *Радиохимия*, **19**, 794 (1977)
78. T.Nakashima, K.H.Lieser. *Radiochim. Acta*, **38**, 203 (1985)
79. K.R.Ashley, G.D.Whitenes, N.C.Schroeder, J.R.Ball, S.D.Radzinski. *Solv. Extr. Ion Exch.*, **16**, 843 (1998)
80. С.Е.Курашвили, А.Н.Бараш, Н.Я.Яковлева. *Журн. прикл. химии*, **65**, 991 (1992)
81. Г.В.Мясоедова, В.А.Никашина, Н.П.Молочникова, Л.В.Лилеева. *Журн. аналит. химии*, **55**, 611 (2000)
82. G.V.Myasoedova. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **341**, 586 (1991)
83. Н.П.Молочникова, Н.И.Щербинина, Г.В.Мясоедова, Б.Ф.Мясоедов. *Радиохимия*, **39**, 280 (1997)
84. Г.В.Мясоедова, Н.П.Молочникова, Л.В.Лилеева, Б.Ф.Мясоедов. *Радиохимия*, **41**, 456 (1999)
85. N.N.Popova, I.G.Tananaev, G.V.Myasoedova, B.F.Myasoedov. In *Proceedings of the 3rd Russian-Japanese Seminar on Technetium*. Dubna, 2002. P. 26
86. I.B.Medvedeva, S.I.Rovny, N.A.Kuznetsova. In *Proceedings of the 3rd Russian-Japanese Seminar on Technetium*. Dubna, 2002. P. 30
87. I.Yamagishi, M.Kubota. *J. Nucl. Sci. Technol.*, **26**, 1038 (1989)
88. J.L.Iturbe Garsia, M.Del Nero, G.Bonterns, G.Duplatre. In *Proceedings of the 4th International Conference on Nuclear and Radiochemistry. Vol. 2. Saint-Malo*, 1996. E-P50
89. A.V.Harms, J.T.van Elteren, H.A.Claessens. *J. Chromatogr.*, **755**, 219 (1996)
90. S.El-Wear, K.E.German, V.F.Peretrukhin. *J. Radioanal. Nucl. Chem. (Articles)*, **157**, 3 (1992)
91. Ю.В.Глаголенко, Е.Г.Дзекун, С.И.Ровный, В.К.Сажнов, В.П.Уфимцев, В.С.Брошевицкий, Г.А.Лаптев, В.И.Осннин. *Вопросы радиац. безопасности*, **2**, 3 (1997)
92. R.E.Gephart, R.E.Lundgren. *Hanford Tank Clean up: A Guide to Understanding the Technical Issues (PNL-10773)*. Pacific Northwest Laboratory, Los Alamos, 1995
93. S.F.Agnew. *Hanford Defined Wastes: Chemical and Radionuclide Compositions (LAUR-94-2657 Rev. 2)*. Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, 1995
94. *Long-Lived Legacy: Managing High-Level and Transuranic Waste at the DOE Nuclear Weapons Complex (IOTA-BP-O-83)*. Congress U.S. Office of Technology Assessment, 1991
95. N.M.Hassan, W.D.King, D.J.McCabe, L.L.Hamm, M.E.Johnson. *Solv. Extr. Ion Exch.*, **20**, 211 (2002)
96. F.P.Roberts, F.M.Smith, E.J.Wheelwright. *Hamford Laboratory Operation*, Report HW-SA-2581. Richland, WA, 1962
97. A.V.Kareta, V.I.Silin. *J. Alloys Compd.*, **271–273**, 803 (1998)
98. А.С.Никифоров, В.И.Землянухин, В.С.Шмидт. *Атомная энергия*, **50**, 122 (1981)
99. C.D.Russell, A.G.Cash. *J. Electroanal. Chem.*, **92**, 65 (1978)
100. A.G.Maslennikov, V.F.Peretroukhin, V.I.Silin, A.V.Kareta, V.E.Sladkov, F.David, B.Fourest, O.Courson, M.Masson, M.Lecomte, C.Delegard. In *Proceedings of the 3rd Russian-Japanese Seminar on Technetium*. Dubna, 2002. P. 24
101. K.Ben Said, M.Fattahi, C.Musicas, A.Delorme-Hiver, J.C.Abbe. *Radiochim. Acta*, **83**, 195 (1998)
102. K.Schwochau. *Radiochim. Acta*, **32**, 139 (1983)
103. М.Кубота, И.Ямагучи, И.Морита, И.Ямагиси. *Радиохимия*, **39**, 299 (1997)
104. H.Nakamura, I.Yamaguchi, M.Kubota. *J. Nucl. Sci. Technol.*, **15**, 760 (1978)
105. M.J.Wharton, B.Atkins, J.M.Charnock, F.R.Lievens, R.A.D.Patrick, D.Collision. *Appl. Geochem.*, **15**, 347 (2000)
106. A.V.Harms, J.T.van Elteren. In *Proceedings of the 4th International Conference on Nuclear and Radiochemistry. Vol. 2. Saint-Malo*, 1996. E-P23
107. C.Nguyen-Trung, D.A.Palmer, E.Giffant. In *Proceedings of the 4th International Conference on Nuclear and Radiochemistry. Vol. 2. Saint-Malo*, 1996. E-P04
108. F.Wigley, P.E.Warwick, I.W.Croudace, J.Carbon, A.L.Sanchez. *Anal. Chim. Acta*, **380**, 73 (1999)
109. В.Г.Максимов. *Журн. неорг. химии*, **44**, 1527 (1999)
110. В.И.Спицын, М.Л.Глинкина, А.Ф.Кузина. *Докл. АН СССР*, **200**, 1372 (1971)
111. А.П.Криницын, Е.М.Крылов, Е.Н.Мишин. *Радиохимия*, **33**, 55 (1991)
112. Г.А.Акопов, А.П.Криницын, А.Ф.Царенко. *Радиохимия*, **29**, 589 (1987)
113. Н.Моносима, М.Саяд, Х.Какиучи, Я.Маеда. *Радиохимия*, **39**, 321 (1997)
114. Г.А.Акопов, В.В.Бердилов, Е.А.Зайцев, Б.С.Иосин, А.П.Криницын. *Атомная энергия*, **60**, 64 (1986)
115. T.U.Probst. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **354**, 782 (1996)
116. D.M.Hill, R.K.Barnes, H.K.Y.Wong, A.W.Zawadzki. *Appl. Radiat. Isot.*, **53**, 415 (2000)
117. S.Uchida, K.Tagami. *Anal. Chim. Acta*, **357**, 1 (1997)
118. M.Song, T.U.Probst. *Anal. Chim. Acta*, **413**, 207 (2000)
119. Л.Л.Зайцева, А.А.Круглов, А.В.Романов, В.Е.Самсонов, Э.Г.Тетерин. *Журн. неорг. химии*, **32**, 2958 (1987)
120. K.Ben Said, Y.Seimille, M.Fattahi. C.Houee-Lévin, J.C.Abbe. *Appl. Radiat. Isot.*, **54**, 45 (2001)
121. В.П.Тарасов, Ю.Б.Муравлев, К.Э.Герман, Н.Н.Попова. *Докл. АН*, **377**, 221 (2001)
122. В.П.Тарасов, Г.А.Киракосьян, К.Э.Герман. *Коорд. химия*, **18**, 960 (1992)
123. В.П.Тарасов, В.И.Привалов, С.А.Петрушин, Г.А.Киракосьян, С.В.Крючков, К.Э.Герман, Ю.А.Буслаев. *Докл. АН СССР*, **272**, 919 (1983)
124. S.T.Sparks, S.E.Long. *Report 12743*. UK Atomic Energy Authority, Harwell (1988)
125. A.Chen. *Berkeley Lab Research News (Nov. 18)*, (1996)
126. In *Handbook of Parameter Values for the Prediction of Radionuclide Transfer in Temperate Environments. Technical Reports Series. Vol. 364*. International Atomic Energy Agency, Vienna, 1994. P. 14
127. M.Garcia-León, G.Manjón. *Appl. Radiat. Isot.*, **48**, 653 (1997)
128. Б.Я.Зильберман. *Радиохимия*, **42**, 3 (2000)
129. M.Ozawa, M.Ishida, Y.Sano. In *Proceedings of the 3rd Russian-Japanese Seminar on Technetium*. Dubna, 2002. P. 82
130. R.E.Meyer, W.D.Arnold, F.I.Case, G.D.O'Kelley. *Radiochim. Acta*, **55**, 11 (1991)
131. A.N.Mashkin, E.G.Dzekun, D.N.Kolupaev, R.K.Korchenkin, S.I.Rovnyi. In *Proceeding of the 3rd Russian-Japanese Seminar on Technetium*. Dubna, 2002. P. 76
132. S.Tachimori, T.Yaita, S.Suzuki. In *Proceedings of the 3rd Russian-Japanese Seminar on Technetium*. Dubna, 2002. P. 94
133. F.Masasek, J.Kadrabova. *J. Radioanal. Chem.*, **51**, 97 (1979)
134. Г.А.Акопов, А.П.Криницын, А.Ф.Царенко. *Радиохимия*, **24**, 529 (1982)

135. В.А.Боровинский, Л.М.Рамазанов, Ю.П.Суслов. *Радиохимия*, **23**, 220 (1981)
136. В.С.Колтунов, Л.Л.Зайцева, М.Ф.Тихонов, К.М.Фролов. *Радиохимия*, **22**, 671 (1980)
137. Ю.П.Суслов, Л.М.Рамазанов, В.А.Боровинский. *Радиохимия*, **28**, 177 (1986)
138. В.И.Спицын, С.В.Крючков, А.Ф.Кузина. *Радиохимия*, **25**, 497 (1983)
139. Р.А.Сибичик, А.Н.Машкин, В.А.Савинов. In *Proceedings of the 3rd Russian-Japanese Seminar on Technetium*. Dubna, 2002. P. 98
140. C. Bernard, P. Miquel, M. Viala. In *Proceedings of the 3rd International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management «RECORD'91»*. Vol. 1. Atomic Energy Society of Japan; Japan Atomic Industrial Forum, Sandai. 1991. P. 83
141. P. Baron, P. Miquel, J. M. Dormant. In *Proceedings of International Conference «Global'93»*. Seattle, 1993. P. 63
142. L. N. Lazarev, R. I. Lyubtsev, V. A. Lebedev. In *Proceedings of the 3rd Annual Scientific Conference of Nuclear Society*. St. Petersburg, 1992. P. 14
143. Пат. 2066489 РФ; *Chem. Abstr.*, **126** (1997)
144. Пат. 2012075 РФ; *Бюл. изобрет.*, (8), 163 (1994)
145. S. Fujine, G. Uchiyama, T. Kihara. In *Proceedings of International Conference «Global'97»*. Vol. 1. Yokohama, 1997. P. 255
146. Е.Г.Дзекун, В.Д.Мельников, В.М.Стариков, А.И.Машкин, В.П.Потапов, Б.Я.Зильберман, Ю.С.Федоров, Д.И.Кухарев. *Вопросы радиац. безопасн.*, (1), 3 (2000)
147. M. Kubota, Y. Morita. In *Proceedings of the International Conference «Global'97»*. Vol. 1. Yokohama, 1997. P. 458
148. Y. Morita, T. Fujiwara, M. Kubota. In *Proceedings of WASC-94*. Tokai-Mura, 1994. P. 45
149. Y. Morita, J.-P. Glatz, M. Kubota, L. Koch, G. Pagliosa, K. Roemer, A. Nichdl. *Solv. Extr. Ion Exch.*, **14**, 385 (1996)
150. J.-O. Liljezin, J. Ridberg, G. Skarnemark. *Sep. Sci. Technol.*, **15**, 799 (1980)
151. J.-O. Liljezin, G. Persson, I. Svantesson. *Radiochim. Acta*, **35**, 155 (1984)
152. I. V. Mukhin, V. S. Smelov. In *Proceedings of the International Conference «Global'97»*. Vol. 1. Yokohama, 1995. P. 418
153. P. Rajec, V. Mikulaj, J. Kadrabova. *J. Radioanal. Chem.*, **51**, 85 (1979)
154. Y. Zhu, R. Jiao. In *Proceedings of the International Conference «Global'93»*. Vol. 1. Seattle, 1993. P. 44
155. L. Junfu, T. Guoxing, S. Chongli. In *Proceedings of the 4th International Conference on Nuclear and Radiochemistry*. Vol. 2. Saint-Malo, 1996. G-P24
156. J. P. Clatz, C. Song, L. Koch. In *Proceedings of the International Conference «Global'95»*. Vol. 1. Versailles, 1995. P. 548
157. E. P. Horwitz, D. G. Kalina, H. Diamond, G. F. Wandegraft. *Solv. Extr. Ion Exch.*, **3**, 75 (1985)
158. K. Nomura, Y. Koma, S. Nemoto. In *Proceedings of the International Conference «Global'93»*. Vol. 1. Seattle, 1993. P. 595
159. S. Sato, K. Nishida, Y. Kuno. In *Proceedings of the International Conference «Global'93»*. Vol. 2. Seattle, 1993. P. 1015
160. Y. Koma, M. Watanabe, S. Nemoto, Y. Tanaka. *Solv. Extr. Ion Exch.*, **16**, 1357 (1998)
161. B. F. Myasodov, M. K. Chmutova, A. Y. Shadrin, V. N. Romanovskiy, I. V. Smirnov, V. A. Babain. In *Proceedings of the International Conference «Global'93»*. Vol. 2. Seattle, 1993. P. 581
162. C. Musicas. In *Proceedings of the Nuclear and Radiochemistry Symposium*. Kalpakam, 1995. P. 12
163. T. N. Jassim, J. O. Liljezin, R. Lundqvist, G. Persson. *Solv. Extr. Ion Exch.*, **2**, 405 (1984)
164. В.И.Спицын, А.Ф.Кузина, А.Ф.Царенко. В кн. *Производство изотопов*. Атомиздат, Москва, 1973. С. 53
165. Л.Н.Лазарев. В кн. *Радиевый Институт им. В.Г.Хлопина*. С. Петербург, 1997. С. 35
166. G. Uchiyama, T. Asakura, S. Hotoku, S. Fujine. *Solv. Extr. Ion Exch.*, **16**, 1191 (1998)
167. А.А.Козарь, В.Ф.Перетрухин. *Радиохимия*, **39**, 294 (1997)
168. J. L. Kloosterman, J. M. Li. In *Proceedings of 3rd International Information Exchange Meeting on Actinides and Fission Product Partitioning and Transmutation*. Cadarache, 1994. P. 12
169. R. J. M. Konings, E. H. P. Cordfunke, J. Dassel. In *Proceedings of the International Conference «Global'95»*. Versailles, 1995. P. 1631
170. A. A. Kozar, V. A. Tarasov, Yu. G. Toporov, V. F. Peretrukhin, V. M. Radchenko, E. A. Karelin, E. G. Romanov. In *Proceedings of the 3rd Russian-Japanese Seminar on Technetium*. Dubna, 2002. P. 80
171. А.С.Никифоров, М.А.Захаров, А.А.Козарь. *Атомная энергия*, **70**, 188 (1991)
172. M. Streit, F. Ingold, L. J. Gauskler, J.-P. Ottaviani. In *International Conference «Actinides-2001»*. Hayama, 2001. P. 196
173. M. Skalberg, J.-O. Liljezin. *Nucl. Eng. Int.*, **38**, 30 (1993)
174. C. Hill, D. Guillauneux, L. Berthon. In *International Conference «Actinides-2001»*. Hayama, 2001. P. 107
175. *Feasibility of Separation and Utilization of Ruthenium, Rhodium and Palladium from High Level Wastes. Technical Report Series N 308*. International Atomic Energy Agency, Vienna, 1989. P. 18
176. Э.В.Ренард, А.В.Величко. *Атомная техника за рубежом*, **9**, 3 (1993)
177. B. G. Brodda. *Sci. Total Environ.*, **69**, 319 (1988)
178. D. B. Curtis. *Chem. Geol.*, **55**, 227 (1986)
179. N. Momoshima, H. Sayad, Y. Takashima. *Radiochim. Acta*, **63**, 73 (1993)
180. J. Gray, S. R. Jones, A. D. Smith. *J. Environ. Radioact.*, **2**, 23 (1995)
181. Б.Ф.Мясоедов. *Вопросы радиац. безопасн.*, (1), 3 (1997)
182. K. Tagami, S. Uchida. *Environ. Pollut.*, **95**, 151 (1997)
183. K. Tagami, S. Uchida. *Chemosphere*, **38**, 963 (1999)
184. S. Uchida, K. Tagami, E. Wirth, W. Ruhm. *Environ. Pollut.*, **105**, 75 (1999)
185. P. H. Gudiksen, T. F. Harvey, R. Lange. *Health Phys.*, **57**, 697 (1989)
186. A. Aarkrog, L. Carlsson, Q. J. Chen, H. Dahlagard, E. Holm, L. Huynh-Ngoc, L. H. Jensen, S. P. Nielsen, H. Nies. *Nature (London)*, **335**, 338 (1988)
187. A. Aarkrog. *J. Environ. Radioact.*, **6**, 151 (1988)
188. M. Fattahi, C. Musikas, A. Delorme. In *Proceedings of the 4th International Conference on Nuclear and Radiochemistry*. Vol. 2. Saint-Malo, 1996. G-P11
189. K. H. Lieser, C. Bauscher. *Radiochim. Acta*, **42**, 205 (1987)
190. D. J. Swift, M. D. Nicholson. *J. Environ. Radioact.*, **54**, 311 (2001)
191. E. A. Bondietti, C. W. Francis. *Science*, **203**, 1337 (1979)
192. R. C. Routson, G. Jansen, A. V. Robinson. *Report BNWL-1889*, Richland (1973)
193. D. G. Brookins. *Appl. Geochem.*, **1**, 513 (1986)
194. С.М.Эль-Ваер. Дис. канд. хим. наук. ИФХ РАН, Москва, 1994
195. M. Simonoff, K. E. Guerman, G. Simonoff. In *Proceedings of 2nd Russian-Japanese Seminar on Technetium*. Shizuoka, 1999. P. 25
196. Т.Секине, Н.Асаи, Т.Мине, К.Есихара. *Радиохимия*, **39**, 310 (1997)
197. T. Sekine. *Radiochim. Acta*, **63**, 87 (1993)
198. H. Kupsch, D. Rössler, K. Franke, R. Süß, E. Becker. *Radiochim. Acta*, **88**, 95 (2000)
199. А.Н.Машкин, С.Л.Шиков. *Радиохимия*, **42**, 188 (2000)
200. K. Tagami, S. Uchida. *Chemosphere*, **33**, 217 (1996)
201. J. F. Lembrechts, G. Desmet. *Health Phys.*, **57**, 255 (1989)
202. K. H. Lieser, B. Gleitsmann, Th. Steinkopf. *Radiochim. Acta*, **40**, 33 (1986)
203. Т.Кумата, Т.Т.Вандерграаф. *Радиохимия*, **39**, 313 (1997)
204. K. H. Lieser. *Radiochim. Acta*, **44/45**, 129 (1988)
205. F. B. Walton, J. Paquette, J. P. M. Ross. *Nucl. Chem. Waste Manag.*, **6**, 121 (1986)
206. K. H. Lieser, C. Bauscher, T. Nakashima. *Radiochim. Acta*, **42**, 191 (1987)
207. Z. Huce, Z. Jishu, Z. Lanjing. *Radiochim. Acta*, **44/45**, 143 (1988)
208. D. G. Brookins. *Chem. Geol.*, **23**, 325 (1978)
209. T. R. Garland, D. A. Cataldo, K. M. McFadden, R. G. Schreckhise, R. E. Wildung. *Health Phys.*, **44**, 658 (1983)

210. X.Wang, G. Montavon, Y.Andres, B.Grambow. In *Proceedings of the 8th International Conference on Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere «MIGRATION'01»*. Bregenz, 2001. P. 88
211. J.Hattink, J.J.M.de Gocij, H.T.Wolterbeek. *Environ. Experim. Botany*, **44**, 9 (2000)
212. C.L.Liu, X.Y.Wang, S.S.Li, Z.M.Wang, H.C.Gao, B.Li, R.J.Wen, H.F.Wang, L.T.Tang, C.T.Xin, L.Jiang. In *Proceedings of the 8th International Conference on Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere «MIGRATION'01»*. Bregenz, 2001. P. 86
213. W.Schimnack, K.Bunzl, D.Klotz. *Sci. Total Environ.*, **138**, 169 (1993)
214. N.Green, B.T.Wilkins, M.F.Davidson, D.J.Hammond. *J. Environ. Radioact.*, **27**, 35 (1995)
215. К.Янагисава, И.Мурамацу. *Радиохимия*, **39**, 316 (1997)
216. J.E.Till, F.O.Hoffman, D.E.Dunning. *Health Phys.*, **36**, 21(1979)
217. M.Masson, F.Patti. *Health Phys.*, **57**, 269 (1989)
218. S.Kunze, V.Neek, K.Gompper, T.Fanghanel. *Radiochim. Acta*, **74**, 159 (1996)
219. K.Tagami, S.Uchida. In *Proceedings of the 3rd Russian-Japanese Seminar on Technetium*. Dubna, 2002. P. 12
220. R.E.Wildung, T.R.Garland, D.A.Cataldo. *Health Phys.*, **32**, 314 (1977).
221. B.G.Blalock, M.L.Frank, F.O.Hoffman, D.L.Deangelis. In *Technetium in Environment*. (Eds G.Desmet, C.Myttenaere). Elsevier, London; New York. 1986. P. 79
222. K.E.Guerman, T.V.Khijnyak, V.F.Peretroukhin, E.S.German, E.V.Firsova. In *Proceedings of the 2nd The Russian-Japanese Seminar on Technetium*. Shizuoka, 1999. P. 50
223. K.E.Guerman, E.V.Firsova, V.F.Peretroukhin, T.V.Khijnyak, M.Simonoff. In *Proceedings of the 3rd The Russian-Japanese Seminar on Technetium*. Dubna, 2002. P. 14
224. T.Sekine, H.Naruchima, H.Kudo, M.Lin, Y.Katsumura. In *Proceedings of the 3rd Russian-Japanese Seminar on Technetium*. Dubna, 2002. P. 102
225. А.А.Баландин. *Мультиплетная теория катализа*. Изд-во МГУ, Москва, 1963. С. 50
226. В.И.Спицын, Г.Н.Пирогова, Р.И.Коростелева. *Докл. АН СССР*, **208**, 878 (1973)
227. Н.М.Панич, Г.Н.Пирогова, Р.И.Коростелева. *Радиохимия*, **39**, 225 (1997)
228. Г.Н.Пирогова, Н.М.Панич. *Журн. неорг. химии*, **47**, 771 (2002)
229. Г.Н.Пирогова, Н.Н.Рымарь. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1563 (1994)
230. Г.Н.Пирогова, Н.Н.Рымарь, Г.Е.Калинина. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1959 (1996)
231. Г.Н.Пирогова, Н.Н.Попова, Ю.В.Воронин. *Радиохимия*, **42**, 509 (2000)
232. B.Bayerl, M.Wahren. *Z. Chem.*, **21**, 149 (1981)
233. A.U.Blackham, J.L.Palmer. *Nucl. Sci. Abstr.*, **24**, 13811 (1970)
234. Пат. 3893908 США (1974)
235. L.Kaden, B.Lorenz, M.Wahren. *Isotopenpraxis*, **18**, 400 (1982)
236. L.Kaden, B.Lorenz, K.Schmidt, H.Sprinz, M.Wahren. *Isotopenpraxis*, **17**, 174 (1981)
237. J.G.Daunt, J.W.Cobble. *Phys. Rev.*, **92**, 507 (1953)
238. K.Takanaka, H.Ebisawa. *Prog. Theor. Phys.*, **47**, 1781 (1972)
239. M.A.Allen, H.A.Hogg. In *Proceeding of the 1968 Summer Study on Superconducting Devices and Accelerators. Pt. 1*. Brookhaven National Laboratory Report (BNL-50155), 1968. P. 34
240. Е.М.Савицкий, М.А.Тылкина, В.Б.Грибуля, Н.К.Казанская. В кн. *Редкие металлы в цветных сплавах*. Наука, Москва, 1975. С. 31
241. Е.М.Савицкий, М.А.Тылкина, К.Б.Поварова. В кн. *Сплавы рения*. Наука, Москва, 1965. С. 335
242. Пат. 1011768 Великобритания (1965)
243. G.H.Cartledge. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2658 (1955)
244. G.H.Cartledge. *Corrosion*, **11**, 335 (1955)
245. G.H.Cartledge. *Corrosion*, **21**, 23 (1965)
246. В.И.Спицын, И.Л.Розенфельд, В.П.Персиянцева, Р.Р.Замошникова, А.Ф.Кузина. В кн. *Коррозия металлов и сплавов*. Металлургиздат, Москва, 1963. С. 129
247. V.I.Spitsin, I.L.Rosenfeld, V.P.Persiantseva, N.N.Zamoshnikova, A.F.Kusina. *Corrosion*, **21**, 211 (1965)
248. В.И.Спицын, А.Ф.Кузина. *Природа*, **3**, 59 (1964)
249. G.H.Cartledge. *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 328 (1966)
250. G.H.Cartledge. *Br. Corros. J.*, **1**, 293 (1966)
251. P.K.Mathur, K.S.Venkateswarlu. *Water Chemistry Studies: Inhibition of Corrosion by the Pertechetate Ion. (Review)*. Bhabha Atomic Research Centre, Bombay, 1970
252. Пат. 4017370 США (1974); *Chem. Abstr.*, **88**, 1631 (1978)
253. Г.Е.Кодина. В кн. *Изотопы. Свойства, получение, применение*. (Под ред. В.Ю.Баранова). Изд-во Атомная энергия, Москва, 2000. С. 642
254. В.А.Соколов. *Генераторы короткоживущих радиоактивных изотопов*. Атомиздат, Москва, 1975
255. R.Munze. In *Proceedings of the International Seminar «Radio-isotopes in Life Sciences»*. Amersham ESI, 1996. P. 42
256. P.V.Harper, K.A.Lathrop, G.Andros, R.MacCardle, A.Goodman, R.W.Beck, S.Covell. *Strahlentherapie Sonderbande*, **60**, 136 (1965)
257. S.Babalian. *Rev. Soc. Quim. Mex.*, **10**, 21 (1966)
258. A.Gottschalk. *Nucl. Sci. Abstr.*, **25**, 6716 (1971)
259. C.Fasio, A.Agnoli, G.L.Bava, L.Bozzao, C.Fischi. *J. Nucl. Med.*, **10**, 508 (1969)
260. E.M.Smith. In *Proceedings of the Recent Advances on Nucl. Med. Symp.*, 1966. P. 103
261. T.Hara. *Appl. Radiat. Isot.*, **24**, 658 (1973)
262. H.L.Atkins, W.Hauser, P.Richards. *Nucl. Med.*, **9**, 275 (1970)
263. J.C.Leonard, E.W.Allen, J.Goin, C.W.Smith. *J. Nucl. Med.*, **20**, 1018 (1979)
264. S.L.Kountz, S.H.Yeh, J.Wood, R.Cohn, J.P.Kriss. *Nature (London)*, **215**, 1397 (1967)
265. P.Hosain, F.Hosain, Q.M.Igbal, N.Carulli, H.N.Wagner. *Br. J. Radiol.*, **42**, 627 (1961)
266. P.F.Venter, M.Iturralde. *S. Afr. Med. J.*, **55**, 917 (1979)
267. A.L.Riba, J.Downs, M.L.Thakur, A.Gottschalk, V.T.Andriole, B.L.Zaret. *Circulation*, **58**, 111 (1978)
268. M.J.Daly, D.D.Patton. *J. Nucl. Med.*, **19**, 1233 (1978)
269. I.Egerer, K.Kletter, R.Dudczak. *Graefes Arch. Klin. Exp. Ophthalmol.*, **210**, 193 (1979)
270. P.A.Di Lorenzo, D.W.Brown, S.H.Walker, P.L.Bern, R.W.Goltz. *J. Invest. Dermatol.*, **56**, 39 (1971)
271. W.N.Taxe, J.W.Simons, R.P.Lipscomb, K.Hamamoto. *Surg. Gynecol. Obstet.*, **130**, 87 (1970)
272. В.В.Бочкарев. В кн. *Изотопы в СССР. Материалы научно-технической конференции «XXX лет производства и применения изотопов в СССР»*. Атомиздат, Москва. 1980. С. 76
273. G.Kodina. In *Proceedings of the 3rd Russian-Japanese Seminar on Technetium*. Dubna, 2002. P. 128
274. H.Nohl. *Fortschr. Geb. Rontgenstr. Nukleomed.*, **111**, 414 (1969)
275. D.D.Patton, E.N.Garcia, M.M.Webber. *Am. J. Roentgenol. Radium Therapy Nucl. Med.*, **97**, 880 (1966)
276. M.Suekhiro. *Isotope News*, **269**, 31 (1976)

TECHNETIUM: BEHAVIOUR DURING PROCESSING OF IRRADIATED FUEL AND IN ENVIRONMENTAL OBJECTS

N.N.Popova, I.G.Tananaev, S.I.Rovnyi, B.F.Myasoedov

V.I.Vernadskii Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry

19, Ul. Kosygina, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)938–2054

State Scientific Centre of Russian Federation «Mayak Plant»

31, Ul. Lenina, 456780 Ozersk Chelyabinsk Region, Russian Federaton, Fax +7(351)712–6945

The main chemical properties of technetium, isolation and determination methods and the behaviour during processing of irradiated nuclear fuel and in environmental objects are considered. The methods for extraction and isolation of technetium as a hazardous long-living radionuclide are described and the prospects of using it in industrial processes and in medicine are discussed.

Bibliography — 276 references.

Received 22nd October 2002