

# ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА U(VI) В РАДИОАКТИВНО-ЗАГРЯЗНЕННОМ ГРУНТЕ

Крот А.Д.<sup>1</sup>, Тригуб А.Л.<sup>2</sup>, Япаскурт В.О.<sup>1</sup>, Власова И.Э.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>НИИЦ «Курчатовский Институт», Москва, Россия

Anna.d.krot@gmail.com

## Abstract

Uranium, as the main component of radioactive waste, is of particular interest from the point of view of behavior in the environment as a result of emergency situations or improper handling of radioactive waste in the past. Its migration ability and bioavailability directly depend on its speciation under changing environmental conditions. The study of structures formed by uranium in natural systems is often complicated by the absence of long-range order, low U concentrations, and heterogeneity of samples. The study of such systems is possible using a highly sensitive and element-selective method of analyzing the local environment of the element of interest, X-ray absorption spectroscopy (XAS). Within this approach, the interpretation of the physicochemical forms of uranium in contaminated objects is carried out on the basis of comparison of parameters of U local surrounding (within 4-5 Å) with model laboratory systems prepared under strictly controlled conditions. In the course of the work, a number of model samples of uranium in intrinsic phases that are potentially formed under environmental conditions were studied – oxohydroxide, carbonate, phosphates of U(VI), uranates. The obtained spectral data on environmentally relevant U(VI) intrinsic phases were used to determine the speciation of uranium in a sample of radioactively contaminated soil of the sublimite enterprise "Angarsk Electrolysis Chemical Plant" (Angarsk, Russia). Based on the information about the sample obtained by the methods of SEM-EDX, X-ray diffraction, X-ray fluorescence and gamma spectroscopy, assumptions were made about the U compounds formed. Verification of the initial hypothesis by analyzing the local environment showed that the clay fraction of the soil contains mainly oxohydroxide phases and uranyl-calcium carbonates.

## Keywords

Actinides, Uranium, environmental contamination, XANES, EXAFS

## Введение

Уран, как основной компонент радиоактивных отходов, вызывает особый интерес с точки зрения поведения в окружающей среде в результате аварийных ситуаций или некорректного обращения с отходами в прошлом.

В условиях окружающей среды техногенный уран особенно мобилен в виде катиона уранила. Высокая склонность к образованию комплексов с природными компонентами с разной миграционной способностью обуславливает необходимость исследования физико-химических форм урана в природных геохимических условиях, а именно: в открытом доступе кислорода и других окислителей; в присутствии карбонатных минералов и атмосферного CO<sub>2</sub>; природного органического вещества; различных минералов. Знание структур комплексов позволит получить надежные данные об их устойчивости и миграционной способности, что является необходимым

для создания обоснованных стратегий по обращению с техногенным ураном и предотвращения его миграции в окружающей среде.

Высококчувствительным, элемент-селективным методом исследования локальной структуры комплексов является спектроскопия рентгеновского поглощения (XAS). Околокраевая область (XANES) позволяет получить информацию о степени окисления и ближайшем окружении атома урана, область протяженной тонкой структуры (EXAFS) содержит сведения о ближайших координационных сферах. Несомненным преимуществом является возможность работать с образцами в разнообразной форме: в растворах, порошках, суспензиях, взвесьях. Таким образом, спектроскопия рентгеновского поглощения является наиболее информативным методом анализа локальной структуры в многокомпонентных природных системах.

Для установления физико-химических форм урана в радиоактивно-загрязненных природных объектах, необходимым является предварительное исследование возможно образуемых в окружающей среде соединений урана в лабораторных условиях. Накопленные спектральные данные могут использоваться в качестве «стандартов» различного окружения урана в загрязненных природных образцах.

**Целью данной работы** является установление форм урана в радиоактивно-загрязненных грунтах на основании исследования комплексов уранила в модельных экологически значимых соединениях методом спектроскопии рентгеновского поглощения.

## **Материалы и методы**

Образец радиоактивно-загрязненного грунта был получен с территории сублиматного предприятия Ангарского электролизного химического комбината (Ангарск, Россия). Для исследования была выбрана наиболее активная фракция с размером зерен менее 100 мкм (“An-1”). В качестве «стандартов» локального окружения уранила в вероятно присутствующих соединениях были использованы хорошо изученные ранее [1] собственные соединения U(VI): ортофосфат и оксигидроксид уранила, карбонат уранила-аммония, природная смесь фосфатных минералов уранила-кальция и уранила-меди, уранат и диуранат кальция.

Измерения спектров рентгеновского поглощения проводились на станции Структурного Материаловедения Курчатовского источника синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов» (Москва, Россия). Для измерения спектра на L<sub>3</sub>-крае поглощения урана при комнатной температуре в режиме флуоресценции, образец грунта An-1 прессовался в таблетку диаметром 0,7 мм. Монохроматизация пучка достигалась с помощью Si(220) монохроматора. Для калибровки энергии одновременно с образцом измерялся спектр UO<sub>2</sub>. Первичная обработка спектров выполнялась в программе ATHENA, подгонка EXAFS спектров проводилась в ARTEMIS программного пакета IFFEFIT [2]. Теоретические функции амплитуды рассеяния и фазового сдвига были рассчитаны с использованием кода FEFF6 [3].

## **Результаты исследования и их обсуждение**

Построение корректной EXAFS модели локального окружения уранила невозможно без заранее продуманных обоснованных предположений о физико-химических формах, возможных в конкретном объекте. В связи с этим возникает необходимость в проведении большого количества предварительных исследований для получения информации об элементном и фазовом составе, морфологии образца, пространственном расположении фаз, а также об истории объекта: в каких внешних условиях и как долго он находился. Образец An-1 представляет собой глинистую фракцию грунта с размером частиц до 100 мкм. Минеральный состав включает кварц, полевой шпат, глинистые минералы, а

также гематит, хлорит и доломит в качестве минорных компонентов. Согласно результатам гамма-спектропии, удельная активность урана в образце составляет около 25 Бк/г. Детальный анализ морфологии и минерального состава приведен в более раннем исследовании [4]. РЭМ-изображения глинистой фракции образца радиоактивно-загрязненного грунта An-1 выявляют несколько морфологически-различных форм нахождения урана (светлые точки на изображениях): в виде отдельных частиц размером 3-7 мкм (рис. 1а) и равномерных покрытий (рис. 1б). Это позволяет предполагать присутствие урана в образце в виде частиц собственных фаз и равномерно распределенных сорбированных комплексов на поверхности глинистых минералов одновременно. Кроме того, по данным энергодисперсионной спектроскопии была отмечена корреляция между содержанием Са и U в образце An-1.

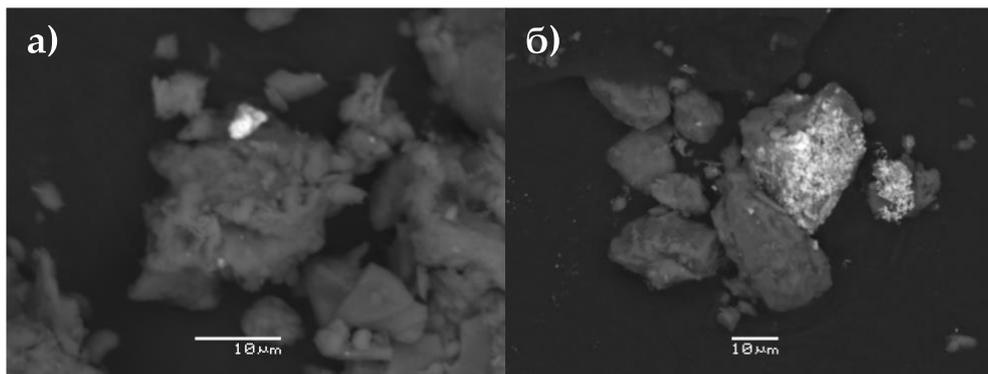


Рисунок 1. РЭМ-изображения а) частиц; б) пленок с высоким содержанием U в An-1.

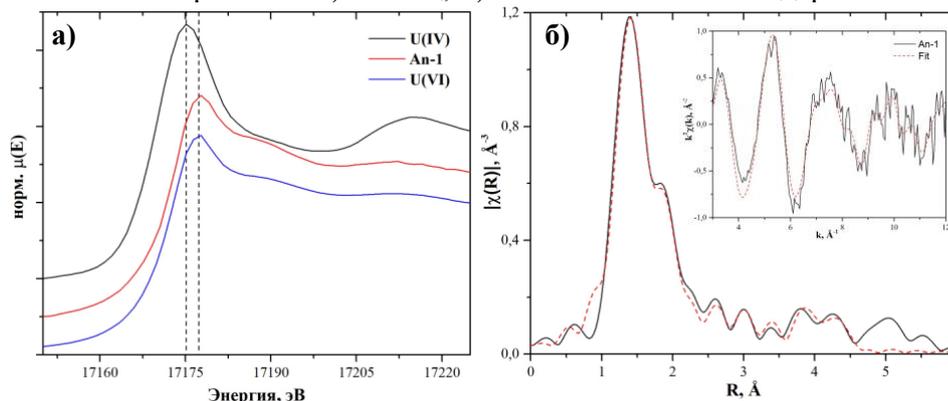


Рисунок 2. а) XANES спектр An-1 в сравнении со стандартами U(IV) ( $UO_2$ ) и U(VI) ( $UO_3 \cdot 2H_2O$ ); б) EXAFS спектр An-1 и его Фурье-преобразование. Сплошная линия соответствует экспериментальному спектру, красный пунктир – подгонка.

Положение максимума края поглощения в XANES (рис. 2) свидетельствует о том, что в образце из радиоактивно-загрязненного грунта An-1 уран присутствует в степени окисления +6. Характерное плечо в посткраевой области указывает на нахождение U в образцах в виде катиона уранила. Параметры локального окружения U в радиоактивно-загрязненных грунтах, полученные из EXAFS спектров, приведены в таблице 1. Согласно спектроскопическим данным, в образце An-1 уран преимущественно присутствует в виде оксогидроксидных фаз со значительным вкладом карбонатов. Расстояния до аксиальных и экваториальных атомов O хорошо согласуются со значениями, полученными для «стандарта» оксогидроксида уранила. Образование оксогидроксидных фаз дополнительно подтверждается присутствием координационной сферы атомов U на расстоянии 3,97. Координационная сфера атомов C на расстоянии 2,90 Å может свидетельствовать об образовании карбонатных фаз или комплексов с природным органическим веществом. Хотя образование комплексов с природным

органическим веществом не может быть полностью исключено, образование карбонатных комплексов представляется более вероятным. Учитывая обнаруженную корреляцию между содержанием Са и U в образце, можно предполагать образование смешанных карбонатных минералов типа либегита  $\text{Ca}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)_4]$ . Кроме того, в комплексах уранила с природным органическим веществом, согласно модельным экспериментам по сорбции уранила на органических сорбентах, должен присутствовать вклад координационной сферы C/O на расстоянии около 3,2 Å, чего не наблюдалось в спектре образца An-1. Наконец, содержание органического углерода в образце An-1 крайне незначительно по сравнению с минеральными фазами, что делает связывания урана с ними маловероятным. Расщепление координационной сферы экваториальных атомов O и расстояние U-U также могут свидетельствовать и об образовании силикатов уранила. Однако, добавление координационных сфер атомов Si/Al в подгоночную модель приводило к околонулевым значениям КЧ для этих сфер. Таким образом, во фракции грунта An-1, несмотря на высокое содержание глинистых минералов и ожидаемую сорбцию урана на них, наибольший вклад в спектр вносят собственные фазы оксигидроксидов. Значительно также образование карбонатов уранила, предположительно уранил-кальциевого минерала либегита  $\text{Ca}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)_4]$ .

Таблица 1. Параметры локального окружения U в образце An-1.

Образец	U-O <sub>акс.</sub>			U-O <sub>экр.</sub>				КЧ	R, Å	$\sigma^2, \text{Å}^2$
	КЧ	R, Å	$\sigma^2, \text{Å}^2$	КЧ	R, Å	$\sigma^2, \text{Å}^2$				
An-1	2	1,80	0,001	3,5	2,30	0,004	C	2,3	2,90	0,003
				2,7	2,47		O	2,3	3,96	0,003
							U	2,0	3,97	0,006

## Заключение

Путём сравнения параметров локального окружения U в исследованных модельных соединениях с параметрами, полученными при подгонке EXAFS спектра образца An-1, были установлены преобладающие физико-химические формы U в глинистой фракции радиоактивно загрязненного грунта. Согласно спектроскопическим данным, радиоактивно-загрязненный образец грунта содержит U(VI) в виде оксигидроксидных и в меньшем количестве совместных с кальцием карбонатных фаз катиона уранила.

## Литература

- [1] A. Krot, I. Vlasova, A. Trigub, A. Averin, V. Yapaskurt, and S. Kalmykov, "From EXAFS of reference compounds to U(VI) speciation in contaminated environments," *J Synchrotron Radiat*, vol. 29, no. Vi, pp. 303–314, 2022, doi: 10.1107/S1600577521013473.
- [2] B. Ravel and M. Newville, "ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT," *J Synchrotron Radiat*, vol. 12, no. 4, pp. 537–541, 2005, doi: 10.1107/S0909049505012719.
- [3] J. J. Rehr, R. C. Albers, and S. I. Zabinsky, "High-order multiple-scattering calculations of x-ray-absorption fine structure," *Phys Rev Lett*, vol. 69, no. 23, pp. 3397–3400, 1992, doi: 10.1103/PhysRevLett.69.3397.
- [4] M. A. Maryakhin *et al.*, "Forms of Uranium Presence in Soil on the Territory of the Sublimate Shop at AEKhK AO," *Radiochemistry*, vol. 63, no. 1, pp. 119–126, 2021, doi: 10.1134/S1066362221010173.