

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

Химический факультет

На правах рукописи



Полякова Татьяна Романовна

**Поведение урановых оксидных «горячих» частиц в реальных
объектах и модельных средах**

Специальность 1.4.13 Радиохимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

к.х.н. Власова Ирина Энгельсовна

Москва – 2025

Оглавление

Введение.....	4
1. Обзор литературы	10
1.1. Топливные урановые оксидные «горячие» частицы.....	10
1.1.1. Краткое обобщение сведений о топливных «горячих» частицах.....	10
1.1.2. Особенности формирования «горячих» частиц при аварии на Чернобыльской АЭС	11
1.2. Оксиды урана	15
1.2.1. Синтез и структурные характеристики оксидов урана	15
1.2.2. Анализ оксидов урана	20
1.2.3. Трансформация твёрдой фазы и растворение частиц оксидов урана в различных растворах.....	29
1.3. Методы поиска «горячих» частиц и анализа форм урана в «горячих» частицах	37
1.3.1. Поиск «горячих» частиц в полевых условиях	38
1.3.2. Цифровая радиография для поиска и оценки активности «горячих» частиц	38
1.3.3. Альфа-трековая радиография для поиска и анализа ГЧ.....	43
1.3.4. Растровая электронная микроскопия с рентгеноспектральным микроанализом для установления морфологии и элементного состава ГЧ	45
1.3.5. Гамма-спектрометрия «горячих» частиц	46
1.3.6. Масс-спектрометрия вторичных ионов для анализа изотопного состава ГЧ	48
1.3.7. Исследования форм урана в «горячих» частицах синхротронными методами	49
1.4. Заключение из обзора литературы.....	51
2. Экспериментальная часть	53
2.1. Оборудование.....	53
2.2. Синтез серии образцов оксидов урана в различной степени окисления	54
2.3. Экспозиция оксидов урана в жидкостях организма человека и в природных водах.....	55
2.4. Градуировка радиографической системы с запасящими пластинами	57
2.5. Радиографический эксперимент	57
2.6. Природные образцы	58
2.6.1. Поиск и извлечение «горячих» частиц.....	59
2.6.2. Время экспонирования проб с использованием радиографической системы.....	61
2.6.3. Определение доли активности «горячих» частиц в активности образца (HP_{fr}).....	61
2.7. Характеризация оксидов урана и «горячих» частиц спектроскопическими и дифракционными методами	62
3. Результаты и обсуждение.....	66

3.1. Характеристики оксидов урана – имитаторов «горячих» частиц.....	66
3.1.1. Морфологические особенности оксидов урана.....	66
3.1.2. Спектроскопия КР, рентгеновская и нейтронная дифракция оксидов урана.....	66
3.1.3. Спектроскопия рентгеновского поглощения оксидов урана	71
3.2. Изменения твердой фазы и растворимость имитаторов частиц оксидов урана в имитаторах жидкостей организма человека и дождевой воды	75
3.2.1. Морфологические особенности твердой фазы после выдерживания в имитаторах легочной жидкости и жидкостях ЖКТ	75
3.2.2. Изменения твердой фазы оксидов урана после выдерживания в имитаторах легочной жидкости и жидкостях ЖКТ: спектроскопия КР	76
3.2.3. Изменения твердой фазы оксидов урана после выдерживания в имитаторах легочной жидкости и жидкостях ЖКТ: спектроскопия рентгеновского поглощения.....	79
3.2.4. Изменения оксидов урана при выдерживании в имитаторе дождевой воды	83
3.2.5. Скорость растворения оксида урана $UO_{2,05}$	84
3.3. Цифровая радиография для неразрушающего определения форм нахождения радионуклидов в пробах радиоактивно загрязненных объектов	86
3.3.1. Градуировка радиографической системы	86
3.3.2. Доля активности, заключенной в частицах, в общей активности образца.....	92
3.4. Неразрушающая диагностика «горячих» частиц Чернобыльского происхождения	94
3.4.1. Морфология и элементный состав «горячих» частиц	94
3.4.2. Степень выгорания топлива – материала «горячих» частиц	98
3.4.3. Степень окисления урана в «горячих» частицах	101
3.4.4. Обобщение результатов исследования чернобыльских «горячих» частиц	104
Заключение	107
Выводы	108
Список сокращений и условных обозначений	109
Список литературы	110
Приложение	124

Введение

Актуальность исследования

Воздушная среда, один из ключевых компонентов среды обитания человека, содержит микрочастицы различного состава и происхождения. Состав и размер частиц значительно варьируют в зависимости от региона и типа воздушной среды: городская, сельская, среда жилых, общественных и производственных помещений. Микрочастицы имеют, в том числе, и респирабельный размер, и поэтому могут воздействовать на организм не только извне, но и изнутри, в результате ингаляционного попадания. Особую опасность для человека представляют радиоактивные микрочастицы – «горячие» частицы (агломерации радионуклидов, создающие неравномерное распределение активности, превышающей фоновые значения), поскольку их воздействие на организм имеет не только механическую и химическую природу, но и приводит к внутреннему облучению легких и других органов и тканей человека.

Источниками поступления урановых «горячих» частиц в окружающую среду являлись аварии и штатная работа предприятий ядерного топливного цикла, ядерные испытания и аварии носителей ядерного оружия, а также использование обедненного урана в качестве боеприпасов. Попадание «горячих» частиц в окружающую среду происходит сразу после их образования или при последующих пожарах и ветровом разносе загрязненных почв.

Частицы распространяются аэральным путем на различные расстояния и попадают в поверхностную гидросеть, почву и растения. В результате растворения и разрушения «горячих» частиц радионуклиды, заключенные в них (продукты деления урана и плутония и трансураниевые элементы), переходят в биодоступные формы. Внутри человеческого организма частицы могут проникать при дыхании или в результате потребления пищи и воды, загрязненных «горячими» частицами. Следует отметить, что составы внутренних жидкостей организма и жидкостей окружающей среды различаются, и в каждой среде поведение «горячих» частиц будет отличаться. Для установления влияния состава сред на поведение частиц необходимы модельные эксперименты со статистически значимой выборкой частиц определенного состава и свойств в контролируемых условиях.

Под «поведением в реальных объектах и модельных средах» в данной работе подразумевается растворение и трансформация уран-оксидных частиц в различных растворах биологического значения и окружающей среды, растворение и разрушение частиц в зависимости от их исходных параметров: выгорания топлива и степени окисления урана, а также особенности распределения активности в радиоактивно-загрязненных объектах на разном расстоянии от источника загрязнения.

Наиболее плотному выпадению уран-оксидных «горячих» частиц подверглись области, пострадавшие в результате аварии на Чернобыльской АЭС (1986 г.). Произошедший взрыв и разрушение четвертого энергетического блока, включая его активную зону, привели к выбросу в окружающую среду значительного количества топливных «горячих» частиц – механически образовавшихся микрочастиц уран-оксидного топлива. Несмотря на то, что авария произошла почти 40 лет назад, контроль и прогноз поведения топливных «горячих» частиц чернобыльского происхождения по-прежнему являются актуальными из-за ветрового и механического разноса загрязненных почв, а также ввиду перспектив возвращения загрязненных территорий в область хозяйственной деятельности.

«Горячие» частицы являются уникальными объектами, при исследовании которых можно получить информацию о сценарии аварии, поведении частиц в различных средах и сделать прогноз относительно дальнейшего разрушения и растворения «горячих» частиц в различных условиях. Для этого необходим комплекс дифракционных (рентгеновская и нейтронная дифракция) и спектрометрических (спектроскопия рентгеновского положения, спектроскопия комбинационного рассеяния, масс-спектрометрия) методов характеристики микрочастиц, применимый как для целей радиоэкологии, так и для ядерной криминалистики и дозиметрии. Такой комплекс может быть в перспективе использован для оценки воздействия «горячих» частиц разрабатываемых в настоящее время новых видов топлива на человеческий организм и окружающую среду.

Цель и задачи исследования

Целью работы является разработка комплексного подхода к установлению валентного состояния, изотопного состава и форм нахождения урана в урановых оксидных «горячих» частиц при различных условиях их образования и среды нахождения.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Синтез серии оксидов урана (UO_{2+x} , U_4O_9 , U_3O_8 , $\alpha-UO_3$), имитирующих урановые топливные «горячие» частицы. Характеризация полученных оксидов методами рентгеновской и нейтронной дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), околоразрывной структуры (XANES) и протяженной тонкой структуры (EXAFS) спектров рентгеновского поглощения.
2. Установление структурных трансформаций синтезированных частиц оксидов урана в растворах-имитаторах дождевой воды и жидкостей организма человека.

3. Разработка методического подхода к оценке распределения форм радионуклидов в пробах радиоактивно загрязненных объектов: радиографическое определение доли активности, заключенной в «горячих» частицах (HP_{fr} – «hot» particles fraction).

4. Выделение и диагностика отдельных «горячих» частиц неразрушающими методами, в том числе методами спектроскопии КР, околокраевой структуры спектров рентгеновского поглощения XANES, спектроскопии с высоким разрешением по энергии HERFD XANES, растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) для определения закономерностей поведения «горячих» частиц в окружающей среде в зависимости от условий их образования.

Научная новизна

Впервые разработан методический подход к радиографическому определению доли активности (HP_{fr}), заключенной в «горячих» частицах, в природной техногенно загрязненной пробе. Этот параметр позволит оценить вклад особой кинетически стабильной формы нахождения радионуклидов – «горячих» частиц, в суммарную активность пробы.

Впервые определены структурные трансформации частиц оксидов разновалентного урана с различными степенями окисления урана в имитаторах жидкостей организма человека с использованием неразрушающих методов, основанных, в том числе, на синхротронном излучении.

Впервые с использованием метода HERFD XANES было установлено соотношение степеней окисления урана в «горячей» частице чернобыльского происхождения. Впервые для чернобыльских «горячих» частиц был использован комплекс методов (МСВИ, XANES, КР-спектроскопия, гамма-спектрометрия) для определения изотопных отношений урана и степени окисления урана.

Практическая значимость работы

Практическая значимость работы заключается в разработке методического подхода к радиографическому определению доли активности пробы (HP_{fr}), заключенной в «горячих» частицах, который может быть применен к любому техногенно загрязненному объекту. Этот метод, совместно с гамма-спектрометрическим определением соотношения активностей ^{241}Am и ^{137}Cs , позволит оценивать такие параметры как запасы «горячих» частиц в почвах без предварительной пробоподготовки и длительного анализа. Проведение таких исследований позволяет правильно организовать рекультивацию загрязнённых территорий.

Исследования трансформации урановых оксидных микрочастиц в имитаторах жидкостей организма человека могут быть использованы для оценки дозовой нагрузки на лёгкие и остальные внутренние органы человека. Детальное изучение поведения «горячих» частиц с различным валентным состоянием урана позволяет получить информацию об их влиянии на здоровье при вдыхании или проглатывании, а также о поведении различных радионуклидов, содержащихся в «горячих» частицах, в условиях окружающей среды и, следовательно, оценить долгосрочный риск для персонала, работающего в зонах радиоактивного загрязнения.

Комплекс неразрушающих методов характеристики отдельных микрочастиц, применяемый в работе, может быть использован как для целей радиоэкологии, так и для ядерной криминалистики и дозиметрии.

Положения, выносимые на защиту

1. В имитаторах жидкостей организма человека наиболее выраженные структурные изменения наблюдаются в оксиде U_4O_9 при воздействии на него легочной жидкости: исходная структура трансформируется и образует другую, более стабильную, нестехиометрическую фазу, U_4O_{9-y} .
2. Разработанный методический подход к неразрушающему определению доли активности пробы, заключенной в «горячих» частицах, HP_{fr} , с использованием метода цифровой радиографии применим для определения форм нахождения радионуклидов в окружающей среде.
3. Морфологическое разрушение чернбыльских урановых оксидных «горячих» частиц зависит не столько от условий окружающей среды, сколько от степени окисления урана в исходном оксиде, в то время как степень выгорания топлива не оказывает существенного влияния на трансформацию частиц в окружающей среде.

Методология и методы исследования

В работе был использован комплексный методологический подход к исследованию поведения уран-оксидных частиц в различных средах, включающий экспериментальное моделирование процессов растворения уран-оксидных частиц в природных и биологических жидкостях в строго контролируемых лабораторных условиях с детальной диагностикой «горячих» уран-оксидных частиц, отобранных в окружающей среде. Также в работе был использован комплекс инструментальных методов исследования: цифровая радиография с использованием гибких запасающих пластин Imaging Plate, гамма-спектрометрия, масс-спектрометрия вторичных ионов, растровая электронная микроскопия с рентгеноспектральным микроанализом, спектроскопия комбинационного рассеяния, спектроскопия рентгеновского

поглощения с использованием синхротронного излучения, рентгеновская и нейтронная дифракция.

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.13 – Радиохимия по следующим областям исследований. Соединения радиоактивных элементов. Синтез. Строение. Свойства. Определение радиоактивных элементов и изотопов. Методы радиохимического анализа. Авторадиография. Формы существования и миграции радионуклидов в природных средах. Естественные и техногенные радионуклиды в биосфере. Определение радионуклидов в объектах окружающей среды.

Степень достоверности

Достоверность результатов определяется использованием современных инструментальных методов и подтверждается высокой сходимостью параллельных исследований.

Личный вклад автора

Автором был проведен предварительный критический обзор литературы по теме диссертационной работы; проведен синтез оксидов урана в различных степенях окисления; проведена подготовка природных проб к радиографическому исследованию и локализация «горячих» частиц; проведены эксперименты по выдерживанию оксидов урана в жидкостях, измерения с использованием синхротронных методов; обработка полученных спектроскопических и дифракционных данных; анализ «горячих» частиц на основе данных МСВИ, РЭМ с РСМА и других спектроскопических методов исследования; разработан методический подход к определению доли активности пробы, заключенной в «горячих» частицах; а также проведена подготовка публикаций, выступления на конференциях с докладами по теме диссертационной работы и написание диссертационной работы.

Апробация результатов

Результаты диссертационной работы представлены в виде устных и стендовых докладов на следующих международных и всероссийских научных конференциях: «Current Trends in Analytical Chemistry (СТАС-2023)» 2024 г. (Мумбаи, Индия); Международный форум природоподобных технологий: Курчатовский форум синхротронных и нейтронных исследований (Курчатов ФСНИ-2023) 2023 г. (Москва, Россия); «Goldschmidt» 2023 г. (онлайн); «Радиобиология и экологическая безопасность» 2023, 2024 г. (Гомель, Беларусь); «Радиохимия» 2018, 2022 г. (Санкт-Петербург, Россия); «Nucleus» 2022 г. (Москва, Россия); «The 6th international

conference on Environmental Radioactivity "ENVIRA-2021"» 2021 г. (онлайн); «Uranium Science conference» 2021 г. (онлайн); «50th Journees des Actinides» 2021 г. (онлайн); XXII межвузовская молодежная научная школа-конференция имени Б. С. Ишханова «Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине» 2021 г. (Москва, Россия); XIX всероссийская конференция «Актуальные проблемы неорганической химии» 2020 г. (онлайн); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» 2019, 2020, 2024 (Москва, Россия); «XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии» 2019 г. (Санкт-Петербург, Россия); «27th International Conference on Nuclear Tracks and Radiation Measurements» 2017 г. (Страсбург, Франция).

Публикации

Основные материалы работы отражены 5 печатных публикациях, в том числе в 4 статьях в журналах, индексируемых Web of Science и Scopus.

Структура и объем работы

Диссертационная работа изложена на 129 страницах печатного текста и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы. Список цитируемой литературы содержит 225 наименований. Работа содержит 16 таблиц и 74 рисунка.

1. Обзор литературы

1.1. Топливные урановые оксидные «горячие» частицы

1.1.1. Краткое обобщение сведений о топливных «горячих» частицах

Высокорadioактивные частицы в почвах, донных осадках, взвешенном веществе, в виде аэрозолей, или, так называемые, «горячие» частицы, представляют значительный интерес при исследовании миграционного поведения радионуклидов в окружающей среде, а также при расследованиях в области ядерной криминалистики. «Горячие» частицы – это агломерации радионуклидов, создающие неравномерное распределение активности, превышающей фоновые значения [1–3]. При некоторых сценариях поступления радионуклидов в окружающую среду «горячие» частицы являются важной или даже основной формой, в которой могут присутствовать плутоний, уран, цирконий и трансурановые и трансплутониевые элементы.

Значительным источником поступления урановых «горячих» частиц в окружающую среду являлись аварии с разрушением активной зоны атомных реакторов [3]: аварии в Уиндскейле (1957 г.) на одном из реакторов комплекса Селлафилд и Чернобыльской аварии (1986 г.). При штатной работе предприятий на многих этапах ядерного топливного цикла урановые «горячие» частицы могут попадать в окружающую среду: добыча (т.н. TENORM) и обогащение урана, производство топлива, переработка и временное хранение отработавшего ядерного топлива (Селлафилд, Дунрей, Ла-Аг, ПО Маяк). Помимо деятельности предприятий ядерного топливного цикла, урановые «горячие» частицы были выброшены в окружающую среду при использовании обедненного урана в качестве боеприпасов во время войны в Персидском заливе (1991 г.) и вооруженных конфликтов на Балканах (1999 г.) [4–7], а также в результате испытаний ядерного оружия.

Несмотря на кинетическую стабильность, «горячие» частицы подвержены влиянию природных условий. Отличие «горячих» частиц от равномерно распределенных радионуклидов состоит в том, что миграция радионуклидов, содержащихся в них, протекает медленнее, и только при разрушении и растворении «горячих» частиц радионуклиды, заключенные в них, переходят в биодоступные формы [8].

Для человека «горячие» частицы имеют потенциальную опасность при попадании в организм респираторно или перорально (размер «горячей» частицы в окружающей среде от 0,01 до 100 мкм, чаще всего около 1-10 мкм) [9,10].

1.1.2. Особенности формирования «горячих» частиц при аварии на Чернобыльской АЭС

В результате Чернобыльской аварии, произошедшей 26 апреля 1986 года, была полностью разрушена активная зона реактора четвертого энергоблока Чернобыльской АЭС. Эта авария стала самой опасной и крупномасштабной радиационной аварией в истории. Часть радиоактивных материалов попала в стратосферу и образовала глобальные выпадения. Из-за изменения метеорологических условий и десятидневной продолжительности аварийного радиоактивного выброса образовались разнонаправленные пятна загрязнения. Доля радиоактивных материалов, выброшенных в окружающую среду, зависела от формы радионуклидов: газы выделялись из активной зоны реактора полностью, летучие компоненты – в значительной степени, тогда как выброс топливного компонента, по результатам анализа нелетучих радионуклидов, составлял 1,5% [11–13]. На протяжении почти 40 лет после аварии изучались различные аспекты ее воздействия на человека [14] и окружающую среду [15–19], одним из наиболее распространенных исследований было исследование аварийного распространения и дальнейшей миграции радиоактивных Cs и Sr [15,20–22].

Среди различных форм аварийных выпадений в окружающую среду, выброшенных в воздух или поступающих с дождем, особое внимание привлекли частицы высокой активности – «горячие» частицы, широко распространившиеся в разных направлениях. В первые годы после аварии наибольшую дозовую нагрузку приносили конденсированные частицы (Cs, Ru). В дальнейшем топливные микро- и субмикрочастицы U-(Zr)-O [23] и их долговременная роль в окружающей среде стали более значимыми и стали изучаться более внимательно. Проводятся различные исследования радиоактивных «горячих» частиц: изучается их размер [24,25] и распределение по активности [26–29], проводится извлечение «горячих» частиц и определение их морфологии [29,30], исследуется степень окисления урана в частицах [31,32], кинетика их растворения [33–35], особенности миграции [36–38] и формирование дозы [27,33,39].

Четвертый энергетический блок Чернобыльской АЭС относился к реакторам типа РБМК-1000 – реактор большой мощности канальный с заявленной максимальной мощностью 1000 МВт и пароводяной охлаждающей смесью. Активная зона реактора содержала топливные сборки с топливными элементами, состоящими из топливных таблеток в виде спрессованного диоксида урана с малым обогащением урана (около 2% ^{235}U) в циркалоевой трубке в каналах внутри графитовой кладки [23]. Диаметр активной зоны составлял 11,8 метра, высота 7 метров, масса урана внутри реактора на момент аварии составляла 190,2 тонны. Во время штатной работы реактора в каждом тепловыделяющем элементе (ТВЭЛе) температура может варьироваться до

нескольких сотен градусов Цельсия от периферии к центру, при этом на периферии ТВЭЛа происходит частичная диффузия циркония внутрь топливной таблетки [40–43].

Самая важная характеристика ядерного топлива в процессе его эксплуатации – это степень выгорания топлива. Эта величина характеризует степень эксплуатации топлива и выражается в МВт·день/кг(U). Степень выгорания топлива может принимать значения выше 100 МВт·день/кг(U) для реакторов с высоким обогащением урана. В реакторах РБМК-1000 самым распространенным максимумом выгорания является 20 МВт·день/кг(U), а среднее значение выгорания в реакторе четвертого энергоблока ЧАЭС составляло 10,9 МВт·день/кг(U) на момент аварии (рис. 1) [44]. В результате выгорания топлива кислородный потенциал увеличивается в связи с выходом урана из его подрешетки в структуре диоксида и образованием свободного кислорода [45]. При выгорании топлива газы – продукты деления (изотопы ксенона и криптона) формируют внутризеренные пузыри в керамической структуре диоксидного топлива и межзеренные каналы выхода газов [46–48]. Наиболее изученным явлением в материаловедении уран-диоксидного топлива является так называемая структура высокого выгорания во внешней области топливных таблеток UO_2 , что не характерно для Чернобыльского топлива, но характерно для топлива с выгоранием более 60 МВт/кг(U). Такая микроструктура является результатом рекристаллизации керамики UO_2 с уменьшением размера топливных зерен, образованием ограниченных пор высокой плотности, что может привести к локальной деградации теплопроводности топливных таблеток и усиленному набуханию топлива [49–51]. Поведение частиц топлива из Чернобыльской зоны отчуждения рассматривается как зависящее от источника, а реакторные характеристики частиц, в том числе выгорание топлива, могут влиять на скорость их разрушения.



Рис. 1. Распределение ТВС по значениям выгорания топлива в четвертом энергетическом блоке ЧАЭС на момент аварии [52].

В результате аварии, ввиду неравномерного нагрева и высокоинтенсивных нейтронных потоков, температура в локальной области реактора, согласно некоторым оценкам, достигла 2300-2500 °С. Это было установлено с использованием различных расчетов и доказано изучением топливных «горячих» частиц [53–56]. В результате достижения температуры эвтектики для системы $\text{UO}_2\text{-Zr}$ произошло локальное расплавление отдельных участков активной зоны [40,42,43,57,58].

Чернобыльские топливные «горячие» частицы можно разделить на две большие группы: оксиды урана и оксиды урана-циркония. Внутри каждой группы выделяются отдельные подгруппы: частицы с широким диапазоном отношений U/Zr (рис. 2 А), частицы стехиометричного UO_2 (рис. 2 Б) и частично окисленные частицы UO_{2+x} (рис. 2 В) [59]. В рамках данной классификации группа частиц UO_{2+x} включает в себя оксидные частицы, где степень окисления урана выше +4, в том числе, и UO_3 .

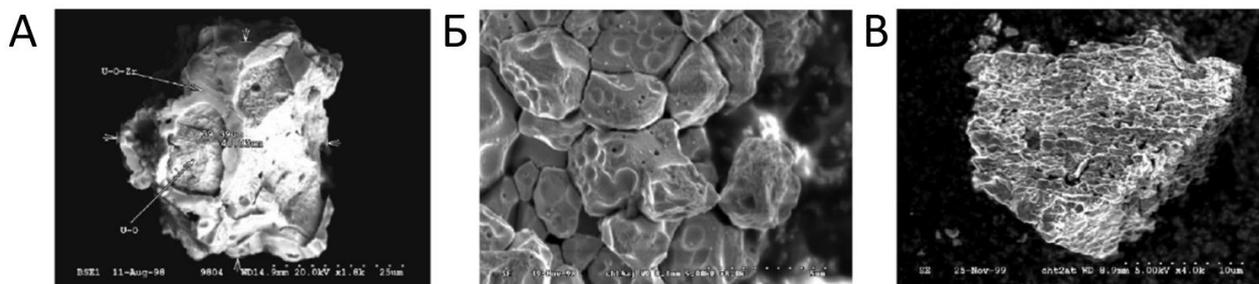


Рис.2. Изображения чернобыльских «горячих» частиц, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. Состав: А – ZrU_xO_y , Б – UO_2 , В – UO_{2+x} [34].

По данным опубликованных ранее исследований, в почвах северного следа топливные «горячие» частицы более окислены, а в западном следе обнаружены частицы диоксида урана [31]. Это объясняется изменением направления ветра. В первый момент аварии окислительные условия отсутствовали, первоначально образовавшиеся неокисленные частицы распространились на запад при движении воздушных масс (рис. 3). При дальнейшем горении условия внутри реактора стали окислительными, ветер изменил направление (рис. 3), и высокотемпературно окисленные частицы оказались в северном следе [31]. В работе [35] было показано, что «горячие» частицы западного следа Чернобыльской аварии оказались более кинетически стабильными по сравнению с частицами северного следа. Размер «горячих» частиц уменьшался с увеличением расстояния от места аварии, а также он различался для частиц западного и северного следов [60,61].

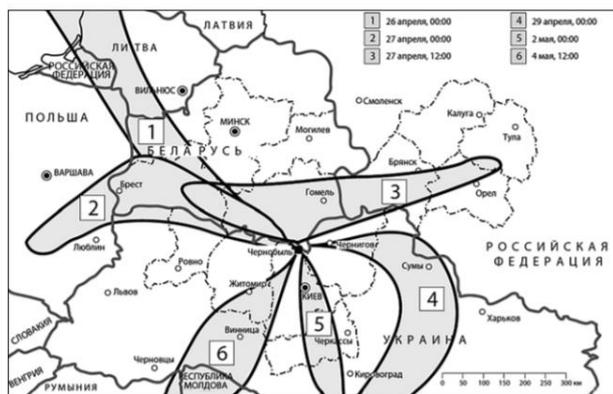


Рис. 3. Траектории движения радиоактивных аэрозолей в атмосфере после аварии на Чернобыльской АЭС [62].

Исследования «горячих» частиц проводятся для решения ряда прикладных задач, включая задачи дозиметрии и радиоэкологии. «Горячие» частицы изменяются и, в конечном итоге, разрушаются в результате выветривания в окружающей среде. В ходе этого процесса хорошо удерживавшиеся радионуклиды высвобождаются из уран-кислородной матрицы, что приводит к их миграции через почву в растения, животных и человека. Изучение микро- и наночастиц оксидов урана позволяет получить информацию об их влиянии на организм человека при ингаляционном или пероральном попадании в организм [63–68], а также о миграционном поведении радионуклидов в условиях окружающей среды [7,20,35,69,70]. Начальные параметры топлива в момент образования «горячих» частиц (состав, степень выгорания топлива, положение ТВЭЛа в сборке) напрямую влияют на их поведение в окружающей среде. Именно поэтому интенсивно исследуются параметры, которые влияют на морфологическую и окислительную деструкцию «горячих» частиц с течением времени [70,71]. Более подробно этот вопрос рассмотрен в главе 1.2.3.

Понимание устойчивости оксидов урана, основного материала чернобыльских топливных частиц, к разрушению и растворению в биологических жидкостях и жидкостях окружающей среды является важной задачей для прогнозирования дозового эффекта и токсичности [33,65,72–76]. В этих исследованиях были рассчитаны дозовые коэффициенты для радионуклидов, заключенных в чернобыльских «горячих» частицах при облучении персонала, показано, что основная дозовая нагрузка при попадании «горячих» частиц в организм приходится на дыхательную систему, при этом уран из ингалированных частиц попадает в кровеносную систему в результате осаждения в глубоких отделах лёгких.

1.2. Оксиды урана

Оксиды урана, такие как UO_2 , UO_3 и смешанновалентные оксиды, обладают различными физическими и химическими свойствами, 5f-электроны урана определяют их химический состав и свойства. Для урана в твердой фазе наиболее устойчивой является степень окисления +4 (UO_2), в растворах уран наиболее устойчив в степени окисления +6 в форме уранил-катиона (UO_2^{2+}). Несмотря на это, в твердой фазе возможно получить стабильные оксидные формы урана в степенях окисления от +4 до +6, включая смешанновалентные.

1.2.1. Синтез и структурные характеристики оксидов урана

Оксид урана (IV) имеет кубическую структуру флюорита (рис. 4 А). При температуре выше 575 К он может поглощать измеримые количества кислорода с образованием гиперстехиометричной фазы UO_{2+x} . С ростом температуры предельный состав этой фазы увеличивается до $\text{UO}_{2,25}$ при температуре около 1400 К [77]. Оксиды UO_{2+x} и UO_2 имеют гранецентрированную кубическую структуру [78]. Фаза UO_{2+x} ($x \leq 0,25$) образуется при температуре от 250 до 2850 °С. При синтезе при температуре ниже 250 °С падает растворимость кислорода в диоксиде урана ($x \leq 0,03$) [79]. В работах [79,80] проводили синтез различных оксидов урана следующими способами. Для получения $\text{UO}_{2,03}$ образец окисленного диоксида урана выдерживали при 700 °С в атмосфере аргона и 5% водорода по объему. Охлаждали в атмосфере аргона и 0,01% кислорода по объему в течение нескольких часов. Дальнейшее внедрение кислорода в октаэдрические междуузлия приводит к образованию смешанновалентных оксидов U_4O_9 , U_3O_8 и UO_3 (рис. 4 Б, В) в результате изменений подрешетки урана, а также насыщения кислородом [80–85].

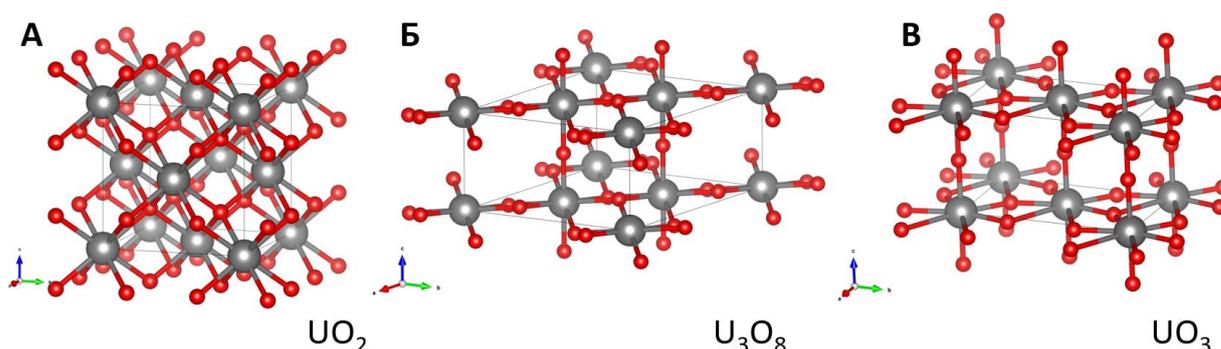


Рис. 4. Кристаллические структуры оксидов урана UO_2 [86], $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ [87] и $\alpha\text{-UO}_3$ [88].

При содержании кислорода выше границы области гомогенности фазы UO_{2+x} возникает фаза U_4O_9 , имеющая узкую область гомогенности (рис. 5). Структура этой фазы также относится к типу флюорита [85,89–92]. Особенностью оксида U_4O_9 являются O-кубооктаэдры, состоящие из 13 атомов кислорода. С ростом температуры объем кубооктаэдров уменьшается, а общий

объем кристаллической ячейки увеличивается. Для оксида U_4O_9 описаны два фазовых структурных перехода: от $\alpha-U_4O_9$ к $\beta-U_4O_9$ при $50\text{ }^\circ\text{C}$ и от $\beta-U_4O_9$ к $\gamma-U_4O_9$ при $600\text{ }^\circ\text{C}$ [90]. Структура $\alpha-U_4O_9$ описывается как метастабильная ромбоэдрическая структура (ромбоэдрическое искажение $90,09^\circ$), пространственная группа $R3c$ [93]. Кристаллографическая структура модификации $\beta-U_4O_9$ может быть описана семью независимыми атомами урана. $\beta-U_4O_9$ можно рассматривать как промежуточные кластеры кислорода (кубооктаэдры), встроенные в матрицу U-O. Шесть ионов урана в квадратных антипризмах, окружающих каждый кислородный кубооктаэдр, имеют сходный координационный полиэдр [90]. U_4O_9 относится к смешанновалентным оксидам урана, где уран присутствует в степенях окисления +4 и +5. В работе [86] для синтеза U_4O_9 образец диоксида урана выдерживали при температуре $1150\text{ }^\circ\text{C}$ в течение одного месяца в присутствии U_3O_8 в инертной атмосфере.

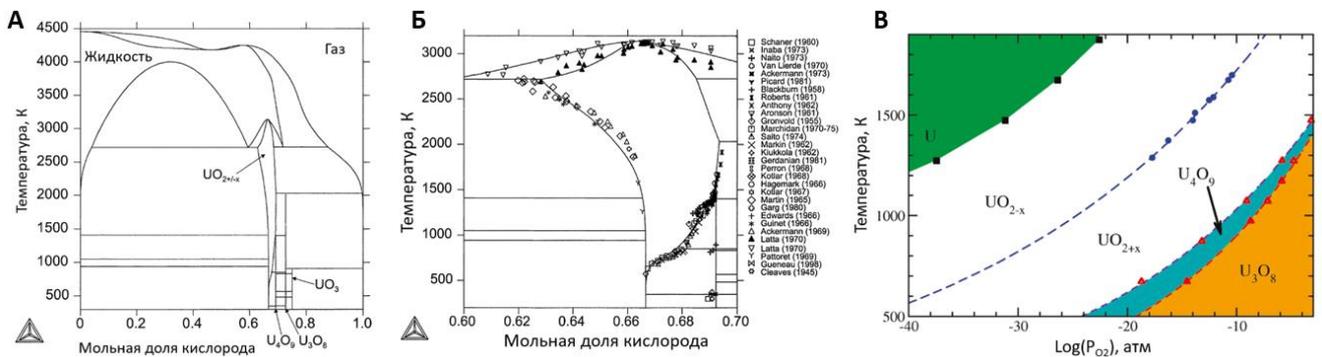


Рис. 5. Фазовые диаграммы системы уран-кислород: (А) при фиксированном давлении 1 бар [94]; (Б) сопоставление расчётной фазовой диаграммы с экспериментальными данными в области гомогенности U_4O_9 [94]; (В) в $P(O_2)$ - T координатах [95].

При окислении UO_2 на воздухе при низких температурах может образовываться U_3O_7 [82,96], он имеет тетрагональную сингонию [97]. В структуре этого оксида катионы находятся в том же положении, что и в кубической структуре флюорита, а избыточные анионы образуют искаженные кубооктаэдрические кислородные кластеры, периодически заменяющие флюоритоподобные анионы [96]. Для синтеза U_3O_7 образец окисленного диоксида урана выдерживали при $250\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 7 часов. Процесс контролировали методом термогравиметрии *in situ*. На первой стадии происходит сорбция кислорода, после чего происходит структурная трансформация [82,96].

Процесс постепенного окисления частиц (200 нм) диоксида урана на воздухе сопряжен со множеством фазовых превращений на поверхности и внутри частицы. В работе [98] было показано, что в данном процессе образуются наноразмерные домены U_4O_9 на начальном этапе низкотемпературного ($40\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$) окисления, которые при дальнейшем окислении переходят в основную фазу с доменами U_3O_{7-z} . Весь процесс сопровождается образованием аморфного

триоксида урана на поверхности частиц (рис. 6 А, Б, В). В данном диапазоне температур не было отмечено образование фазы U_3O_8 . Возможная схема низкотемпературного окисления UO_2 представлена в работе [79]. На первом этапе происходит хемосорбция кислорода на поверхности зерен UO_2 , а затем кислород через тонкий поверхностный оксидный слой переходит вглубь зерна (рис. 6 Г).

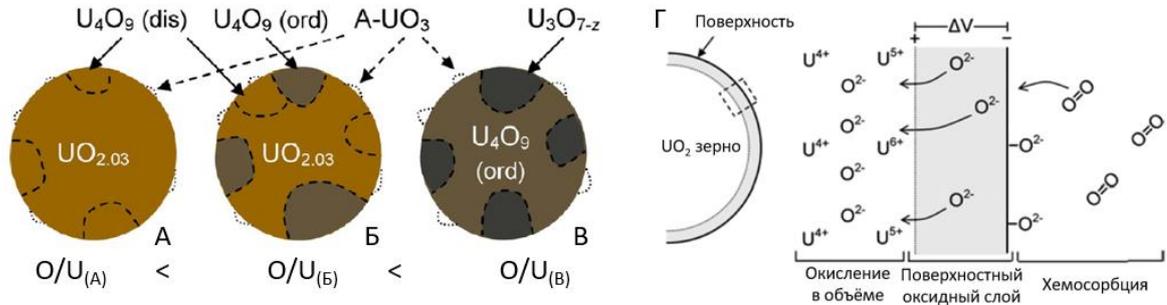


Рис. 6. Образование доменов при окислении мелкодисперсных порошков UO_2 (поперечное сечение сферических частиц). (А) Частица с низкой степенью окисления, состоящая из объемной фазы $UO_{2,03}$ и разупорядоченного U_4O_9 (dis). (Б) Более окисленная частица, упорядочение U_4O_9 и одновременное образование новых доменов U_4O_9 (dis). (в) Сильно окисленное зерно с объемной фазой упорядоченного U_4O_9 (ord) и доменами U_3O_{7-z} , растущими внутрь от поверхности зерна. На всех стадиях на поверхности зерен образуется аморфная фаза ($A-UO_3$), увеличивающаяся в размерах с возрастанием степени окисления [98]. (Г) Схема процесса окисления [79].

При окислении UO_2 на воздухе при температуре более $250\text{ }^\circ\text{C}$ образуется оксид U_3O_8 [99]. Этот оксид может существовать в двух формах (α , β). При температуре $365\text{ }^\circ\text{C}$ исходная ромбическая решетка претерпевает изменения. Переход U_3O_8 в α -фазу может происходить при нагревании до $400\text{ }^\circ\text{C}$ (в вакууме) или при нагревании до $150\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$ (на воздухе). Структура α -фазы очень близка к гексагональной с псевдопространственной группой $R62m$ [100]. β -фазу оксида U_3O_8 можно получить, нагревая α - U_3O_8 до $1350\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере кислорода и затем медленно охлаждая ($100\text{ }^\circ\text{C}$ в сутки) до комнатной температуры. В структуре β - U_3O_8 атомы урана в плоскости XOY (в точках $(0;0)$, $(\frac{1}{2};\frac{1}{2})$) образуют набор цепочек, окруженных атомами кислорода в углах пентагональной бипирамиды. Остальные атомы урана образуют цепочки в направлении z , в которых координация кислорода является пентагональной, дипирамидальной и искаженно-октаэдрической [87].

UO_3 имеет несколько полиморфов, таких как α - UO_3 , β - UO_3 , γ - UO_3 , δ - UO_3 и другие. α - UO_3 (рис. 4 В) обладает ромбической сингонией и является наиболее устойчивой кристаллической фазой [101]. β - UO_3 имеет моноклинную сингонию с параметрами ячеек: $a = 1,034\text{ нм}$, $b = 1,433\text{ нм}$, $c = 0,3910\text{ нм}$, $\beta = 99,03^\circ$ [102]. γ - UO_3 обладает ромбической сингонией [103].

Точную структуру γ -UO₃ можно описать как [UO₂]²⁺[UO₄]²⁻ [102]. δ -UO₃ представляет собой темно-красный порошок. Дельта-форма представляет собой кубическое твердое тело, в котором атомы кислорода расположены между атомами урана [104].

Краткая характеристика оксидов урана и описание методов их синтеза приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристика оксидов урана и краткое описание методов их синтеза

	Цвет	Плотность, г/см ³	Сингония	Параметры решетки			Методы синтеза
				a	b	c	
UO ₂	Черно-коричневый	10,96	Кубическая	5,4704	-	-	Восстановление UO _{2+x} монооксидом углерода
UO _{2+x}	Черный	10,96-11,16	Кубическая	5,4704	-	-	Окисление UO ₂ кислородом при определенных температурах
U ₃ O ₈	Черно-зеленый	8,38	Орторомбическая/тригональная	6,69-6,83	11,80-11,96	4,128-4,148	Термическое разложение UO ₂ (NO ₃) ₂
U ₃ O ₇	Черный	Нет данных	Тетрагональная	5,383-5,447	-	5,400-5,547	Окисление UO _{2+x} на воздухе
U ₄ O ₉	Черный	11,16	Кубическая	5,441	-	-	Окисление UO ₂ на воздухе
UO ₃	Красный	6,80	Аморфный				Термическое разложение UO ₄ ·2H ₂ O
α-UO ₃	Бежевый	8,34	Орторомбическая	6,84	43,45	4,157	Термическое разложение UO ₄ ·2H ₂ O
β-UO ₃	Оранжевый	7,15	Моноклинная	10,34	14,33	3,910	Отжиг UO ₂ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O
γ-UO ₃	Желтый	5,5-8,7	Орторомбическая	9,813	19,93	9,711	Отжиг UO ₂ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O
δ-UO ₃	Темно-красный	5,5-8,7	Кубическая	4,16	-	-	Отжиг β-UO ₃ ·H ₂ O на воздухе

1.2.2. Анализ оксидов урана

Изменения в составе и свойствах урановых оксидных микрочастиц в четко определенных лабораторных условиях можно тщательно изучить, включая определение степени окисления урана с помощью спектрометрических методов, таких как анализ ближней структуры спектра рентгеновского поглощения (XANES) [80–82,105,106], определение локального молекулярного окружения урана в оксидах методом анализа тонкой структуры расширенного спектра рентгеновского поглощения (EXAFS), структурные изменения в подрешетке урана [79,80,107] и кислорода [85,89,95] методами рентгеновской и нейтронной дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния [83,84,107–113].

Дифракционные методы характеристики оксидов урана

Дифракционные методы широко используются для определения кристаллической структуры оксидов урана [95,107,114]. На рисунке 7 представлены рентгеновские дифрактограммы образцов UO_2 и U_3O_8 . UO_2 используют как стандартный образец сравнения для других оксидов. В дифрактограмме U_3O_8 присутствуют основные рефлексы UO_2 и появляются рефлексы для гексагональной и орторомбической структуры U_3O_8 .

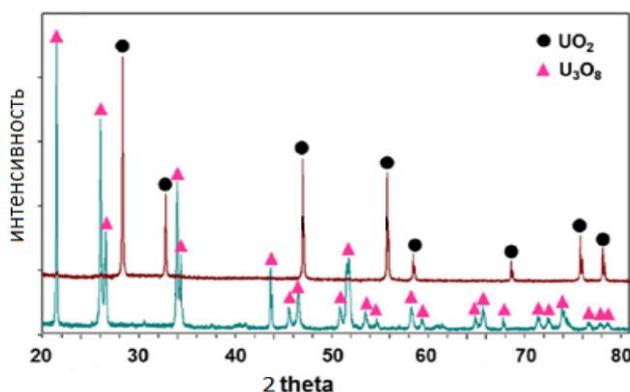


Рис. 7. Рентгеновские дифрактограммы оксидов урана. [114]

В работе [86] с использованием нейтронной дифракции были установлены параметры решетки и пространственная группа I-43d для U_4O_9 . Нейтронные дифракционные картины визуально изменяются при окислении урана в серии UO_2 , U_4O_9 , U_3O_7 , U_3O_8 (рис. 8), в то время как изменения в рентгеновских дифрактограммах при сравнении UO_2 и U_4O_9 можно обнаружить только при детальном рассмотрении отдельных рефлексов (рис. 9).

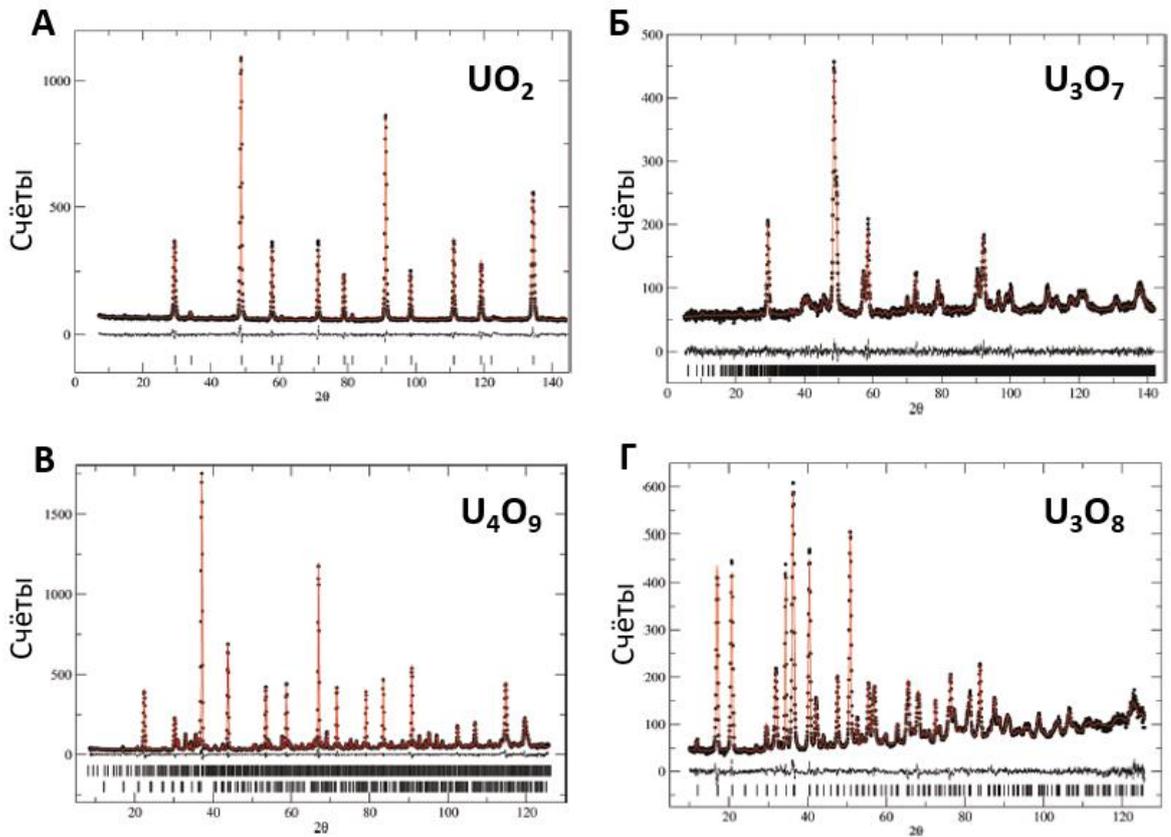


Рис. 8. Нейтронные дифрактограммы оксидов урана: (А) UO_2 ; (Б) U_4O_9 ; (В) U_3O_7 ; (Г) U_3O_8 . [95].

Такое различие в дифракционных картинах объясняется чувствительностью нейтронной дифракции к деформациям кислородной подрешетки. Рентгеновская дифракция оксидов урана, при этом, позволяет зарегистрировать изменения только в подрешетке урана.

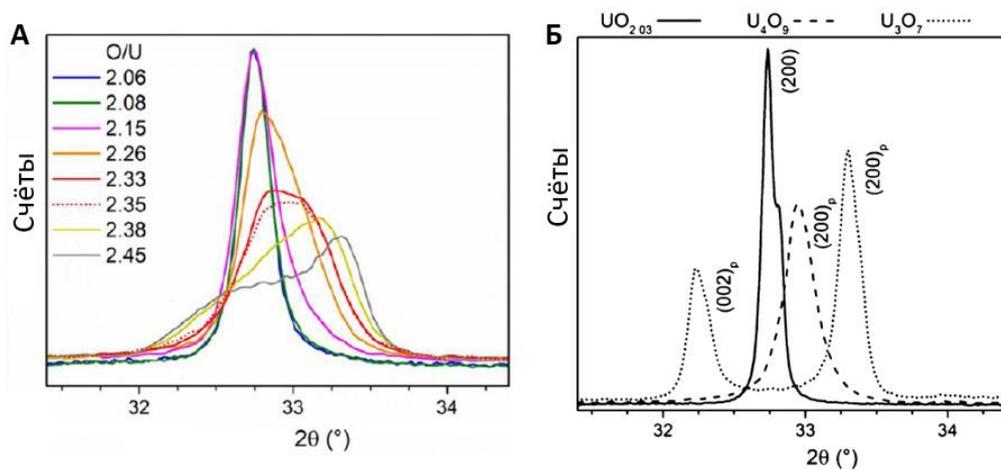


Рис. 9. Рентгеновские дифрактограммы оксидов урана. (А) Наложенные рефлексы (200) окисленных порошков оксидов урана с различными отношениями кислород-уран. (Б) Рефлексы (200) $UO_{2,03}$ и U_4O_9 и рефлексы (200) + (002) U_3O_7 [98].

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) для различных кислородных соединений урана

Спектроскопия комбинационного рассеяния не является элемент-селективным методом анализа. Этот метод может быть применен, как метод «отпечатков пальцев» для анализа образцов с известным элементным составом, например, в системе уран-кислород. Каждой кристаллической решетке соответствует набор комбинационно-активных колебаний, который позволяет отличить оксиды урана в разных степенях окисления.

Для пероксида урана в ряде источников были обнаружены две характеристические линии комбинационного рассеяния при 823 см^{-1} и 867 см^{-1} [115] (рис. 10 А).

Для триоксида урана [115] были обнаружены интенсивная линия на 845 см^{-1} и более слабая на 1052 см^{-1} (рис. 10 Б). Ни одна из них не была упомянута другими авторами [84,116]. UO_3 существует по крайней мере в пяти кристаллических (α -, β -, γ -, δ - и ϵ - UO_3) и одной аморфной [116,117] модификациях. Следовательно, авторы статьи [115] предположили, что кристаллическая фаза анализируемого UO_3 не совпадает с фазами, изученными другими авторами.

Спектры комбинационного рассеяния U_3O_8 имели несколько линий рассеяния на 185 , 351 , 412 , 487 и 810 см^{-1} (рис. 10 В) [115]. За исключением 185 см^{-1} , все линии совпадали (с разницей менее 15 см^{-1}) с полосами, выделенными другими авторами [84,112]. Наблюдаемая при $335\text{ см}^{-1} - 323\text{ см}^{-1}$ линия в образцах с более высокими степенями окисления может считаться линией валентного колебания $\text{U}-\text{O}$ A_{1g} , ожидаемой для орторомбической решетки U_3O_8 при 342 см^{-1} [108]. Для орторомбической решетки U_3O_8 характерна линия рассеяния 750 см^{-1} , наблюдаемая в более окисленных образцах. Она относится к комбинации двух валентных колебаний A_{2u} $\text{O}-\text{U}$ [108]. В работе [115] не наблюдалась линия около 810 см^{-1} , в то время как в работе [84] было упомянуто о ней для спектра U_3O_8 со вкладом октаэдрического UO_3 . В том же диапазоне симметричное осевое растяжение иона уранила дает четкую линию в районе 800 см^{-1} , точное положение которой зависит от степени связывания уранильной группы.

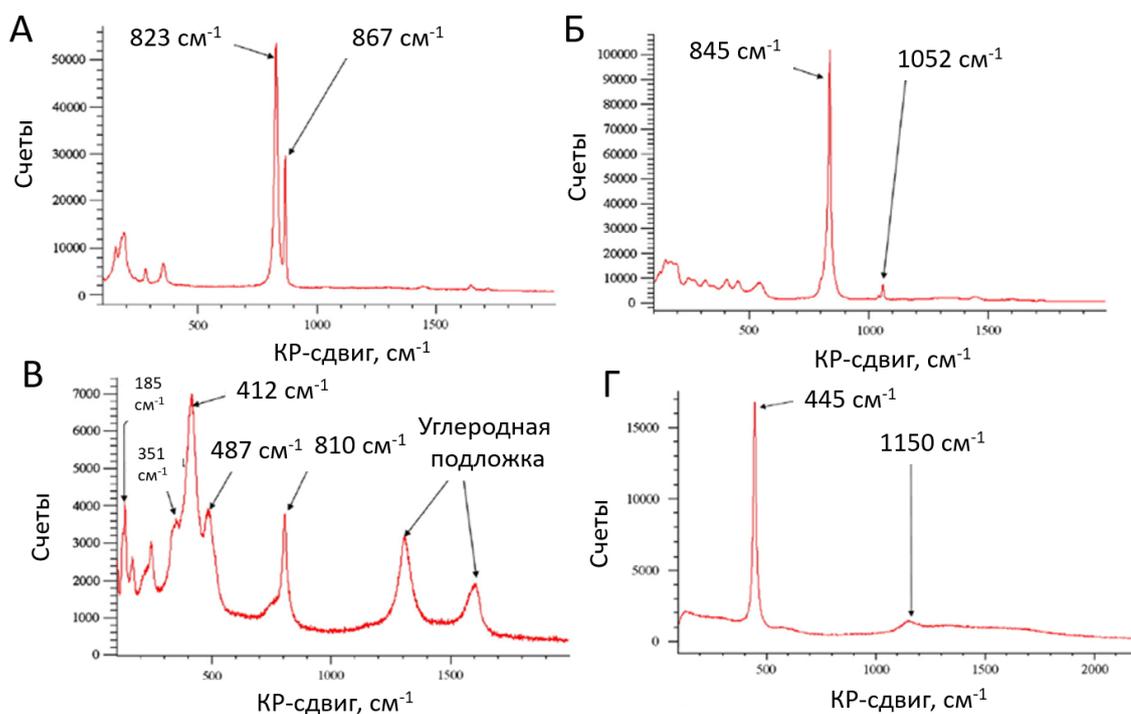


Рис. 10. Спектры КР частиц микрометрового размера различных урановых соединений
 А) $UO_4(4H_2O)$, Б) UO_3 , В) U_3O_8 , Г) UO_2 [115].

В КР-спектрах диоксида урана многими авторами были отмечены два пика: 445 см^{-1} [84,108,109,112,115,118] и 1150 см^{-1} [108,112,115] (рис. 10 Г). В работе [108] рассматривали спектры комбинационного рассеяния при постепенном окислении диоксида урана (рис. 11 А). Сначала линия 1151 см^{-1} сдвигается в сторону большего КР-сдвига и становится менее интенсивной. При переходе к $x=0,09$ эта линия рассеяния исчезает и появляется линия в районе 760 см^{-1} и постепенно при дальнейшем окислении сдвигается в сторону меньшего КР-сдвига до 750 при $x=0,2$, что соответствует работе [119], где для U_4O_9 ($UO_{2,25}$) кроме T_{2g} , наблюдали полосу в районе 626 см^{-1} . В работе [113] так же исследовали оксиды урана UO_{2+x} с различными x (рис. 11 Б). Авторами также было отмечено уширение пика T_{2g} (445 см^{-1}) с повышением степени окисления урана в оксиде. Становился менее интенсивным пик $2LO$ (1150 см^{-1}). Непрерывное увеличение интенсивности линии 630 см^{-1} по мере увеличения содержания кислорода, и изменение интенсивности полосы 560 см^{-1} , с максимумом при $x = 0,09$. Спектр $UO_{2,03}$ содержит те же пики комбинационного рассеяния, что и стехиометрический UO_2 , а также дополнительный широкий и асимметричный комплекс пиков ($500\text{--}700\text{ см}^{-1}$), который может считаться результатом перекрывания двух линии, расположенных около 560 и 630 см^{-1} . Первый может быть связан с широкой полосой 555 см^{-1} , наблюдаемой в работе [119]. Полоса, наблюдаемая около 630 см^{-1} , может быть отнесена к искажению анионной подрешетки [99], которое может быть объяснено встраиванием в нее дополнительного кислорода. Однако эту полосу также связывали со структурным дефектом кубооктаэдрической (U_4O_9) симметрии [85]. Особенно интересна

широкая линия для стехиометрического и слабоокисленных ($O/U < 2,09$) образцов диоксида урана в районе 1151 см^{-1} . Об этой линии было сказано в работах [108,109,112,115] и объяснено ранее как переход кристаллического электрического поля. В настоящее время пик 1150 см^{-1} относят к продольному оптическому фону второго порядка $2LO$.

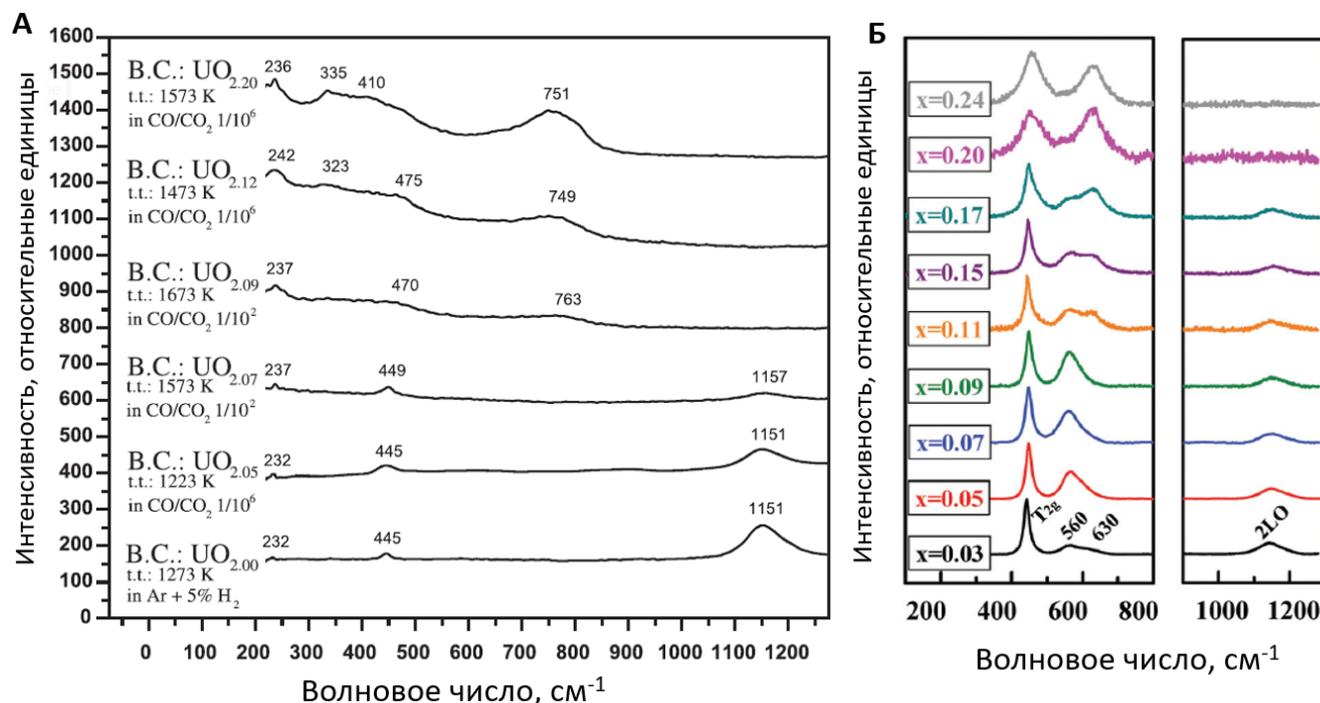


Рис. 11. (А) Спектры комбинационного рассеяния оксидов UO_{2+x} с несколькими степенями окисления урана. Рядом с каждым спектром указан молярный объемный состав (ВС) соответствующего образца и температура термической обработки (т), которой был подвергнут образец. Объемный состав соответствует составу поверхности в слабоокисленных образцах ($O/U \leq 2,07$). Поверхностный состав более окисленных образцов неизвестен из-за образования высших оксидов на поверхности при контакте с воздухом [108]. (Б) Спектры комбинационного рассеяния оксидов UO_{2+x} с различными значениями x [113].

В работе [111] обсуждали отнесение полос комбинационного рассеяния к валентным колебаниям гиперстехиометричного UO_{2+x} (таблица 2). Спектры комбинационного рассеяния содержали комбинацию пиков рассеяния для кубической решетки стехиометричного диоксида урана и для тетрагональной решетки с кислородными эффектами для UO_{2+x} .

Таблица 2. Распределение линий спектров комбинационного рассеяния гиперстехиометричного UO_{2+x}

Пространственная группа	Кислородные дефекты	КР-сдвиг, $см^{-1}$	Отнесение
Fm3m	отсутствуют	445	T _{2g} U-O растяжение
		575	L-O фонон
		1150	2L-O фонон
P4 ₂ /nmc	Кластеры Виллиса или кубоктаэдрические кластеры	155	B _{1g} растяжение
		225	E _g растяжение
		315	B _{1g} растяжение
		402	E _g растяжение
		470	E _g растяжение
		575	L-O фонон
		630	A _{1g} растяжение
		1150	2L-O фонон

По результатам обзора литературы для спектров комбинационного рассеяния различных кислородных соединений урана была составлена таблица 3, где приведены самые распространенные положения пиков на спектрах комбинационного рассеяния, и жирным шрифтом указано, для каких соединений они наиболее характерны.

Таблица 3. Основные линии комбинационного рассеяния в спектрах КР оксидов урана.

Линия, см ⁻¹	Отнесение/комментарий	Примеры соединений	Ссылки
160	V_{1g} – колебание [31]	$\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$	[112]
230	Интенсивнее с повышением степени окисления	UO_2 , UO_{2+x} , $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$, $\gamma\text{-UO}_3$	[108,109,112]
323/335	Валентное колебание U-O A_{1g}	$\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$	[108]
445	Трехкратно вырожденное комбинационно-активное колебание T_{2g}	UO_2 , UO_{2+x} , U_4O_9 , U_3O_7	[83,84,108,109,112,115,119,120]
560/585	Продольный оптический фонон первого порядка LO [31]	UO_2	[107,113,119,120]
630/640	Искажение анионной подрешетки в структуре флюорита из-за встраивания кислорода	UO_2 , $\text{UO}_{2,11}$, $\text{UO}_{2,15}$, $\text{UO}_{2,17}$, $\text{UO}_{2,20}$, $\text{UO}_{2,24}$, U_4O_9	[113,119]
730/750	Два валентных колебания U-O A_{2u}	$\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$	[84,112,120]
800/810	Вклад октаэдрического UO_3 в $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ или симметричное осевое растяжение уранила	$\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$	[84,112,115,120]
1150	Продольный оптический фонон второго порядка 2LO [31]	UO_2 , UO_{2+x}	[108,109,112,113,115,120]

Спектроскопия рентгеновского поглощения (XAS)

Спектроскопия рентгеновского поглощения позволяет определить степень окисления урана в различных соединениях, а также его локальное окружение. Морфология главного пика рентгеновского поглощения зависит от электронных переходов, вызванных воздействием на образец рентгеновского излучения с определенной энергией (рис. 12). Энергия рентгеновского

излучения, при которой наблюдается пик полного поглощения, называется краем поглощения. Для каждого химического элемента краев поглощения бывает несколько, и каждый из них имеет собственную энергию, а, значит, инициирует переходы различных электронов. Для урана самыми распространенными для анализа являются края поглощения L_3 с энергией 17160 кэВ и M_4 с энергией 3955 кэВ.

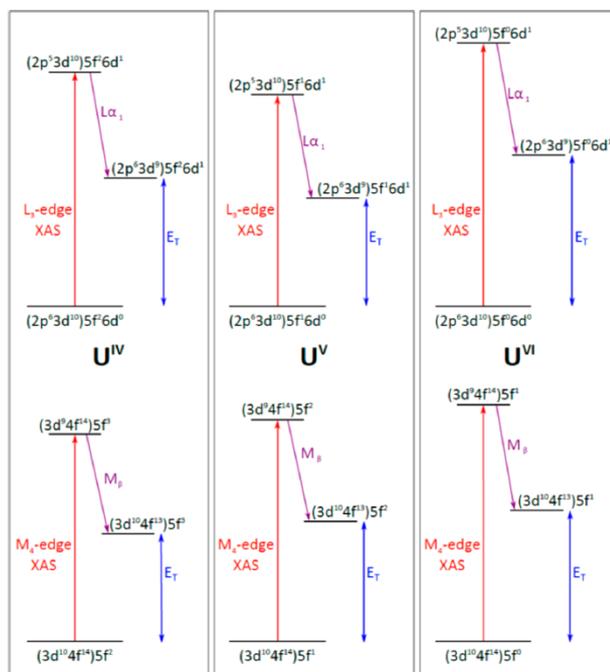


Рис.12. Схематичное и упрощенное изображение изменения состояний электронной оболочки урана при рентгеновском поглощении для U^{+4} , U^{+5} , U^{+6} на $U L_3$ и M_4 краях. Обозначены только оболочки, включенные в измеряемые изменения. Валентные электроны находятся за скобками. E_T – переданная энергия (энергия конечного состояния), которая соответствует разнице между поглощенной и испущенной энергией [81].

Поскольку в переходы вовлечены электроны разных подуровней, спектроскопия рентгеновского поглощения на этих краях имеет разное применение. Спектроскопия рентгеновского поглощения на M_4 крае более чувствительна к валентности урана (рис. 13 А), однако для получения спектра на M_4 крае рентгеновского поглощения урана необходима спектроскопия с высоким разрешением по энергии HERFD (high energy resolution fluorescence detection) XANES [121].

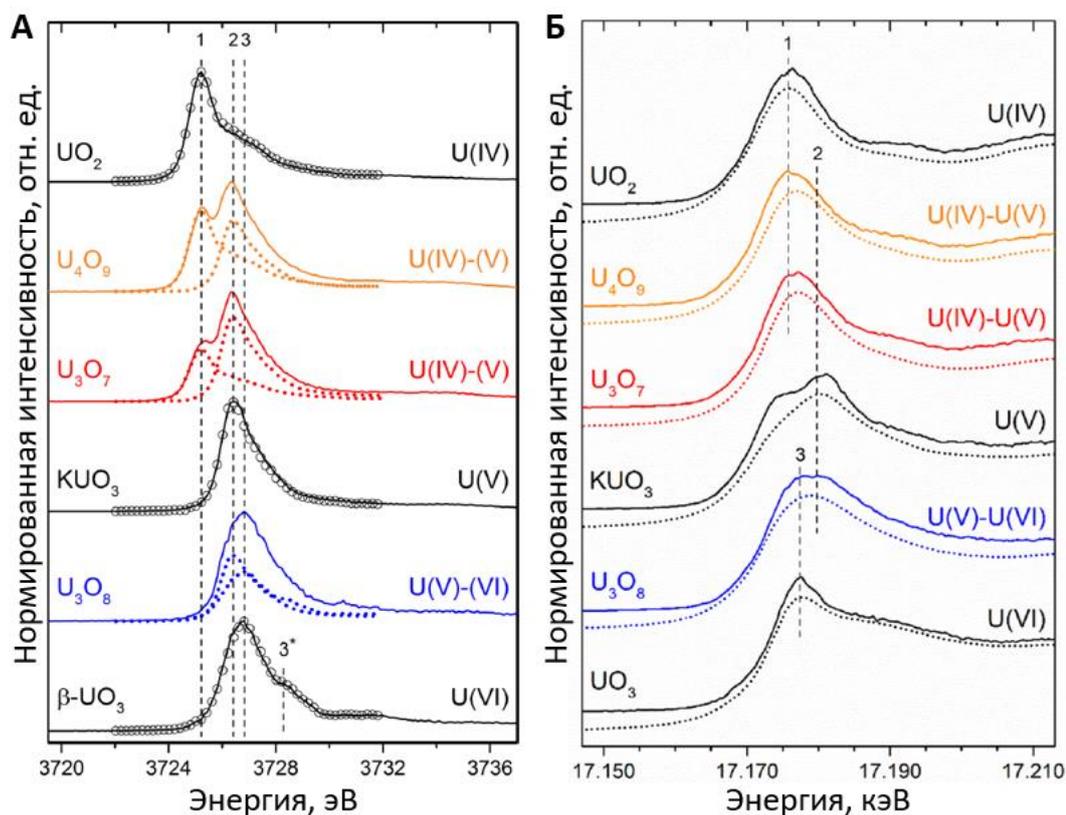


Рис. 13. (А) HERFD XANES спектры соединений урана на M_4 крае поглощения урана в различных соединениях. Точечными линиями показан вклад формальной валентности урана $U(IV)$ - $U(V)$ - $U(VI)$ [80]. (Б) Спектры XANES, измеренные на L_3 крае урана в двух разных режимах: (сплошная линия) в режиме HERFD-XANES с использованием рентгеновского эмиссионного спектрометра, (пунктирная линия) область XANES в режиме пропускания. Вертикальные пунктирные линии, отмеченные (1), (2) и (3), обозначают положение белой линии, качественно соответствующей изолированным компонентам $U(IV)$ - $U(V)$ - $U(VI)$ [82].

Моновалентные соединения урана (UO_2 , KUO_3 , $\beta-UO_3$) имеют разницу в положении максимума поглощения спектра на M_4 крае урана. По сравнению с $U(IV)$, максимум линии поглощения $U(V)$ смещен в сторону более высоких энергий на 1,2 эВ и для $U(VI)$ на 1,6 эВ. Спектр поглощения $U(VI)$ имеет плечо на стороне высоких энергий на расстоянии около 1 эВ от максимума. Линия поглощения UO_2 имеет асимметричный профиль, состоящий из острого пика около 3725 эВ и плеча в более высоких энергиях. Спектр KUO_3 , также, показывает небольшую асимметрию и показывает повышенную полуширину на полувисоте по сравнению с UO_2 (1,7 и 1,4 эВ, соответственно). Смешанновалентные соединения U_4O_9 и U_3O_7 имеют более сложные структуры спектров поглощения. Спектры этих оксидов имеют по два максимума, которые соответствуют $U(VI)$ и $U(V)$, причем в спектре оксида U_3O_7 интенсивность второго пика выше, чем в спектре U_4O_9 [80,106]. В спектре U_3O_8 пик поглощения широкий, при этом отсутствует вклад четырехвалентного урана. Значение энергии в пике соответствует $U(VI)$, аналогично β -

UO₃, но с асимметрией в сторону низких энергий в связи со вкладом формально пятивалентного урана [80,106] (рис.13 А).

При рассмотрении спектров на L₃ крае урана возможно зарегистрировать изменения положения пиков поглощения в спектрах соединений урана с разной степенью окисления (рис. 13 Б), но разложение на формальные валентности более затруднительно. Особенностью спектроскопии XAS на L₃ крае урана является ее применимость для установления параметров локального окружения исследуемых атомов путём анализа XANES – участка спектра, а также возможность анализировать EXAFS – область.

Спектроскопия HERFD XANES на L₃ крае урана позволяет получить спектры более высокого качества, благодаря которым можно определить самые тонкие изменения в степенях окисления урана. На рисунке 14 А изображены спектры XANES, и их сравнение со спектрами HERFD XANES тех же соединений (рис. 14 Б), в последних наблюдаются более значительные морфологические различия, то же самое можно сказать и о первой производной этих спектров.

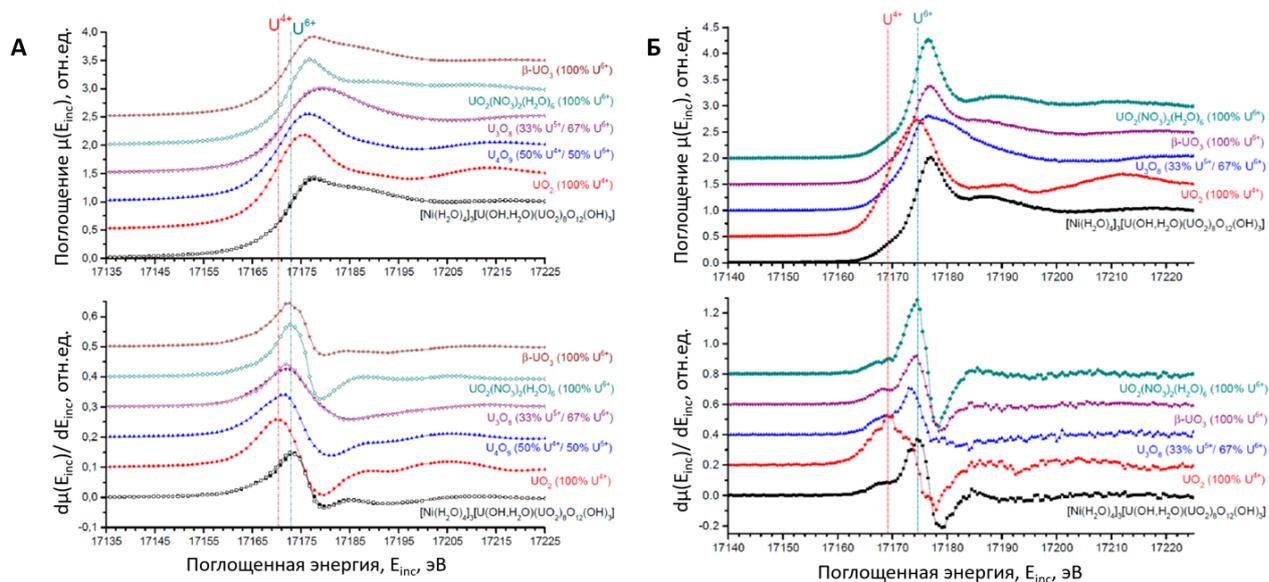


Рис. 14. Спектры рентгеновского поглощения XANES различных соединений урана на L₃ крае урана (А), спектры HERFD XANES различных соединений урана на L₃ крае урана (Б) вместе с первыми производными спектров [81].

1.2.3. Трансформация твёрдой фазы и растворение частиц оксидов урана в различных растворах

Перечисленные выше методы позволяют получить информацию об изменениях твердой фазы микрочастиц оксидов урана в результате воздействий различных сред. Кинетика растворения микро- и субмикрочастиц сильно зависит от степени окисления урана, как было показано на образцах окружающей среды: неокисленные или слабоокисленные, диоксидные

частицы кинетически более стабильны, чем окисленные до U_3O_8 [35]. Однако зависимость поведения оксидов урана в жидкостях организма человека от степени окисления остается открытым вопросом. В приведенных ниже работах изучалось изменение состава жидкости, количества частиц, трансформации твердой фазы частиц и активности образцов до и после эксперимента по растворимости синтезированных оксидов урана и реальных уран-оксидных «горячих» частиц.

Растворение и трансформация оксидов урана в водных растворах

Стьюарт и Моунз [122] исследовали зависимость скорости растворения оксидов урана с различной степенью окисления (UO_2 и U_3O_8) от pH среды при различных концентрациях карбонат-ионов в диапазоне 0,02-0,0002 М (рис. 15). Увеличение концентрации карбонат-ионов приводило к росту скорости растворения оксидов урана.

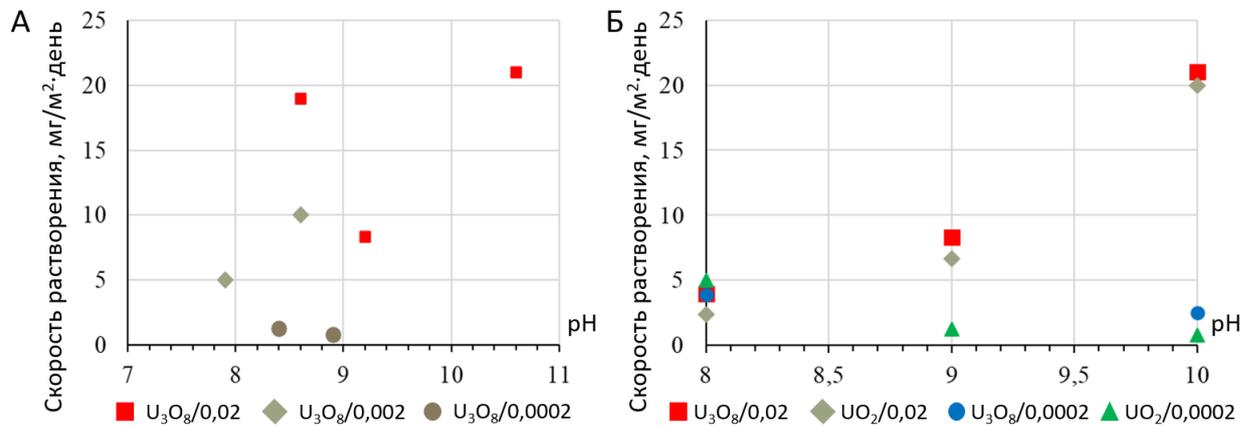


Рис. 15. Зависимость скорости растворения от pH: А) U_3O_8 при разных концентрациях карбонат-ионов при 22°C; Б) U_3O_8 и UO_2 при разных концентрациях карбонат-ионов при 25°C.

Кинетические зависимости для оксидов урана и отработавшего ядерного топлива показали, что скорость растворения (R) U_3O_8 , отработавшее топливо (ОЯТ, АТМ-103, approved testing material, одобренный испытательный материал) и UO_2 растет с увеличением концентрации карбонат-ионов, при этом на скорость растворения ОЯТ и диоксида урана карбонат-анионы оказывают меньшее влияние. Рост pH приводит к увеличению скорости растворения U_3O_8 и ОЯТ, но замедляет растворение диоксида урана:

$$\log_{10}(R_{U_3O_8}) = 7,951 + 0,6492 \cdot \log_{10}[CO_3^{2-}] + 0,1065 \cdot \log_{10}[H^+] - \frac{1333}{T}, \quad (1)$$

$$\log_{10}(R_{OЯТ}) = 7,202 + 0,2260 \cdot \log_{10}[CO_3^{2-}] + 0,0905 \cdot \log_{10}[H^+] - \frac{1628}{T}, \quad (2)$$

$$\log_{10}(R_{UO_2}) = 5,828 + 0,3335 \cdot \log_{10}[CO_3^{2-}] - 0,1571 \cdot \log_{10}[H^+] - \frac{1734}{T}. \quad (3)$$

Стьюарт и Уид [123] исследовали влияние парциального давления кислорода над раствором на скорость растворения оксидов урана (4). Увеличение концентрации кислорода приводит к увеличению скорости растворения диоксида урана.

$$R_{UO_2} = 11,1 \cdot [CO_3^{2-}]^{0,27} \cdot [O_2]^{0,45} \cdot [H^+]^{-0,27} \cdot \exp\left(-\frac{7700}{RT}\right). \quad (4)$$

Торреро и соавторы [124] изучали зависимость растворимости диоксида урана от pH (в широком диапазоне pH) в проточном реакторе в присутствии HClO₄ и NaOH при различных концентрациях кислорода в атмосфере (рис. 16).

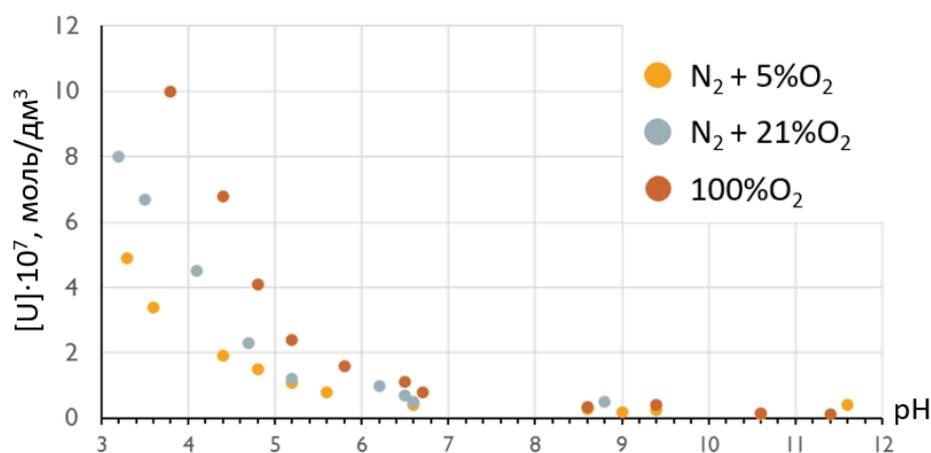


Рис. 16. Зависимость растворимости UO₂ в проточном реакторе в присутствии HClO₄ и NaOH от pH в различных газовых смесях.

При соответствующей воздушной концентрации кислорода минимальная растворимость достигается при pH 6,6 и выше. При более низкой концентрации кислорода – при pH около 10,6. В атмосфере 100% кислорода наблюдается более значительное снижение растворимости, чем при других концентрациях кислорода, при pH выше 10,5. Скорость реакции растворения диоксида урана описали уравнением (5).

$$R_{UO_2} = 3,5 \cdot 10^{-8} \cdot [H^+]^{0,37} \cdot [O_2]^{0,31}. \quad (5)$$

Зависимость кинетики растворения диоксида урана при pH=12 от концентрации силикат- и карбонат-анионов и катионов кальция исследована в работе [125]. Увеличение концентрации этих ионов приводит к увеличению скорости растворения диоксида урана.

Наличие карбонат-анионов и окислителей влияет на процесс окисления частиц оксидов урана в условиях окружающей среды. В работе [126] Ульрих и соавторы предложили несколько механизмов поведения уран-диоксидных частиц в зависимости от состава растворителя. В околонейтральной воде карбонат-анионы, способствуют растворению UO_{2+x}, образуя хорошо растворимые уранил-карбонатные комплексы. Промежуточные формы U(V) могут накапливаться на поверхности UO_{2+x}. Движущей силой растворения UO_{2+x} в бескислородных

условиях является образование растворимых карбонатных комплексов U(V). В мягко-окислительных условиях процесс сопровождался образованием поверхностного слоя с приблизительной стехиометрией U_4O_9 . В наиболее окислительных условиях переход поверхностного U(VI) в раствор оказался лимитирующей стадией вне зависимости от присутствия карбонат-анионов. Накопленный U(VI) может превратиться в покрытие, подобное меташопиту, которое пассивирует ядро UO_2 и контролирует растворимость урана и кинетику его растворения (рис. 17).

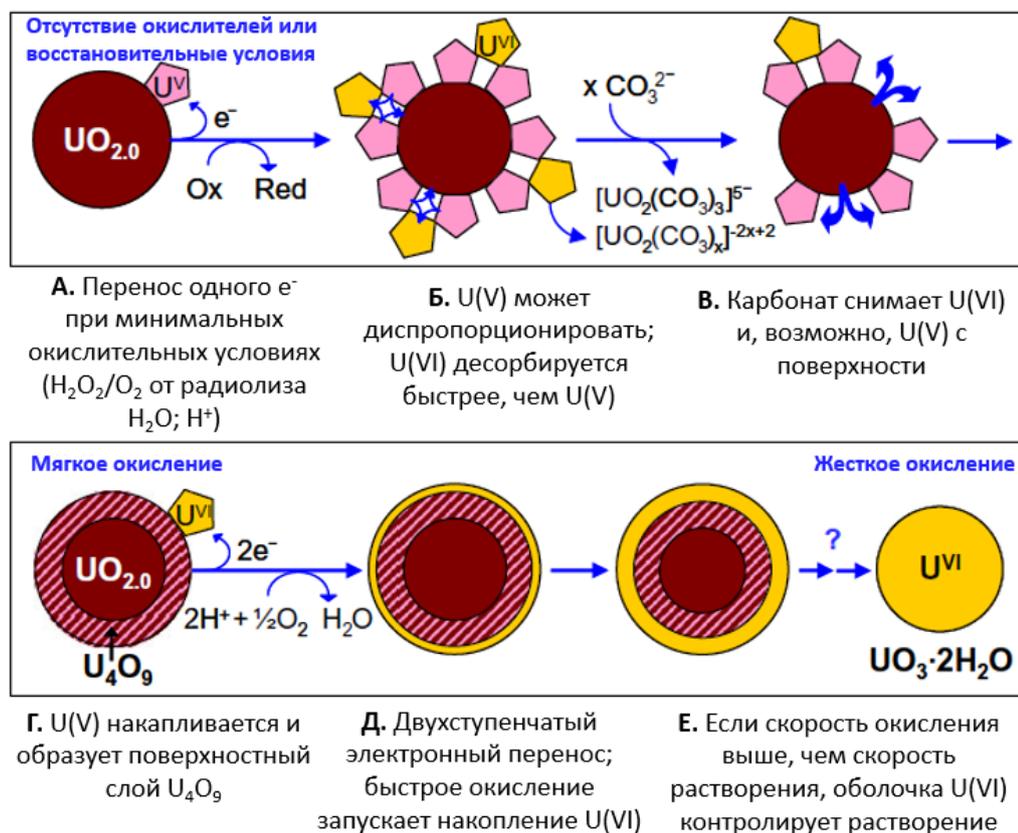


Рис. 17. Модель механизмов растворения UO_2 . Шарики и пятиугольники представляют собой частицы и ионы, прикрепленные к поверхности, соответственно [126].

Растворение уран-оксидных «горячих» частиц в водных растворах

Салбу и соавторы [4] изучали кинетику растворения урановых «горячих» частиц, отобранных в Косово и Кувейте, в 0,16М соляной кислоте (рис. 18).

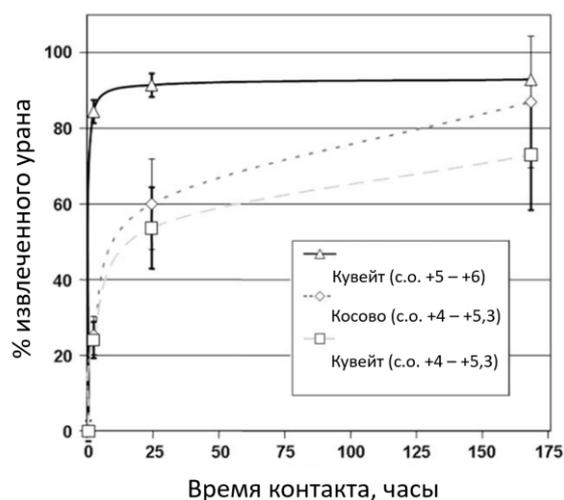


Рис. 18. Извлечение урана (%) из проб, загрязненных частицами обедненного урана, собранных в отдельных местах в Кувейте и Косово в 0,16М HCl при комнатной температуре. [4]

Степень окисления оказала значительное влияние на кинетику растворения урановых частиц в солянокислой среде. «Горячие» частицы с высокой степенью окисления урана имеют более высокую растворимость – извлечение урана выше 80% после 2-3 часов контакта с раствором, а то время как извлечение урана из более низковалентных урановых частиц происходит медленнее, выход на плато не достигается за 175 часов контакта [4].

Коноплев и соавторы [127] описали реакцию растворения чернобыльских урановых топливных «горячих» частиц как реакцию первого порядка. Кашпаровым и соавторами [128] была установлена зависимость скорости растворения урановых топливных частиц от кислотности почвы. Был сделан вывод об уменьшении константы растворимости с ростом pH, причем константа растворимости частиц северного следа и отобранных к югу от ЧАЭС была выше, чем у частиц западного чернобыльского следа (рис. 19, уравнения 6, 7).

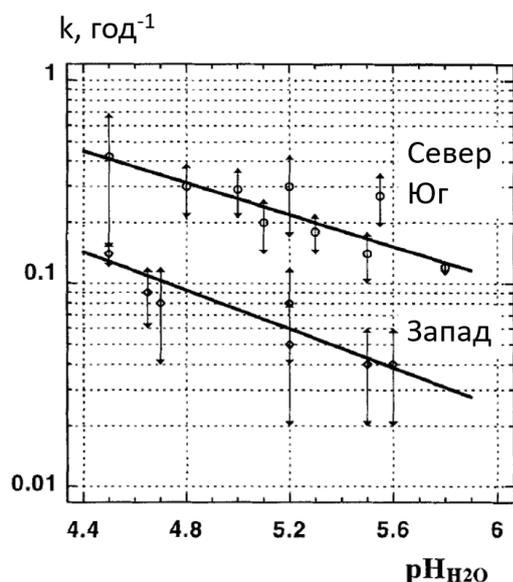


Рис. 19. Корреляция констант растворимости топливных частиц с кислотностью почвы [128].

$$\log k_{\text{север и юг}} = (1,5 \pm 0,4) - (0,42 \pm 0,07) \cdot \text{pH}, \quad (6)$$

$$\log k_{\text{запад}} = (1,4 \pm 0,3) - (0,51 \pm 0,06) \cdot \text{pH}. \quad (7)$$

Период полурасстворения разных видов урановых топливных «горячих» частиц составляет 1-14 лет для частиц UO_{2+x} и 7-70 лет для частиц UO_2 [34,69]. Растворимость довольно сильно зависит от pH: при отклонении от нейтрального значения pH (5–7) до 4 и 9 растворимость увеличивается в три раза; в кислой среде (pH 3) растворимость частиц диоксида увеличивается на порядок – до 20% частиц за 342 дня. В случае окисленных частиц топлива до 80% частиц растворяются в кислой среде (pH 3) за 342 дня.

Кинетика растворения оксидов урана и «горячих» частиц в имитаторах жидкостей организма человека и реальных биологических жидкостях

Работа Карснера и соавторов [129] посвящена исследованию скорости растворения диоксида урана в имитаторе желудочной жидкости (0,2 % HCl) и в желудочной жидкости человека. Скорость растворения диоксида урана в 0,2 % соляной кислоте на треть больше, чем в желудочной жидкости, и на эту скорость очень сильно влияют различные продукты питания и пищевые добавки, например, добавление больших объёмов молока снижает растворимость диоксида урана в исследуемых средах.

В работе Герстмана и соавторов [130] изучалась растворимость «горячих» частиц на основе диоксида урана (собранных в Косово) в биологических жидкостях (лёгочной и кишечной) и их дозовый эффект в организме. И в лёгочной, и в желудочной жидкости наблюдается разделение на быстро и медленно растворимую фракции. Доля быстрорастворимой фракции

(скорость растворения $6,69 \text{ дней}^{-1}$) составила $0,366$. Скорость растворения медленно растворимой фракции составила $0,0001 \text{ дней}^{-1}$. Удельная доза, получаемая при попадании внутрь организма, составила $3,7 \cdot 10^{-6}$ (Зв/Бк). Около 2% обеднённого урана сорбируется на стенках желудка и кишечника.

Более подробно кинетика растворения диоксида урана в лёгочной жидкости изучена в исследовании Стоквэла и соавторов [131], где наряду с анализом экспериментальных данных также рассматриваются несколько методов моделирования процесса растворения. Здесь исследователи так же выделили в оксиде фазы с разной скоростью растворения (уравнение 8).

$$y_u = f_r \cdot e^{-\lambda_r t} + f_s \cdot e^{-\lambda_s t}, \quad (8),$$

где y_u – доля нерастворённого осадка, экспериментальные значения параметров растворения $f_r = 0,19$, $f_s = 0,81$, λ_r и λ_s – константы скорости растворения соответственно быстро и медленно растворяющихся компонентов осадка.

В работе [132] описана кинетика процесса растворения диоксида урана в физиологическом растворе, имитаторах желудочной ($0,1 \text{ M HCl}$) и лёгочной жидкостей, а также в дистиллированной воде (рис. 20).

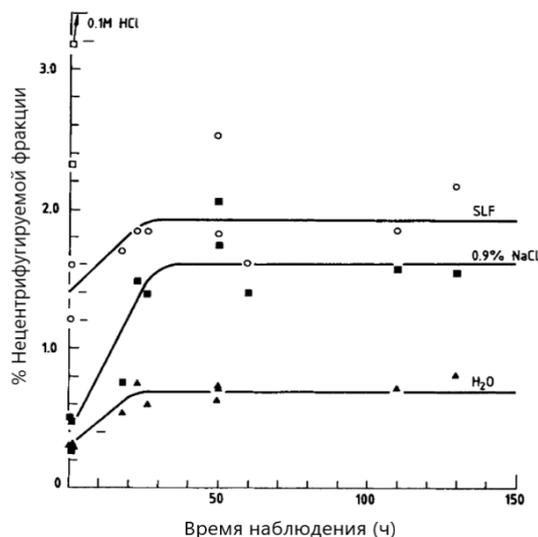


Рис. 20. Кинетические кривые растворения диоксида урана в имитаторах различных биологических жидкостей (SLF – искусственная лёгочная жидкость) [132].

Растворимость и скорость растворения диоксида урана уменьшается в ряду лёгочная жидкость – физиологический раствор – дистиллированная вода. Все зависимости при этом имеют схожий вид – возрастание по экспоненте ($F = f \cdot \exp(-kt)$, где f – доля урана в труднорастворимой форме, k – константа скорости реакции растворения) с выходом на плато. Перед каждым плато наблюдались локальные максимумы концентрации урана.

Гаргер и соавторы [33] проводили определение растворимости аэрозольных черномыльских «горячих» частиц в имитаторах легочной жидкости. Методом автордиографии определили размер частиц до и после экспозиции в имитаторах легочной жидкости при комнатной температуре. Растворимость частиц контролировали с помощью измерений содержания ^{137}Cs , ^{90}Sr и $^{239+240}\text{Pu}$ в растворе.

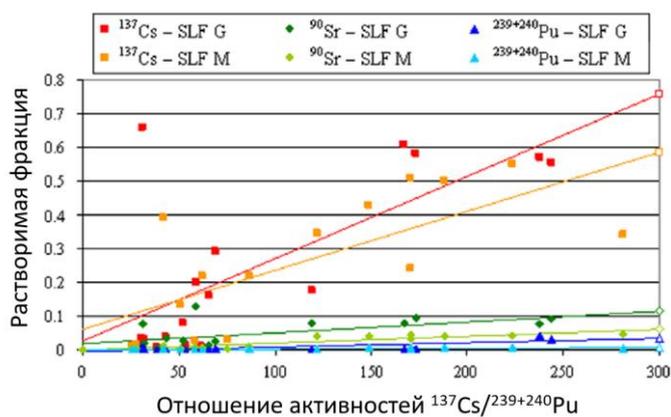


Рис. 21. Растворимая фракция ^{137}Cs , ^{90}Sr и $^{239+240}\text{Pu}$ в растворе Гэмбла (SLF G) и в модифицированном имитаторе легочной жидкости (SLF M).

Авторы отметили отсутствие существенных различий в результатах эксперимента для двух разных имитаторов легочных жидкостей (рис. 21). Была установлена скорость растворения и доля быстро растворимой и медленной растворимой фракций (таблица 4).

Таблица 4. Параметры двухкомпонентной модели выхода $^{239+240}\text{Pu}$ при растворении «горячих» частиц в симуляторах легочной жидкости (SLF) [33].

Номер образца	Тип SLF Гэмбл/Модифицированная	Доля быстро растворимой фракции, %	Время растворения фракции, дни	
			Быстро растворимая	Медленно растворимая
4	Г	0,415±0,052	8,1±3,2	>10000
5	Г	0,300±0,016	8,0±1,4	>10000
6	Г	0,635±0,034	5,1±1,3	>10000
11	Г	4,09±0,22	0,384±0,034	6000±3200
12	Г	3,00±0,20	1,03±0,30	>10000
15	М	0,702±0,059	5,6±1,6	>10000
16	М	0,94±0,12	6,6±1,2	>10000

В работе [133] исследовали зависимость растворимости в имитаторе легочной жидкости оксидов урана от массовой медианы аэродинамического диаметра (MMAD) частиц (рис. 22). Прямой связи между растворимостью и размером частиц оксидов урана в работе обнаружено не было, и был сделан вывод о большем влиянии температурных условий, чем размера частиц на их поведение в растворе.

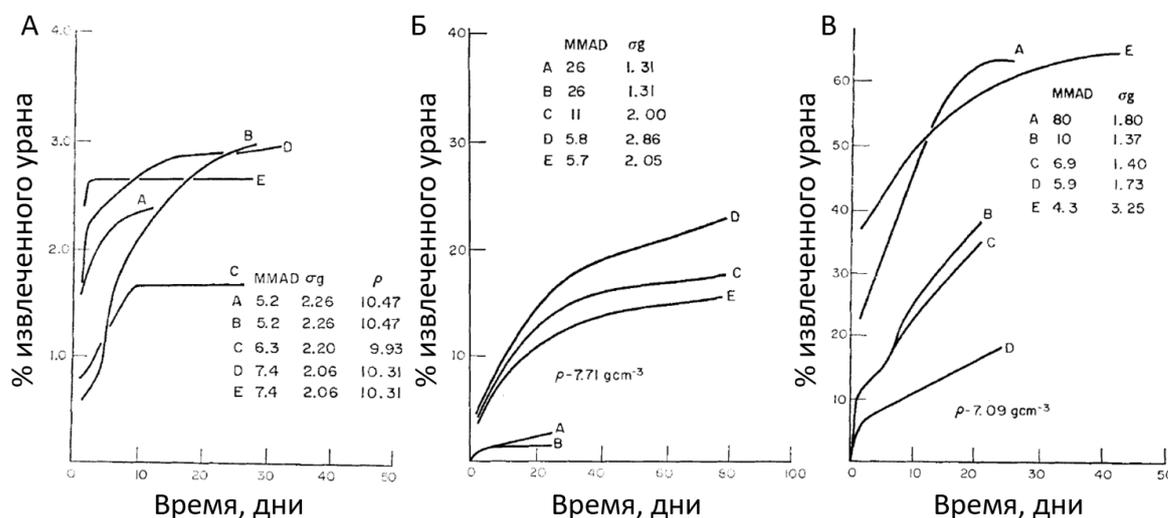


Рис. 22. Кинетика растворения UO_2 (А), U_3O_8 (Б) и UO_3 (В) [133].

В результате анализа литературных данных по поведению оксидов урана в различных средах можно сделать следующие обобщения. С увеличением степени окисления урана был отмечен рост растворимости оксидных частиц, при этом корреляции аэродинамического диаметра частиц и скорости растворения обнаружено не было. Триоксид урана был отнесен к веществам, имеющим среднюю растворимость, а U_3O_8 и UO_2 – к практически нерастворимым. Различий во влиянии состава имитаторов легочных жидкостей на растворение урановых микрочастиц обнаружено не было. Растворимость и скорость растворения диоксида урана уменьшается в ряду желудочная жидкость – лёгочная жидкость – физиологический раствор – дистиллированная вода. При растворении микрочастиц оксидов урана наблюдается разделение на быстро и медленно растворимую фракции.

1.3. Методы поиска «горячих» частиц и анализа форм урана в «горячих» частицах

Поиск и анализ «горячих» частиц в природных пробах проводят с использованием неразрушающих радиографических и радиометрических методов, таких как альфа-трековая и цифровая радиография, гамма-спектрометрия [27–29,33–35,38,39,60,61]. Также проводятся более тонкие исследования отдельных «горячих» частиц такими методами как РЭМ с РСМА,

спектроскопия рентгеновского поглощения, спектроскопия комбинационного рассеяния, масс-спектрометрия вторичных ионов.

1.3.1. Поиск «горячих» частиц в полевых условиях

Для отбора «горячих» частиц определяют участок почвы или донных осадков, в области которого наблюдается повышенная мощность экспозиционной дозы, по сравнению с фоном. На обнаруженных участках измеряют плотность потока альфа-частиц для того, чтобы определить наличие альфа-излучающих радионуклидов в почве, так как «горячие» частицы часто содержат в себе альфа-излучатели (топливные частицы) [28]. Индикатором возможного наличия «горячих» частиц в почве является присутствие ^{241}Am , который может быть обнаружен с помощью гамма-спектрометрии [134]. При отборе проб с целью поиска частиц в зоне отчуждения Чернобыльской АЭС достаточно провести отбор почвы в Рыжем лесу, возле объекта «Укрытие» («Арка») или донных осадков пруда-охладителя, не руководствуясь значением мощности дозы, поскольку число «горячих» частиц в этой зоне довольно велико [23, 109]. Часто для отбора проб используют метод «конверта», который заключается в разделении участка на квадраты и отборе почвы или донных осадков в пяти точках: в центре квадрата и его углах для того, чтобы полностью проанализировать данный участок. Для более детального рассмотрения вертикальной миграции радионуклидов и «горячих» частиц проводят извлечение керна в данных точках, после чего послойно его разделяют [135]. Для более точной локализации «горячей» частицы применяют полевой дозиметр-коллиматор [28].

1.3.2. Цифровая радиография для поиска и оценки активности «горячих» частиц

Надежным методом обнаружения «горячих» частиц (рис. 23) и визуализации пространственного распределения активности в пробах окружающей среды является автордиография, включающая альфа-трековую радиографию, фотоэмульсионную и цифровую радиографию с использованием гибких запаасающих пластин типа Imaging Plate [136–141]. Наиболее простым и широко используемым методом для поиска «горячих» частиц является метод цифровой радиографии с использованием многоцветных гибких запаасающих пластин, Imaging Plate (далее IP) [142–144]. Этот метод, основанный на фотостимулированной активации слоя кристаллов люминофора $\text{Ba}(\text{BrF})(\text{Eu}^{2+})$, позволяет отличить локальное скопление радионуклидов от других форм радионуклидов, распределенных равномерно [3].

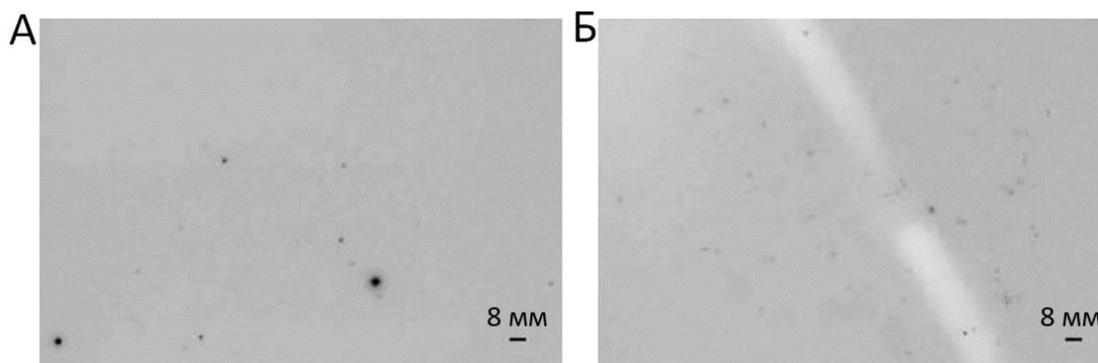


Рис. 23. Цифровая автордиография образцов почвы Семипалатинского полигона; Образец грунта Ground Zero (А) и осадок Телькем-2 (Б). Время экспозиции составило 4 дня [145].

Детектор Imaging Plate представляет собой трехслойные пластины, состоящие из подложки, чувствительного и защитного слоя. Чувствительный слой содержит люминофор $\text{BaF}(\text{Br},\text{I})$, допированный Eu^{2+} . Регистрация сигнала происходит за счет выбивания электрона из оболочки Eu^{2+} сопровождающегося переходом в Eu^{3+} . Выбитый электрон переходит в зону проводимости кристалла-люминофора и захватывается вакансиями кристаллической решетки (центры окрашивания или F-центры). При фотостимулированном распаде метастабильного состояния электрон переходит на оболочку европия (Eu^{3+} в Eu^{2+}). Этот процесс сопровождается испусканием фотонов с длиной волны 390 нм, которые попадают на ФЭУ. Для фотостимуляции используют He-Ne лазер [146–149].

Система цифровой радиографии (рис. 24) состоит из анализируемого образца, детектора изображения (гибкая запаасающая пластина) и считывающего устройства (лазерный сканер), которое преобразует изображение в цифровой формат.

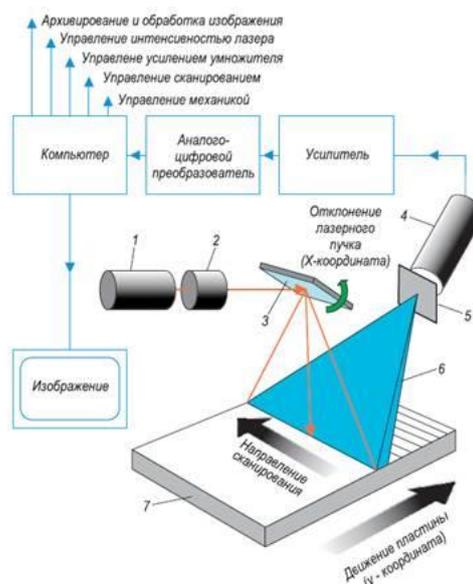


Рис. 24. Схема процесса сканирования запасующей пластины и получения цифрового изображения: 1 – лазер, 2 – оптика формирования пучка, 3 – зеркало, 4 – фотоумножитель, 5 – фильтр, 6 – оптика сбора света люминесценции, 7 – запасующая пластина [147].

Цифровая радиография детектирует совместно альфа-, бета-, гамма- и космическое излучение. Существуют методы дискриминации альфа-излучения от бета-, гамма-, рентгеновского и космического по характеру интенсивности накопленного сигнала в трехмерной диаграмме [150]. Это трудоемкий метод, имеющий неоднозначную интерпретацию.

Цифровая радиография с IP является не только наглядным методом поиска «горячих» частиц, но и дает количественную информацию об активности пробы. Для перехода от качественной визуализации распределения активности к количественному/полуколичественному анализу радиографических данных изучают зависимость реакции запасующей пластины от различных параметров. Отклик IP на сигнал одиночной альфа-частицы в работе Цейсслер и соавторов 2001 года в четыре раза превышал отклик одиночной бета-частицы [150]. Зависимость отклика запасующей пластины от активности стандартного источника (рис. 25) была показана в работе [151], а зависимость сигнала от дозы, поглощенной пластиной, как аналога дозы, поглощенной кожей на глубине 0,07 мм, была проанализирована Гонсалесом и соавторами [152].

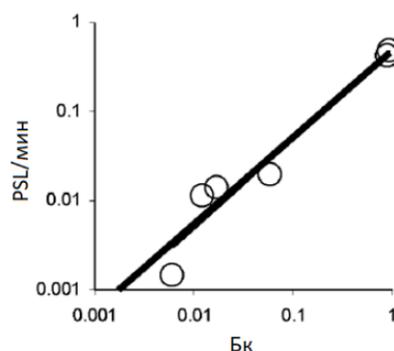


Рис. 25. Калибровка запасающей пластины по активности стандартного источника ^{137}Cs [151].

Установлено, что при одних и тех же значениях доз отклик на бета-частицы от ^{147}Pm (средняя энергия 224,1 кэВ) был на 68% и 35% выше, чем на бета-частицы ^{90}Sr (средняя энергия β -распада 546,0 кэВ) и ^{85}Kr (энергия 687,1 кэВ), соответственно. Это объясняется различной эффективностью регистрации излучений этих радионуклидов. Влияние температуры экспозиции образца показало хорошее согласие с уравнением Аррениуса в диапазоне температур 0–40 °С [153,154]. С течением времени количество систем ловушка-электрон уменьшается в результате тепловых процессов в кристалле люминофора. Электрон может получить тепловую энергию, достаточную для разрушения связи с F-центром, поэтому эффективность затухания возрастает с возрастанием температуры. В статье [147] показали, что при изменении температуры от 20 до 25 °С сигнал изменяется до 7%.

В исследованиях Чен и Икехара было доказано, что время нахождения пластины в темноте после экспозиции образца влияет на отклик запасающей пластины [155,156]. Было обнаружено затухание сигнала со временем. Затухание замедлялось после 100 минут выдерживания. К 250 минутам выдерживания в темноте осталось только 63% исходного сигнала [156]. Для альфа-излучения затухание было выше, чем для бета-излучения, а охлаждение до 5 °С уменьшало затухание [155].

Вклад фонового излучения (рис. 26) в полезный радиографический сигнал изучался Цейссером и Линдстремом [150]. Показано, что интенсивность фонового излучения (PSL/мм²) нелинейно зависит от времени (9).

$$\frac{PSL}{mm^2} = 0,0294 + 0,0642t^{0,6063}, \quad (9)$$

где PSL/mm² – это запасенная люминесценция в единице площади изображения, t – время экспозиции.

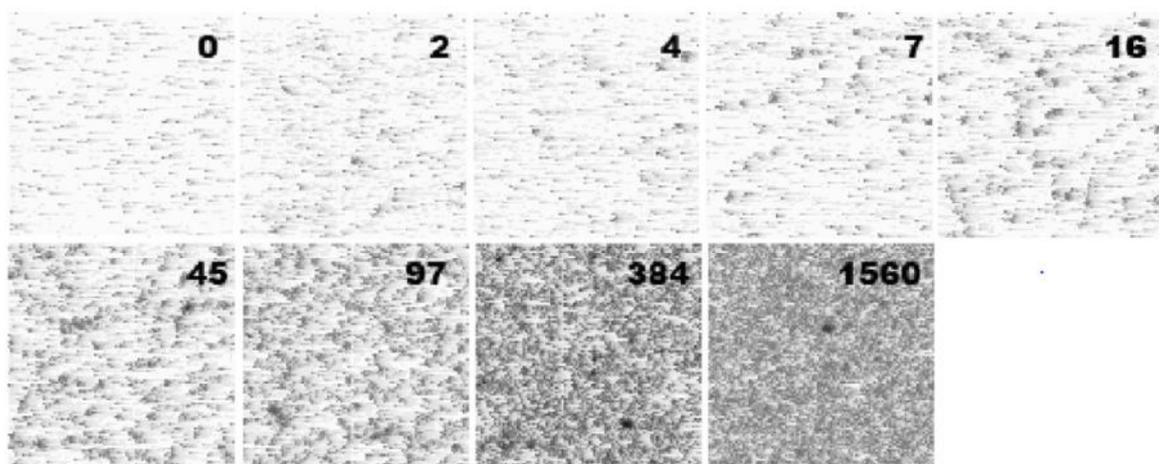


Рис. 26. Фоновое загрязнение запаасающей пластины при 0-1560 часов выдерживания [150]

В том же исследовании был сделан вывод, что, чем выше энергия излучения, тем более высокий диапазон PSL (photostimulated luminescence, фотостимулированная люминесценция) был зарегистрирован [150]. Рассеяние излучения при регистрации и сканировании изображения изучали Гонсалес с соавторами и Швейцер [149,152]. Предел обнаружения был изучен Коуллом и соавторами [138] – концентрация природного урана или тория в пробе окружающей среды должна превышать 5-10 ppm. Пространственное разрешение составляет 1 мм.

Используя метод цифровой радиографии, возможно установить распределение активности внутри «горячей» частицы (рис. 27).

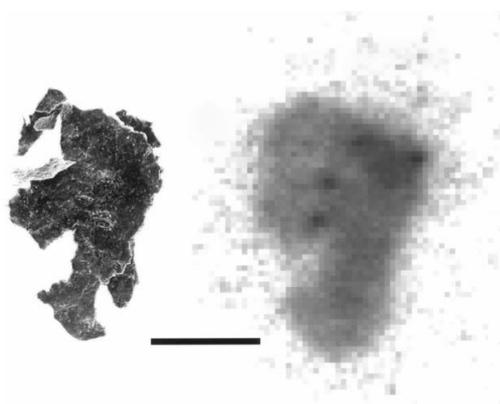


Рис. 27. РЭМ-изображение и цифровая радиография остеклованной «горячей» частицы (Роки Флэтс) [142].

Информацию о плотности загрязнения почвы «горячими» частицами можно косвенно определить различными методами, в том числе гамма-спектрометрией – с делением активности частиц на активность образца, последовательным выщелачиванием – процентом остаточной фракции и радиографией [29,157–159]. В работах [157,158] методом цифровой радиографии с использованием запаасающих пластин Imaging Plate определяли вклад цезиевых частиц (авария на АЭС Фукусима) в активность различных фракций почвы на загрязненной территории.

1.3.3. Альфа-трековая радиография для поиска и анализа ГЧ.

Метод альфа-трековой радиографии – один из удобных неразрушающих методов анализа альфа-излучающих объектов. Он основан на том, что альфа-частицы при перемещении в среде диэлектрика оставляют в нем долгоживущий след повреждения. Его можно увидеть при помощи просвечивающей электронной микроскопии, если трек достаточно широк, или при помощи оптического микроскопа после травления детектора в определенных условиях. В случае поликарбонатного детектора альфа-частица разрушает полимер, вследствие чего образуются свободные радикалы. Появляется скрытый трек диаметром около нескольких нм.

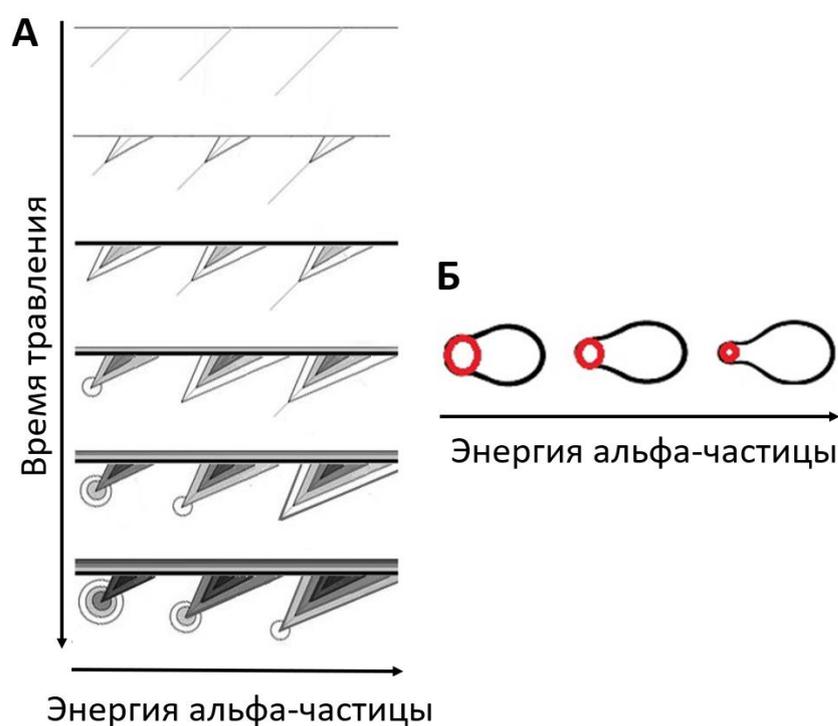


Рис. 28. (А) Этапы травления треков альфа-частиц с разной энергией, вид в разрезе.

(Б) Зависимость формы ямки травления от энергии.

Для проведения альфа-трековой радиографии проводят экспонирование образца путем наложения детектора на анализируемый объект: стандартный образец или природный объект. Метод не предусматривает специальной подготовки пробы [160].

После образования скрытых альфа-треков детектор подвергается травлению. Параллельно происходят два процесса травления: общее стравливание поверхности детектора и травление скрытого трека. На рисунке 28 А представлены этапы травления скрытого трека. Сначала происходит коническое стравливание вдоль скрытого трека. После протравливания до конца происходит образование шарообразных уширений на конце ямок травления. Треки альфа-частиц с разной энергией будут иметь разную форму (рис. 28 Б). Обладающая большей энергией частица оставляет более длинный след в детекторе, а количество переданной энергии в

конкретной точке детектора зависит от глубины проникновения альфа-частицы в детектор (рис. 29). Форма ямок травления зависит от угла падения альфа-частиц на детектор.

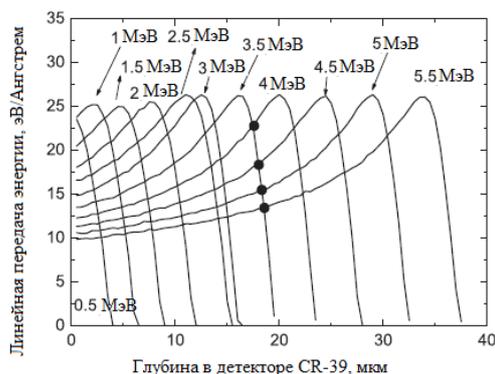


Рис. 29. Зависимость линейной передачи энергии от глубины детектора CR-39 для частиц с разной энергией [161].

Твердотельные трековые детекторы (ТТД) абсолютно нечувствительны к бета-, и гамма-излучению. Они позволяют проводить длительные измерения, отсутствует необходимость использования электроники во время экспонирования образцов. Эти детекторы относятся к типу устройств пассивного накопления [162]. При помощи α -трекового детектора возможно обнаружить альфа-излучающие радионуклиды с любой энергией альфа-частиц в природных образцах и детектировать «горячие» частицы в пробе [163].

Альфа-трековый анализ может применяться и для оценки энергии альфа-излучения для возможного обнаружения определенных альфа-излучающих радионуклидов в реальных образцах. Преимущественно, метод альфа-трековой радиографии применяют для количественного определения радона в воздухе по подсчету числа альфа-треков на детекторе [164], однако есть и другие области применения. Так, например, в работе [160] (рис. 30) использовали этот анализ для определения состава и локализации радиоактивных частиц в ткани легких человека.

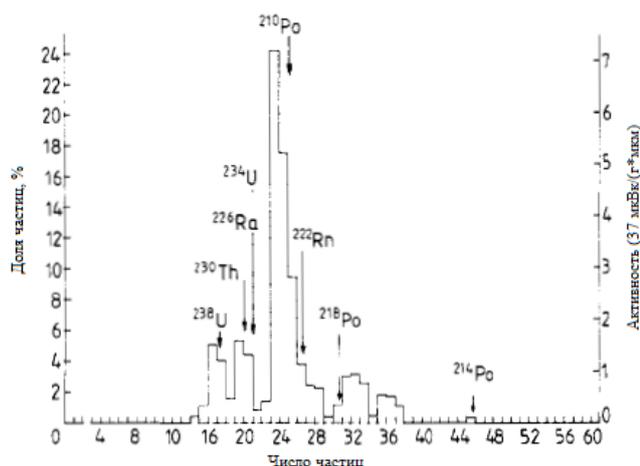


Рис. 30. Содержание альфа-активных ядер вокруг трахеи в легких курильщика. Средняя активность составляет 2,2 мБк. [160]

В ряде работ проводили альфа-спектрометрию с использованием альфа-трекового анализа [161,165]. Для проведения анализа измеряли от 300 треков для стандартного образца. Измеряли длину [161] или диаметр уширения на конце ямки травления трека [165]. По расположению максимума функции Гаусса (рис. 31) определяли энергию частицы.

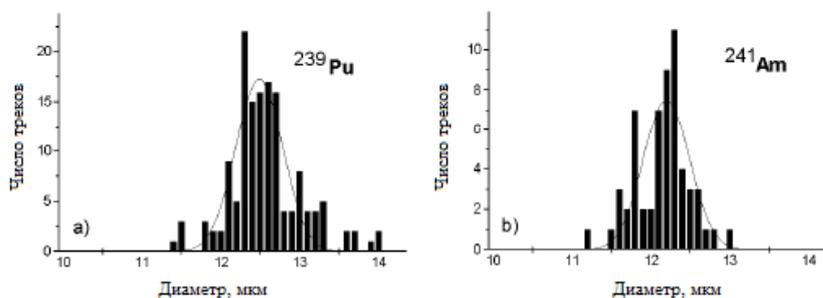


Рис. 31. Распределение диаметров ямок травления в стандартных образцах ^{239}Pu и ^{241}Am с использованием диаметра уширения на конце ямки травления альфа-трека [165].

1.3.4. Растровая электронная микроскопия с рентгеноспектральным микроанализом для установления морфологии и элементного состава ГЧ

Кроме методов, непосредственно связанных с радиоактивностью, для неразрушающего анализа реальных объектов, предположительно содержащих радиоактивные частицы, применяется растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ (РЭМ–РСМА). При помощи этого анализа определяют качественный и полуколичественный элементный состав природного объекта, а также, получают изображения с подробным представлением о форме, размере и характере поверхности частиц [6,19,34].

Методом растровой электронной микроскопии устанавливали диапазон размеров чернобыльских топливных частиц: от субмикронного размера до сотен микрон в диаметре, частицы имеют сфероидальную или неправильную форму (рис. 32) [6].

Методом рентгеноспектрального микроанализа в работе [19] было установлено, что «горячие» чернобыльские топливные частицы, в основном, состоят из урана и имеют включения продуктов деления (молибден, рутений, технеций) или конструкционных материалов реактора (железо, хром, никель, цирконий, медь, цинк, кремний, алюминий). 97% топливных частиц содержит в составе, преимущественно, уран и кислород, 3% частиц являются рутениевыми [19]. В работе [34] изучали группу частиц, состоящих из уран-циркониевой матрицы, которые были выброшены в результате разрушения защитных оболочек реактора

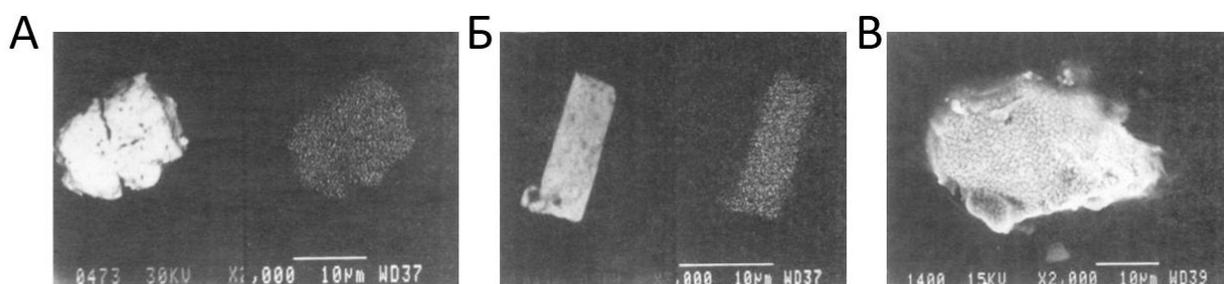


Рис. 32. А) РЭМ-изображение «горячей» частицы, отобранной в 30 км зоне вокруг ЧАЭС в 1987 году, полученное в режиме обратного рассеяния электронов. Б) изображение, полученное с использованием метода визуализации рентгеновской флуоресценции той же частицы. В) РЭМ-изображение агрегированной «горячей» частицы, отобранной в 30 км зоне вокруг ЧАЭС в 1987 году, полученное в режиме обратно-рассеянных электронов [6].

В работах [71,166,167] метод РЭМ с РСМА применялся не только для поиска «горячих» частиц и установления их элементного состава, но и для неразрушающего выделения «горячих» частиц из природных образцов с использованием микроманипулятора, встроенного в микроскоп.

1.3.5. Гамма-спектрометрия «горячих» частиц

Помимо визуализирующих методов, для более точных количественных анализов содержания радионуклидов в пробе широко используется гамма-спектрометрический анализ. Гамма-спектрометрия является одним из самых распространенных неразрушающих методов количественного анализа гамма-излучателей, в том числе, в «горячих» частицах (рис. 33) [19,34,135,168–170]. Используя гамма-спектрометрический анализ проб почвы, отобранных на различной глубине, определяют вертикальную миграцию радионуклидов [135] и проводят поиск и выделение «горячих» частиц из природных сыпучих образцов методом квартования [168].

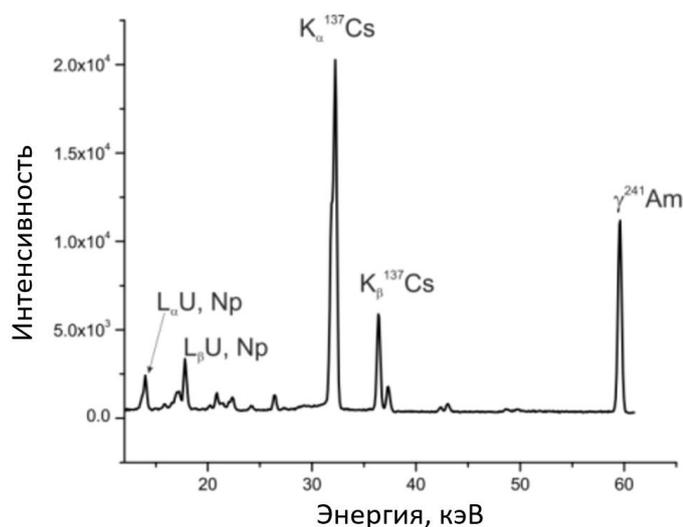


Рис. 33. Фрагмент гамма-спектра чернобыльских выпадений в верхнем слое почвы [135].

Гамма-спектрометрия используется для анализа «горячих» частиц с целью определения содержания различных радионуклидов и соотношения их активностей: $^{243}\text{Am}/^{243}\text{Cm}$, $^{137}\text{Cs}/^{241}\text{Am}$, $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ (активность ^{90}Sr определяли с использованием метода жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии), $^{239+240}\text{Pu}/^{241}\text{Am}$ [168,169,171]. В более ранних работах наиболее популярным методом было измерение отношения активностей $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ для оценки выгорания топлива – материала «горячих» частиц [172]. Этот способ имел высокую погрешность измерений и в настоящее время не может быть использован для анализа «горячих» частиц Чернобыля из-за малого периода полураспада ^{134}Cs [173]. Еще один набор радионуклидов, соотношение активностей которых можно измерить гамма-спектрометрически и использовать для определения выгорания топлива, следующий: $^{155}\text{Eu}/^{144}\text{Ce}$ и $^{154}\text{Eu}/^{144}\text{Ce}$ [173,174]. $^{154}\text{Eu}/^{155}\text{Eu}$ и $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ в некоторых исследованиях также измерялись с помощью гамма-спектрометра и использовались для оценки выгорания [169].

В настоящее время возможен анализ соотношения активностей $^{241}\text{Am}/^{137}\text{Cs}$, как параметра для территорий искусственного радионуклидного загрязнения [175–178]. Используя соотношение активностей $^{241}\text{Am}/^{137}\text{Cs}$, становится возможным сравнить различные радиоактивно загрязнённые пробы окружающей среды между собой и предположить наличие в пробах «горячих» частиц. По мере выгорания топлива для топливных частиц соотношение радионуклидов изменяется. Помимо выгорания, возможно установить возраст неизвестной «горячей» частицы по наличию и активности ^{241}Am , который накапливается при распаде ^{241}Pu , являющегося одним из продуктов нейтронной активации урана (рис. 34).

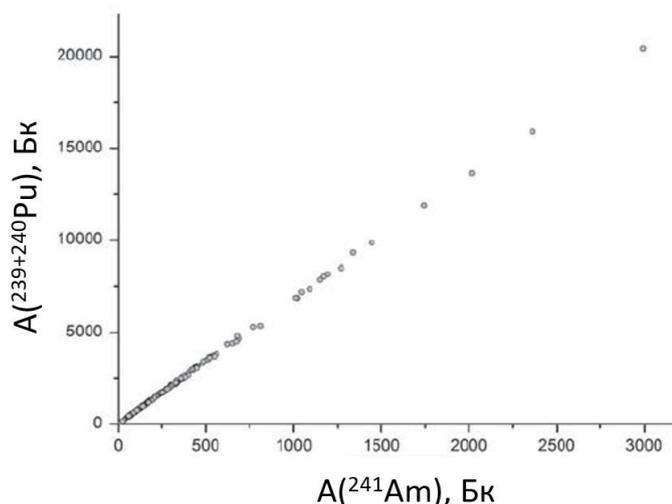


Рис. 34. Соотношение активностей $^{239+240}\text{Pu}$ – ^{241}Am для разных «горячих» частиц в пробах семипалатинских почв. [168]

1.3.6. Масс-спектрометрия вторичных ионов для анализа изотопного состава ГЧ

В настоящее время наиболее точным и наиболее используемым методом определения выгорания топлива является определение соотношения изотопов урана с помощью масс-спектрометрии: ИСП-МС [179] требует специальной пробоподготовки, а МСВИ (масс-спектрометрия вторичных ионов) [1,180–184] является условно неразрушающим методом. Значение выгорания топлива определяется по расчётному приближенному уравнению (11).

$$154B^{-1,346} - 4180\delta B^{-0,817} = (\beta - \delta)/\alpha, \quad (11),$$

где B – значение выгорания; δ – природное соотношение $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$; α – соотношение $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ в образце; β – соотношение $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ в образце [185].

Соотношение изотопов плутония можно определить с той же целью, используя вторичную нейтральную лазерно-резонансную масс-спектрометрию (SNMS – secondary-neutral mass-spectrometry), с ее помощью возможно отделять при анализе изотопы плутония или америция от молекулярных ионов изотопов урана (рис. 35), ^{238}Pu от ^{238}U , ^{241}Pu от ^{241}Am и другие изотопы.

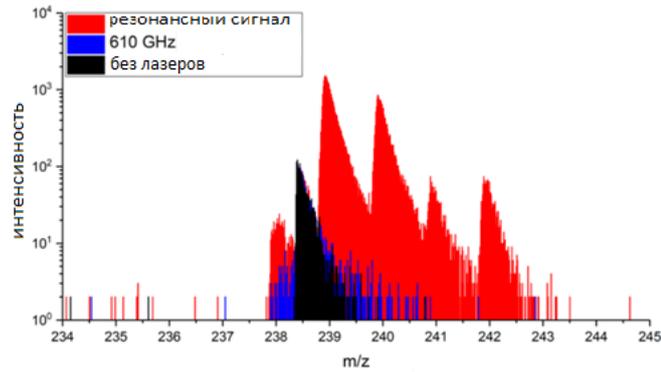


Рис. 35. Результат лазерно-резонансной масс-спектрометрии вторичных ионов для определения содержания изотопов плутония в черновильской «горячей» частице [166].

МСВИ и SNMS также могут использоваться для изотопного картирования «горячих» частиц (рис. 36) [71,186].

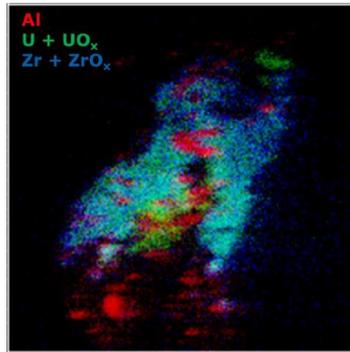


Рис. 36. Картирование черновильской «горячей» частицы методом масс-спектрометрии вторичных ионов [166]

Масс-спектрометрию полезно комбинировать с другими методами для комплексного анализа «горячей» частицы, такими как спектроскопия комбинационного рассеяния или спектроскопия рентгеновского поглощения с использованием синхротронного излучения для всестороннего исследования свойств микрочастицы: изотопного отношения урана и его степеней окисления.

1.3.7. Исследования форм урана в «горячих» частицах синхротронными методами

Анализ «горячих» частиц с использованием методов на базе синхротронного излучения возможен только на установках с высокой светимостью для создания достаточного сигнала от исследуемого объекта микронного образца. Помимо этого, необходима возможность создания пучка синхротронного излучения, имеющего размер, соизмеримый с размером исследуемой микрочастицы для устранения влияния фоновых сигналов. Микрометровое пространственное разрешение обеспечивается малым диаметром рентгеновского пучка (от 1 до 10 мкм). Для

достижения малого размера пучка используют оптическую фокусировку [187–189] или отсечение необходимого размера пучка.

В работе [190] с использованием XANES спектроскопии на L_3 крае урана определили наличие урана в «горячих» частицах, выброшенных в окружающую среду в результате аварии на АЭС Фукусима.

В исследованиях Салбу и соавторов [31,32] комплексы синхротронных методов использовались для определения окислительного состояния урана во внутренней части и на поверхности «горячих» частиц. Частицы уранового топлива, образовавшиеся в результате аварии на Чернобыльской АЭС во время пожара (т.е. северный след), имели следующий состав: UO_2 (степень окисления $4 \pm 0,5$), окруженный слоем U_2O_5 / U_3O_8 (степень окисления $5,0 \pm 0,5$) [32].

В работах [31,136], исследовали степень окисления урана в чернобыльских топливных «горячих» частицах. Информацию о составе, кристаллической структуре и степени окисления элементов в частицах микронного размера получали из спектроскопии рентгеновского поглощения, рентгенофлуоресцентного анализа, и рентгеновской дифракции. При проведении экспериментов, частицы урана, установленные на иглах или на капиллярах, подвергались воздействию сфокусированного рентгеновского пучка. Используя μ -XANES-спектроскопию, получали информацию о степени окисления урана в «горячих» частицах (рис. 37).

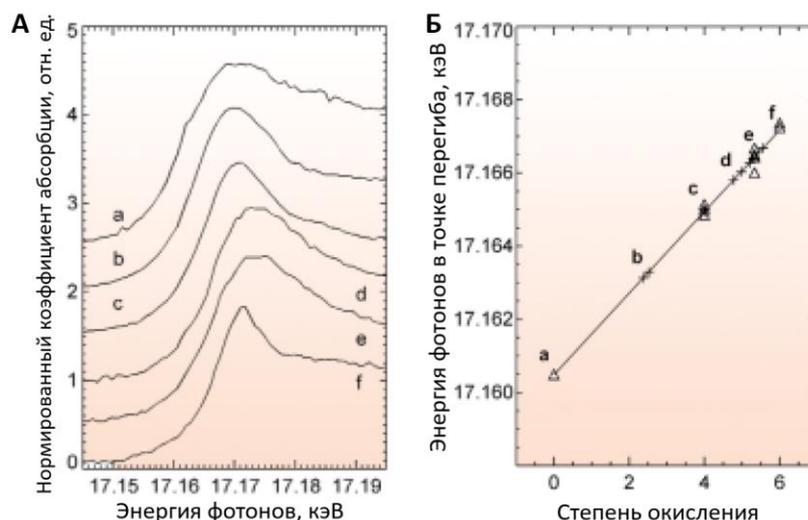


Рис. 37. (А) XANES спектры стандартных образцов соединений урана в разных степенях окисления на L_3 крае урана: а – металлический уран, с – UO_2 , е – U_3O_8 , f – UO_2Ac_2 ; и чернобыльских урановых «горячих» частиц: b – частица западного следа, d – частица северного следа. (Б) Значения энергии в точке перегиба в зависимости от степени окисления урана в анализируемых образцах. Частицы западного следа имеют степень окисления урана $+2,5 \pm 0,5$. Для частиц, отобранных к северу от реактора, степень окисления составляла $+5 \pm 0,5$. [32]

С помощью 2D-визуализации с использованием μ -XANES спектроскопии и μ -XRD в работе [32] было определено пространственное распределение урана в различных степенях окисления в отдельных «горячих» частицах (рис. 38).



Рис. 38. μ -XANES визуализация топливной частицы, отобранной к северу от ЧАЭС [32].

В исследованиях Батук и соавторов [191] методы XANES- и EXAFS-спектроскопии использовались для установления формы урана в «горячих» частицах и оценки степени упорядоченности атомов в кристалле чернобыльской «горячей» частицы.

С использованием XANES-спектроскопии было продемонстрировано, что половина исследованных частиц обедненного урана в Косово были более окислены по сравнению со стехиометричным диоксидом урана. Около 50% частиц были охарактеризованы как UO_2 , остальные частицы присутствовали как U_3O_8 или смесь окисленных форм (около $2/3 UO_2$, $1/3 U_3O_8$) [136].

1.4. Заключение из обзора литературы

В результате анализа литературных данных по поведению микрочастиц оксидов урана и уран-оксидных «горячих» частиц в различных средах можно сделать следующие обобщения. С увеличением степени окисления урана отмечается рост растворимости оксидных частиц. Триоксид урана отнесен к веществам, имеющим среднюю растворимость, а U_3O_8 и UO_2 – к практически нерастворимым. Растворимость и скорость растворения диоксида урана уменьшается в ряду желудочная жидкость – лёгочная жидкость – физиологический раствор – дистиллированная вода. При растворении микрочастиц оксидов урана наблюдается разделение на быстро и медленно растворимую фракции. Для чернобыльских «горячих» частиц сделаны выводы о большей растворимости частиц в северном следе аварии по сравнению с западным. При этом, фазовые трансформации оксидов урана в имитаторах жидкостей организма или окружающей среды изучены в достаточной мере только для диоксида урана. Вопрос изменений твердой фазы смешанных оксидов урана при нахождении в жидкостях организма человека или окружающей среде остается нерассмотренным.

Синтез и свойства оксидов урана широко исследуются на протяжении многих десятилетий, при этом нерешенными остаются вопросы формирования устойчивых нестехиометричных структур некоторых смешанных оксидов, таких как U_4O_{9-y} и U_3O_{7-z} .

Исследования в области определения степени окисления урана в «горячих» частицах проводятся на протяжении более чем 20 лет различными, в том числе синхротронными, методами, при этом ввиду малого размера частиц интерпретация результатов этих исследований, зачастую, приводила к химически неподтвержденным выводам. За последнее время развитие систем детектирования сигнала и рентгеновской оптики на базе синхротронного излучения позволяет проводить более достоверные измерения с лучшим энергетическим и пространственным разрешением.

Определение выгорания топлива – материала чернобыльских топливных «горячих» частиц проводилось с первого года после аварии. На начальных этапах для этой цели использовались данные гамма-спектрометрии, и расчет выгорания проводился по соотношениям короткоживущих радионуклидов, например, изотопов цезия или церия. Спустя более чем 30 лет после Чернобыльской аварии определение выгорания топлива в отдельных топливных частицах осуществляется по отношениям изотопов урана и плутония методами масс-спектрометрии, что является более прямым методом. В настоящее время неизученным остается вопрос взаимосвязи выгорания топлива – материала чернобыльских «горячих» частиц со степенью окисления урана в них и глубиной их разрушения за время пребывания в окружающей среде.

При анализе проб почв, содержащих «горячие» частицы, исследователи определяли содержание «горячих» частиц с использованием разрушающего метода последовательного выщелачивания или оценивали содержание «горячих» частиц косвенно – методом гамма-спектрометрии или цифровой радиографии, при этом вопрос количественной неразрушающей радиографической прямой оценки запасов «горячих» частиц в образцах не был решен.

Таким образом, открытыми для исследования остаются вопросы взаимосвязи выгорания топлива – материала чернобыльских «горячих» частиц со степенью окисления урана в них и глубиной их разрушения, фазовых трансформации оксидов урана в имитаторах жидкостей организма, а также количественной неразрушающей прямой оценки запасов «горячих» частиц.

2. Экспериментальная часть

2.1. Оборудование

1. Термоаналитический комплекс NETZSCH STA 449 F3 Jupiter.
2. Рентгеновский дифрактометр Panalytical Aeris с излучением $\text{CuK}\alpha$ и PIXel3D детектором и программное обеспечение для обработки дифрактограмм HighScore Plus 3.0.5.
3. Фурье-дифрактометр высокого разрешения на исследовательском нейтронном реакторе ИБР–2, Объединённый Институт Ядерных Исследований (ОИЯИ), Дубна, Россия.
4. Персональный радиационный дозиметр RadEye SPRD, Thermo Scientific.
5. Растровый электронный микроскоп Jeol JSM-6480LV (Япония) с энерго-дисперсионным спектрометром INCA Energy-350 (Oxford Instrument Ltd., Великобритания) и программой обработки спектров Oxford Instruments INCA
6. Масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой PlasmaQuant MS Elite, Analytik Jena.
7. Жидкостной сцинтилляционный спектрометр Tri-Carb® 2810 TR, Perkin Elmer.
8. Радиографическая система Cyclone Storage Phosphor (PerkinElmer) с гибкой запасующей пластиной многократного использования Imaging Plate и программа для обработки радиографических изображений OptiQuant.
9. Твердотельный альфа-трековый детектор PADC Solid state nuclear detector MTrack GMScientific Ltd.
10. Оптический микроскоп Olympus BX-51 (Япония).
11. Растровый электронный микроскоп ESEM (Philips XL30, remX GmbH, Bruchsal, Германия) с ЭДС детектором (SDD-Detector, remX GmbH, Bruchsal, Германия).
12. Микроманипулятор Kleindiek Nanotechnik ММЗА (Reutlingen, Германия).
13. Двухлучевой растровый электронный микроскоп FEI Scios (Thermo Fisher Scientific).
14. Спектрометр комбинационного рассеяния Renishaw inVia Reflex Microscope system with Peltier-cooled CCD.
15. Времяпролетный масс-спектрометр вторичных ионов TOF-SIMS.5, IONTOF с лазером для резонансного возбуждения атомов определенных элементов, IRS, Ганновер, Германия.
16. Масс-спектрометр вторичных ионов CAMECA ims 4f, ЦКП «Синхротрон», Москва, Россия.
17. Станция Структурного материаловедения (СТМ), Курчатовский источник синхротронного излучения, НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия.
18. Станция нейтронной порошковой дифракции ДИСК, Исследовательский нейтронный реактор ИР-8, НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия.
19. Синхротронная станция Rossendorf beamline (ROBL/BM20), Европейский центр синхротронного излучения (European synchrotron radiation facility ESRF), Гренобль, Франция.

Схема эксперимента приведена в приложении П1.

2.2. Синтез серии образцов оксидов урана в различной степени окисления

Исходным реагентом для синтеза набора оксидов UO_{2+x} с различными x был порошок обедненного диоксида урана (DUO), побочного продукта обогащения урана (АО «Машиностроительный завод», Электросталь, Россия), частично окисленный в результате длительного хранения на воздухе. После его характеристики методом рентгеновской дифракции было установлено, что исходный образец не является стехиометричным диоксидом урана – присутствуют сдвиги рефлексов на дифрактограмме. По результатам термогравиметрии было установлено, что исходный образец DUO имеет формулу $UO_{2,05}$. Стехиометричный UO_2 получали восстановительным отжигом $UO_{2,05}$ при 1900 °С.

Схема синтеза оксидов урана представлена на рисунке 39 А. Синтез образцов UO_{2+x} : $UO_{2,10}$; $UO_{2,15}$; $UO_{2,20}$ проводился с использованием термоаналитического комплекса по методике Леиндерса и соавторов [79] в атмосфере синтетического воздуха при температуре 130 °С. Исходный образец выдерживался при данной температуре до достижения увеличения массы, соответствующей целевому оксиду.

Для получения β - U_4O_9 использовали перетертую эквимольную смесь UO_2 и U_3O_8 . Смесь помещали в запаянную кварцевую ампулу, вакуумировали и нагревали до 1050 °С [192]. U_3O_8 был синтезирован путем термического разложения гексагидрата нитрата уранила при 625 °С.

U_3O_7 был получен при нагревании порошка $UO_{2,05}$ до 250 °С со скоростью 5 °С/мин на воздухе, как было описано в работе Леиндерса и соавторов [96]. Образец выдерживали при температуре 250 °С на протяжении 7 часов, после чего охлаждали до комнатной температуры. Было исследовано два пути охлаждения образца. В первом случае оксид охлаждали со скоростью 10 °С/мин, а во втором случае не проводили контроль скорости охлаждения.

Для синтеза α - UO_3 использовали методику, описанную в работе Кордфунке [193]. Методика заключалась в термическом разложении непромытого пероксида уранила при 525 °С. Пероксид уранила синтезировали с использованием раствора нитрата уранила и раствора пероксида водорода при нагревании до 80 °С и постоянном перемешивании.

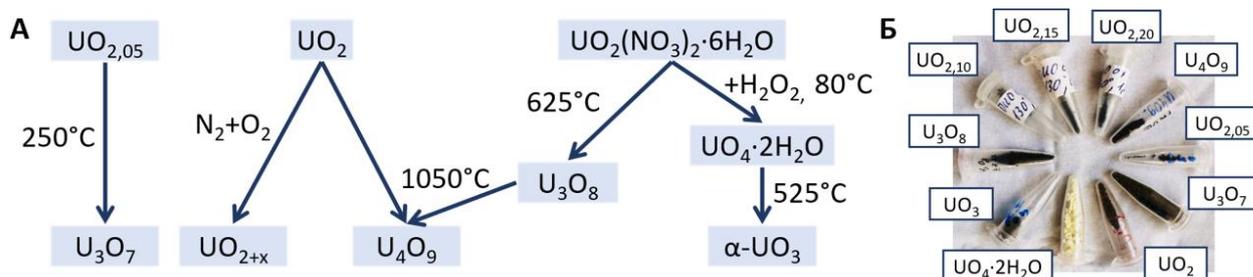


Рис. 39. (А) Схема синтеза оксидов урана. (Б) Фотография синтезированных образцов.

Все полученные оксиды (рис. 39 Б) были охарактеризованы с использованием порошковой рентгеновской дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния, растровой электронной микроскопии и спектроскопии рентгеновского поглощения. Размер частиц оксидов определяли по РЭМ-изображениям с использованием программы ImageJ: был измерен средний диаметр частиц с минимальной выборкой 200 частиц одного оксида и построены гистограммы распределения микрочастиц по размерам.

Кристаллографические параметры образца $\beta-U_4O_9$ были получены с использованием нейтронной дифракции при комнатной температуре с использованием Фурье-дифрактометра высокого разрешения.

2.3. Экспозиция оксидов урана в жидкостях организма человека и в природных водах

Для проведения эксперимента по растворению оксидов урана в имитаторах жидкостей организма и дождевой воды (таблицы 5, 6) были выбраны оксиды $UO_{2,05}$; U_4O_9 ; U_3O_8 ; UO_3 . Образец оксида массой 5 мг помещали в пластиковую пробирку объемом 1,5 мл и добавляли 1 мл жидкости. Эксперимент проводили в статических условиях при $37^{\circ}C$.

Выдерживание оксидов в имитаторе желудочной жидкости проводили на протяжении двух часов. После центрифугирования суспензии раствор удаляли, добавляли имитатор кишечной жидкости и выдерживали еще 4 часа. Время выдерживания в растворе Гэмбла составило 34 дня, в соответствии с представлениями о времени пребывания оксидов урана в легочной жидкости – от 20 до 60 дней [66,194,195]. Время выдерживания оксидов в имитаторе дождевой воды составило 180 дней. Контроль pH проводили на протяжении всего эксперимента.

Таблица 5. Состав имитаторов жидкостей организма человека

Желудочная[196]		Кишечная[196]		Лёгочная (раствор Гэмбла)[197]	
Вещество	Концентрация, г/л	Вещество	Концентрация, г/л	Вещество	Концентрация, г/л
CaCO ₃	0,2	CaCO ₃	0,2	NaCl	6,79
MgCO ₃	0,2	MgCO ₃	0,2	NaN ₂ PO ₄	0,24
KCl	0,7	KCl	0,7	NaHCO ₃	2,27
NaCl	2,8	NaCl	2,8	NH ₄ Cl	0,53
Лактат натрия	0,3	Лактат натрия	0,3	CaCl ₂	0,02
Лимонная кислота	0,4	Лимонная кислота	0,4	Глицин	0,45
Мочевина	0,3	Мочевина	0,3	L-цистеин	0,12
Пепсин	1,0	Пепсин	1,0	Цитрат натрия	0,05
		Глюкоза	0,4		
		Панкреатин	2,0		
pH	2 (HCl)	pH	7 (NaOH)	pH	7,4

Таблица 6. Состав имитатора дождевой воды

Ион	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	pH
Концентрация, мг/л	30-400	150-250	150-250	25-80	5-50	0,1-20	2-20	7,5

После завершения эксперимента образцы центрифугировали, механически удаляли жидкость и высушивали оксидные частицы на воздухе при комнатной температуре. Полученные образцы исследовали с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния без специальной пробоподготовки. Для проведения спектроскопии рентгеновского поглощения приготовили таблетки с помощью добавления целлюлозы и прессования. Масса урана в таблетке была рассчитана при помощи программного обеспечения NEPAESTUS [198].

Кинетический эксперимент проводили в имитаторах жидкостей ЖКТ и легочной жидкости. Концентрацию урана в растворах определяли с использованием масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Процент растворенного урана был рассчитан, исходя из исходной массы урана.

2.4. Градуировка радиографической системы с запасяющими пластинами

Для градуировки радиографической системы с запасяющими пластинами Imaging Plate был использован набор стандартных растворов производства АО «RITVERC». Значения активности стандартных растворов были подтверждены с использованием жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии. Для градуировки Imaging Plate по эффективности использовались следующие стандартные растворы солей радионуклидов ^{241}Am , $^{232}\text{U}+^{233}\text{U}$, ^{99}Tc , $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, ^{63}Ni , ^{137}Cs . Ядерно-физические характеристики использованных нуклидов приведены в таблице 7.

Таблица 7. Характеристика стандартных образцов радионуклидов

Радионуклид	Период полураспада	Тип распада	Энергия частиц, кэВ	Дочерний нуклид
^{241}Am	432,6 лет	α	5464	^{237}Np $E(\alpha) = 4556$ кэВ
^{232}U	68,9 лет	α	5302	^{228}Th $E(\alpha) = 5404$ кэВ
^{233}U	$1,5 \cdot 10^5$ лет	α	4813,4	^{229}Th $E(\alpha) = 4925$ кэВ
^{90}Y	64 часа	β	$\bar{E} = 912$	^{90}Zr стабильный
^{90}Sr	28,9 лет	β	$\bar{E} = 218$	^{90}Y $E(\beta) = 2280$ кэВ
^{137}Cs	30 лет	β	$\bar{E} = 205,6$	$^{137\text{m}}\text{Ba} \rightarrow ^{137}\text{Ba}$ стабильный
^{99}Tc	$2 \cdot 10^5$ лет	β	$\bar{E} = 117,5$	^{99}Ru стабильный
^{63}Ni	100 лет	β	$\bar{E} = 26,8$	^{63}Cu стабильный

Для проведения радиографического эксперимента аликвоты стандартных растворов солей радионуклидов наносили на предметные стекла и высушивали.

Группа образцов была изготовлена с разными значениями активности радионуклидов. Выбраны следующие радионуклиды: ^{241}Am , $^{232}\text{U}+^{233}\text{U}$, $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, ^{137}Cs , ^{99}Tc , ^{63}Ni . Эта серия экспериментов ставила своей целью определение зависимости отклика радиографической пластины от энергии и активности источника.

2.5. Радиографический эксперимент

Радиографический эксперимент состоит из следующих этапов. Запасяющая пластина IP плотно помещается на образец, покрытый тонкой полиэтиленовой пленкой (толщина 5 мкм) в случае градуировочных образцов, или упакованный в пакет с застежкой-молнией толщиной 35 мкм в случае природных образцов. Для пространственной ориентации на радиографическом

изображении рядом с образцом располагается сетка, нанесенная чернилами, содержащими соль ^{137}Cs . Расстояние между поверхностью образца и запасающим слоем пластины IP составляет около 14 мкм в случае градуировочных образцов, что включает 5 мкм полиэтиленового покрытия и ~7 мкм защитного слоя запасающей пластины. Слой пластика толщиной 14 мкм прозрачен для α -, β -частиц и γ -лучей. В случае природных образцов общее расстояние от поверхности образца до чувствительного слоя составляет около 42 мкм, что проникаемо для β -частиц и γ -лучей. В отношении α -частиц экспериментально доказано, что оба использованных референсных α -источника дают отклик на радиограмме только в том случае, если активность равна или превышает $2 \cdot 10^{-5}$ Бк/пиксель. Это объясняется тем, что средняя длина пути α -частиц в пластике составляет 42 мкм. Толщина образца почвы составляет около 500 мкм, при этом «горячие» частицы могут располагаться по всей глубине образца, вызывая самоослабление сигнала, поэтому вклад альфа-излучения при радиографическом анализе образцов почвы незначителен. Следующим этапом является сканирование изображения. Запасающая пластина помещается в специальный сканер сразу после экспонирования в темном помещении. Сканирование выполняется в течение 10 минут для получения изображения с разрешением 600 точек на дюйм. После завершения сканирования программное обеспечение OptiQuant™ используется для просмотра и анализа оцифрованного изображения. При последующем повторном использовании пластины изображение с запасающей пластины удаляется источником белого света.

Помимо цифровой радиографии, для поиска «горячих» частиц в работе применяли альфа-трековую радиографию с использованием пластиковых твердотельных трековых детекторов (полиаллилдигликолькарбонат, PADC). Травление альфа-трековых детекторов проводилось в 6,25М растворе NaOH при 80 °С на протяжении 4 часов. Изображения ямок травления альфа-треков на трековом детекторе получали с использованием оптического микроскопа.

2.6. Природные образцы

Для радиографического определения доли активности, заключенной в «горячих» частицах, в общей активности пробы, поиска и анализа «горячих» частиц были отобраны следующие образцы (таблица 8):

- почва и мох, отобранные в непосредственной близости от реактора: в Рыжем Лесу, который располагается в 1-2 км к западу от Чернобыльской АЭС в 2016 году (шифр пробы в радиографических исследованиях – ЧАЭС), обозначения «горячих» частиц 72/91, T_ и SL_.

- торфяная почва, отобранная возле бывшего населенного пункта Масаны (Полесский Государственный радиационно-экологический заповедник – ПГРЭЗ, Гомельская область, Беларусь) в 12 км к север-северо-западу от ЧАЭС (шифр пробы – Масаны),
- почва, отобранная возле населенного пункта Кожаны, Новозыбковский район, Брянская область (шифр пробы – Кожаны).

Таблица 8. Характеристика природных образцов

Название	Состав	Место и время отбора	$A(^{241}\text{Am})$, Бк	$A(^{137}\text{Cs})$, Бк	$A(^{241}\text{Am})/ A(^{137}\text{Cs})$
ЧАЭС Т_; SL_	Почва и мох	Рыжий Лес (1-2 км к западу от 4 энергоблока), 2016 г	2,1-2,5	50,3-72,9	0,04-0,07
Масаны М_	Торфяная почва	12 км к ССЗ от 4 энергоблока, 2021 г	2 - 4	150-200	0,01-0,02
Кожаны	Почва	Н.п. Кожаны, Новозыбковский район, Брянская область, 2020	0	240 - 260	0

2.6.1. Поиск и извлечение «горячих» частиц

Поиск «горячих» частиц на местности и дозиметрическое картирование проводили с использованием персонального радиационного дозиметра (рис. 40 А).

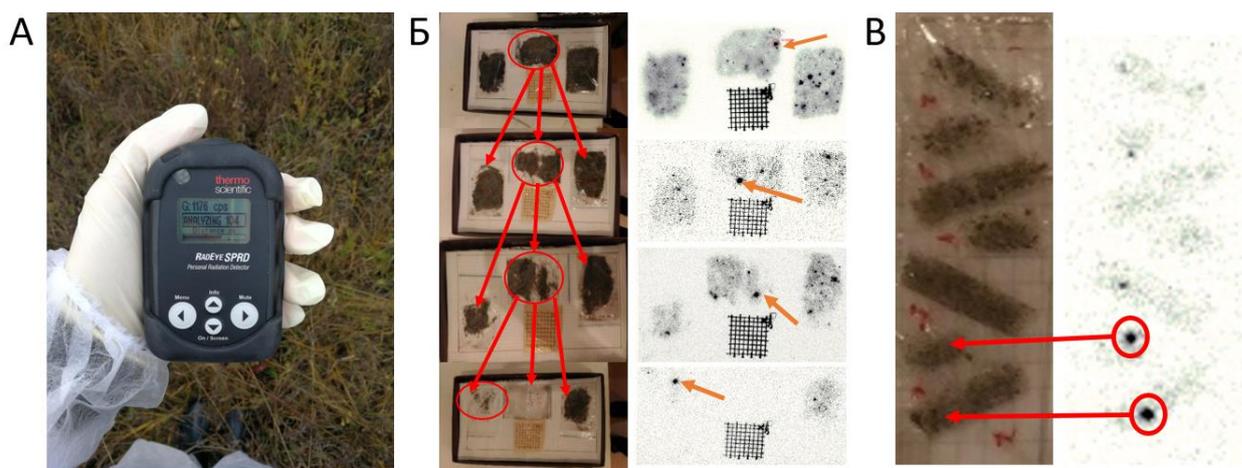


Рис. 40. Процесс поиска «горячих» частиц: полевой пробоотбор (А), пошаговое разделение пробы на пакеты и поиск «горячих» частиц с помощью цифровой радиографии (Б), нанесение наиболее активных частей пробы на подложку из двусторонней клейкой ленты и радиографическое уточнение положения «горячих» частиц на подложке (В).

Группа частиц «Т_» и «М_» была извлечена из образцов «ЧАЭС» и «Масаны», соответственно, с помощью цифровой радиографии (рис. 40 Б, В) с гибкой запасающей пластиной Imaging Plate типа SR (сверхвысокое разрешение). Разрешение изображения составляло 600 DPI, размер пикселя 42x42 мкм. Экспозиция образца длилась от нескольких часов до нескольких дней в зависимости от активности образца. Сканирование проводили сразу после экспонирования, так как было показано, что вопреки предыдущим данным, не было эффекта от выдержки пластин между экспонированием и сканированием [155,156]. Полученное изображение после сканирования пластины показывает общую величину фотостимулированной люминесценции (PSL) за время экспозиции, выраженную в DLU (digital luminescence units, цифровые единицы люминесценции), запасенную в каждом пикселе изображения. Удельная PSL на единицу площади выражается в DLU/mm^2 , а удельная люминесценция на площадь и время выражается в $DLU/mm^2/мин$. Откликом одиночной «горячей» частицы на изображении, зарегистрированном с использованием запасающей пластины Imaging Plate, считали небольшую область (диаметром не более 1,5 мм), где величина люминесценции в центре этой области превышает фоновое значение более, чем на порядок (рис. 41).

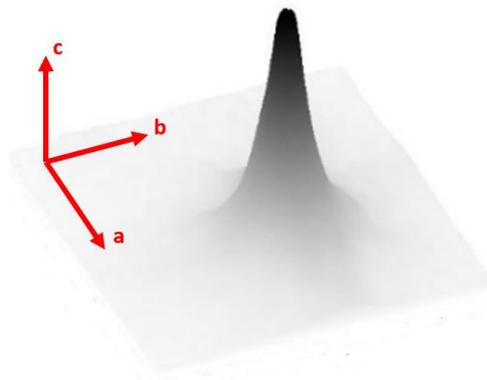


Рис. 41. Критерий обнаружения «горячей» частицы на радиограмме. 3D изображение профиля отклика «горячей» частицы, где по шкале C находится интенсивность стимулированной люминесценции в единицах DLU.

Для уточнения положения «горячей» частицы на подложке использовали метод альфа-трековой радиографии. Группа частиц «SL_» представлена отдельными частицами, выделенными при помощи гамма-спектрометрии, и помещенными на двухстороннюю клейкую ленту.

Для определения морфологии и оценки элементного состава «горячих» частиц был использован растровый электронный микроскоп. В режиме обратно-рассеянных электронов проводили обнаружение урановых «горячих» частиц по ярким участкам на изображении, полученном благодаря высокому Z-контрасту для атомов с большим зарядом ядра.

Извлечение «горячих» частиц из подложки с двусторонней углеродной клейкой лентой проводили с помощью растрового электронного микроскопа. Для извлечения использовали микроманипулятор. Частицы при извлечении приклеивали на вольфрамовую иглу, вставленную в микроманипулятор (рис. 42), с использованием клея, застывающего под электронным пучком. При изучении внутризеренных пор в «горячей» частице МЗ для разрезания частицы использовали ионный пучок.

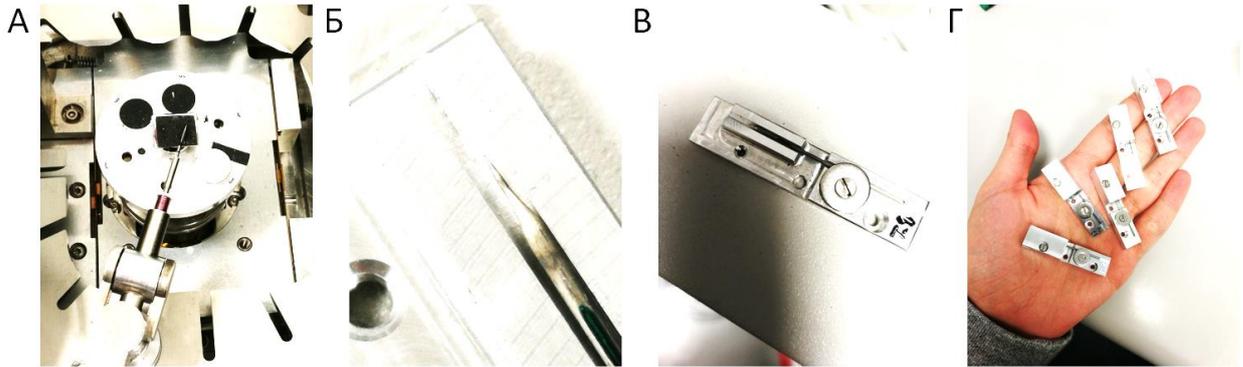


Рис. 42. Процесс извлечения «горячей» частицы из клейкой подложки на вольфрамовые иглы: микроманипулятор с вольфрамовой иглой (А), вольфрамовая игла с закрепленной на ней частице в держателе из алюминия (Б,В), закрытые алюминиевые держатели для вольфрамовых игл с «горячими» частицами (Г).

2.6.2. Время экспонирования проб с использованием радиографической системы

Для расчета влияния фонового излучения на радиографическое изображение проводили экспозицию без источника излучения в условиях эксперимента с временными интервалами 10 секунд, 1, 5, 15, 30 минут, 1, 2, 4, 22 часа и 6 суток. Для установления вклада фонового излучения в общую активность анализируемого образца измеряли и сравнивали количество запасенной люминесценции на фиксированной площади.

Для градуировки по эффективности Imaging Plate был проведен эксперимент по выявлению зависимости отклика накопительной пластины от времени экспозиции. Приготовленные стандартные образцы выдерживали 1, 5, 10, 100, 1000, 4300 минут. После вычета отклика фонового излучения PSL определялся на круглых участках изображения, соответствующих размеру стандартного источника.

Время экспозиции проб почв и мха составляло от 5 до 24 часов.

2.6.3. Определение доли активности «горячих» частиц в активности образца (НР_{гр})

Значения фотостимулированной люминесценции, выраженные в DLU/mm^2 , определяли для каждой частицы (рис. 43).

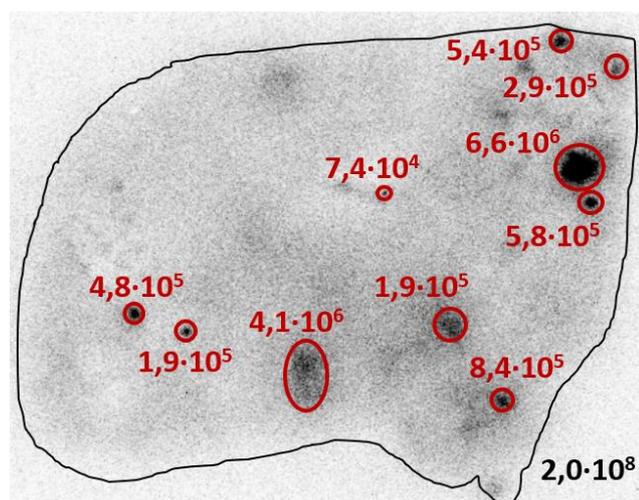


Рис. 43. Количественные характеристики неравномерного распределения активности в образце почвы. Границы и значения запасенной люминесценции (DLU) обозначены красным цветом, пробы почвы – черным цветом.

Доля активности, заключенной в «горячих» частицах, в полной активности образца, определяли по формуле (12) после вычитания значений фонового излучения.

$$HP_{fr} = \frac{\sum DLU_{\text{горячих} \text{ частиц}}}{DLU_{\text{образца}}} \cdot 100\%, \quad (12),$$

где HP_{fr} – доля активности, заключенной в «горячих» частицах в полной активности образца, $\sum DLU_{\text{горячих} \text{ частиц}}$ – сумма значений фотостимулированной люминесценции, выраженная в DLU. $DLU_{\text{образца}}$ – полное значение фотостимулированной люминесценции всего образца, выраженная в DLU.

2.7. Характеризация оксидов урана и «горячих» частиц спектроскопическими и дифракционными методами

Фазовый состав синтезированных оксидов урана был определен с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра. Образцы в виде порошка помещались в кремниевый держатель. Дифракционные параметры были зарегистрированы в конфигурации Брегга-Брентано с шагом в $0,011^\circ$ при комнатной температуре, излучение $\text{CuK}\alpha$.

При регистрации спектров комбинационного рассеяния (КР) для возбуждения были использованы линии He-Ne лазера 633 нм. Лазерное излучение было сфокусировано на образце с помощью 50x объектива с размером пятна примерно 2 мкм. Мощность лазера на образце составила менее 0,1 мВт. Полученные спектры были разложены на несколько компонентов с использованием программного обеспечения Fityk [199]. Данный метод использовался как метод «отпечатков пальцев», при этом, для идентификации конкретной фазы были использована

комбинация двух и более пиков для устранения ошибочной идентификации. Для данного анализа абсолютная интенсивности пиков не учитывается.

XANES и EXAFS спектры на L_3 крае урана для определения степени окисления урана и локального окружения были зарегистрированы на следующих установках. XANES и EXAFS спектры исходных оксидов, оксидов после выдерживания в имитаторе дождевой воды и XANES спектры некоторых «горячих» частиц (SL5, SL6, SL10, SL11, SL13, M3) были получены на станции Структурного материаловедения (СТМ) [200], Курчатовский источник синхротронного излучения, НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия. Для регистрации спектров использовали монохроматор Si(220) и детектор Amptek. Спектры образцов оксидов урана были зарегистрированы в режиме пропускания. Спектры «горячих» частиц были зарегистрированы в режиме флуоресценции.

XANES и EXAFS спектры на L_3 крае урана оксидов после эксперимента по растворению были получены на синхротронной станции Rossendorf beamline (ROBL/BM20 [201]) Европейского центра синхротронного излучения (European synchrotron radiation facility ESRF), Гренобль, Франция. Был использован 18-элементный германиевый детектор, Ar-N₂ смесь в ионизационных камерах и Si(111) монохроматор.

Спектроскопия рентгеновского поглощения с высоким разрешением по энергии (HERFD XANES) для «горячих» частиц SL10, SL6 и T1 на L_3 крае урана и для частицы SL6 на M_4 крае урана была проведена на синхротронной станции Rossendorf beamline (ROBL/BM20 [201]) Европейского центра синхротронного излучения (European synchrotron radiation facility ESRF), Гренобль, Франция, на рентгеновском эмиссионном спектрометре высокого разрешения (XES) [202]. Рентгеновский эмиссионный спектрометр (рис. 44 А) состоит из пяти кристалл-анализаторов и детектора Ketek, расположенных вместе с образцом на круге Роулэнда в геометрии Йоханна с радиусом 0,5 м или 1 м (рис. 44 Б). Для наших измерений был использован полуметровый радиус. Измерения околораевой структуры спектра рентгеновского поглощения с высоким энергетическим разрешением, зарегистрированного в режиме флуоресценции (HERFD XANES), были проведены путем сканирования падающей энергии вдоль края поглощения выбранного элемента в максимуме рентгеновской линии. Рентгеновские спектры измеряли путем сканирования излучаемой энергии при фиксированной энергии падающего излучения. Время регистрации спектра одной частицы на U L_3 -крае, полученном с использованием кристаллов Si(220), составило 15 минут, на U M_4 -крае, с использованием кристаллов Si(880) – 25 минут. Для каждого спектра было зарегистрировано по 3 скана. «Горячие» частицы, зафиксированные на вольфрамовой игле (рис. 44 В), были закреплены на специальном держателе.

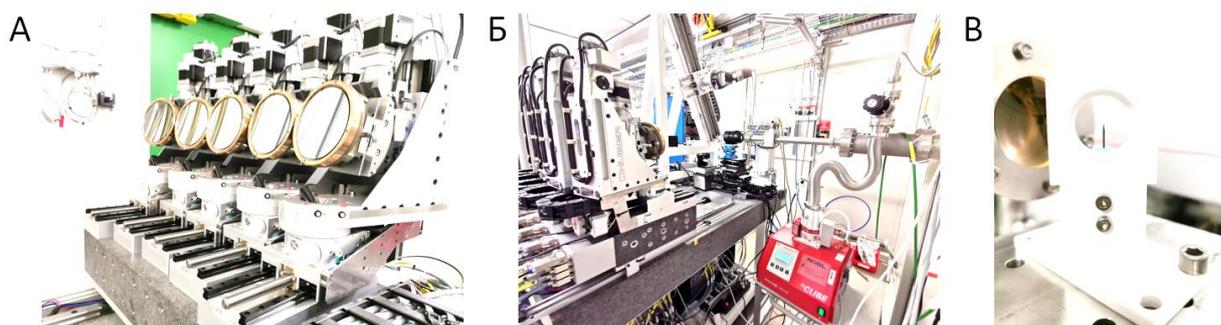


Рис. 44. Рентгеновский эмиссионный спектрометр: кристалл-анализаторы на держателях (А), общая фотография расположения вывода синхротронного излучения вместе с пробой и кристалл-анализаторами (Б), вольфрамовая игла с «горячей» частицей, закрепленная на держателе около источника излучения (В).

Для обработки полученных данных спектроскопии рентгеновского поглощения был использован программный пакет IFFEFIT [198]. Анализ первичных данных XAS проводили в программном обеспечении ATHENA. Каждый скан был избавлен от случайных пиков и выровнен, а несколько сканов (2–3) были объединены для улучшения соотношения сигнал/шум. Объединенные спектры были обработаны, чтобы установить правильные пред- и посткраевые линии и положение E_0 . Подгонку спектров EXAFS проводили с использованием программного обеспечения ARTEMIS в R-пространстве, диапазон Фурье-преобразования составлял 3–13 \AA^{-1} . Информация о структуре оксидов UO_2 , U_3O_8 и UO_3 , необходимая для расчетов FEFF, была получена из литературных источников [88,103]. Образец U_4O_9 был обработан с использованием структурных данных, полученных методом нейтронной дифракции. Пути рассеяния, необходимые для подгонки EXAFS-спектров, были рассчитаны с использованием кодов FEFF6 и FEFF8.5 [203]. При подгонке параметр S_0^2 был установлен в значение 0,9, параметр ΔE_0 был одинаковым для всех координационных сфер и изменялся как глобальный. Координационные числа (КЧ) были зафиксированы, согласно кристаллографическим данным. В некоторых образцах допускалось варьирование КЧ для кислородных координационных оболочек с ограничением суммы по разделенным подоболочкам. Критериями приемлемости для подгонки были статистические параметры и физическая осуществимость полученной модели.

Линейная комбинация спектров HERFD-XANES на M_4 крае урана была проведена с использованием программного обеспечения ITFA [204,205].

Изотопные отношения урана и плутония были определены с использованием масс-спектрометра вторичных ионов CAMECA ims 4f (ЦКП «Синхротрон», Зеленоград, Россия) (рис. 45 А) и времяпролетного масс-спектрометра вторичных ионов TOF-SIMS.5, IONTOF (рис. 45 Б, В) [206] (IRS, университет имени Лейбница, Ганновер, Германия). Значение

выгорания топлива для «горячих» частиц было рассчитано с использованием эмпирического уравнения (13), выведенного Мироновым и соавторами [185].

$$154 \cdot B^{-1.346} - 4180 \cdot \left(\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{природное}} \cdot B^{-0.817} = \frac{\left(\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{в образце}} - \left(\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{природное}}}{\left(\frac{^{236}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{в образце}}}, \quad (13)$$

где B – значение выгорания топлива-материала частицы, $\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}}$ и $\frac{^{236}\text{U}}{^{238}\text{U}}$ – изотопные отношения урана в природном уране и в исследуемом образце, определенные масс-спектрометрически.



Рис. 45. Масс-спектрометры вторичных ионов: масс-спектрометр CAMECA 4f (А), времяпролетный масс-спектрометр TOF-SIMS.5, IONTOF (Б), лазерная установка для регистрации резонансно-индуцированных масс-спектров (В).

Содержание продуктов деления и минорных актинидов было определено гамма-спектрометрически с использованием гамма-спектрометра ORTEC с детектором из сверхчистого германия и программного обеспечения LSRM.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Характеристики оксидов урана – имитаторов «горячих» частиц

3.1.1. Морфологические особенности оксидов урана

Средний размер частиц исходного оксида $UO_{2,05}$ по данным РЭМ (рис. 46, П2 Г) составил около 300 нм, варьируя от 150 до 450 нм. По данным РЭМ размеры и форма частиц оксидов урана $UO_{2,05}$, $UO_{2,10}$, $UO_{2,15}$, $UO_{2,20}$ близки ввиду метода синтеза последних трёх, которые были получены из первого. Морфология стехиометричного UO_2 и U_4O_9 сильно отличается от UO_{2+x} – частицы крупнее на несколько порядков, их диаметр составляет – в среднем 3,5 мкм (от 1 до 7 мкм). Это объясняется разницей способов их получения: $UO_{2,10}$, $UO_{2,15}$, $UO_{2,20}$ были получены твердофазным синтезом из $UO_{2,05}$, исходный размер которого сохранился у оксидов в результате синтеза, а U_4O_9 был получен при высокотемпературном спекании двух оксидов урана, что обеспечило большой размер частиц.

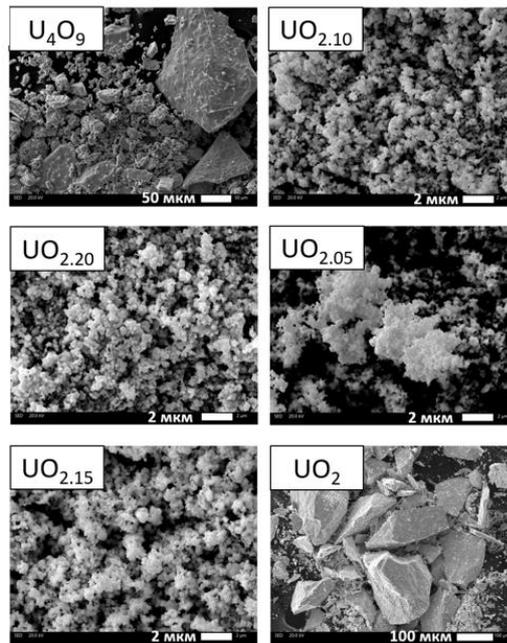


Рис. 46. РЭМ изображения серии оксидов урана от UO_2 до U_4O_9 .

3.1.2. Спектроскопия КР, рентгеновская и нейтронная дифракция оксидов урана

Спектры комбинационного рассеяния стехиометричных UO_2 , гиперстехиометричных оксидов UO_{2+x} и U_4O_9 показаны на рисунке 47.

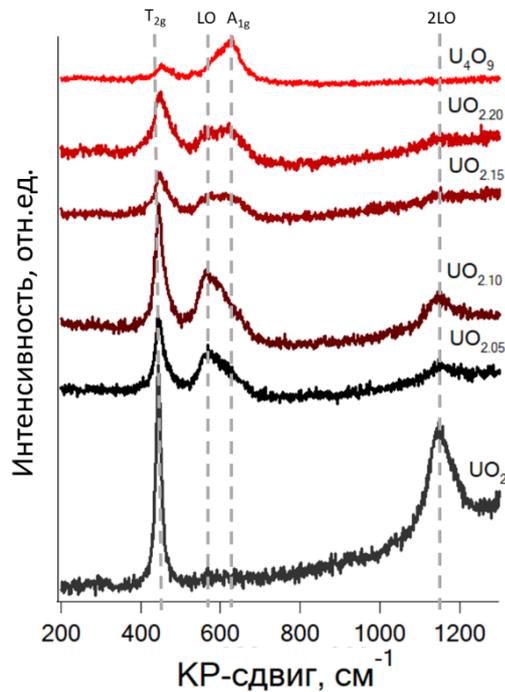


Рис. 47. Спектры КР серии оксидов урана от UO_2 до U_4O_9 .

В спектре комбинационного рассеяния стехиометричного диоксида урана наблюдается пик при 445 см^{-1} , соответствующий трехкратно вырожденному комбинационному активному колебанию U-O T_{2g} , и пик $2LO\ 1150\text{ см}^{-1}$ [207]. Это доказывает стехиометрию диоксида урана [108,109,112,115,120,208]. Для гиперстехиометрических оксидов, начиная с $UO_{2,05}$, наблюдалось появление пика при 560 см^{-1} , что соответствует продольному оптическому фону первого порядка LO. При дальнейшем насыщении подрешетки кислородом появляется пик при 620 см^{-1} , соответствующий валентному колебанию U-O A_{1g} . Его появление обусловлено искажением анионной подрешетки в структуре флюорита в результате внедрения кислорода [113,119]. При этом для оксида $UO_{2,10}$ появление второго пика выглядит, как уширение линии LO. Для $UO_{2,15}$ линии LO и A_{1g} имеют одинаковую интенсивность, а для $UO_{2,20}$ интенсивность второго пика (620 см^{-1}) становится больше. Это согласуется с результатами линейного разложения пиков (таблица 9). В спектре U_4O_9 остаются только линии, соответствующие колебаниям T_{2g} и A_{1g} . Значения КР-сдвига вместе с параметрами разложения некоторых пиков в спектрах оксидов урана показаны в таблице 9.

Таблица 9. Параметры пиков на спектрах КР исходных оксидов урана.

Оксид	445 см ⁻¹ / T _{2g}	560 см ⁻¹ / LO		620 см ⁻¹ / A _{1g}		1050 см ⁻¹ / 2LO
		Параметры разложения пиков				
		ПШПВ ¹	высота	ПШПВ	высота	
UO ₂	+*	-	-	-	-	+
UO _{2.05}	+	+	-	-	-	+
UO _{2.10}	+	41,9	421,0	10,7	50,4	+
UO _{2.15}	+	43,3	146,0	25,2	80,3	-
UO _{2.20}	+	41,5	108,2	23,6	121,6	-
U ₄ O ₉	+	-	-	+	-	-

*+ обозначает наличие пика в спектре; - отсутствие пика в спектре

Спектр комбинационного рассеяния U₃O₈ (рис. 48) содержит линии, соответствующие колебательным модам B_{1g} (250 см⁻¹); B_{2g} (412 см⁻¹); B_{3g} (487 см⁻¹) и A_{1g} (375 см⁻¹) в области от 100 до 500 см⁻¹ [209]. Пик возле 800 см⁻¹ соответствует колебаниям аксиальных уран-кислородных связей катиона уранила или примесного триоксида урана [112,115,120]. Спектр комбинационного рассеяния триоксида урана содержит колебательные моды B_{1g}, B_{2g}, B_{3g} и пики в областях 590 см⁻¹ и 852 см⁻¹, что хорошо согласуется с результатами других исследований α-UO₃ [84].

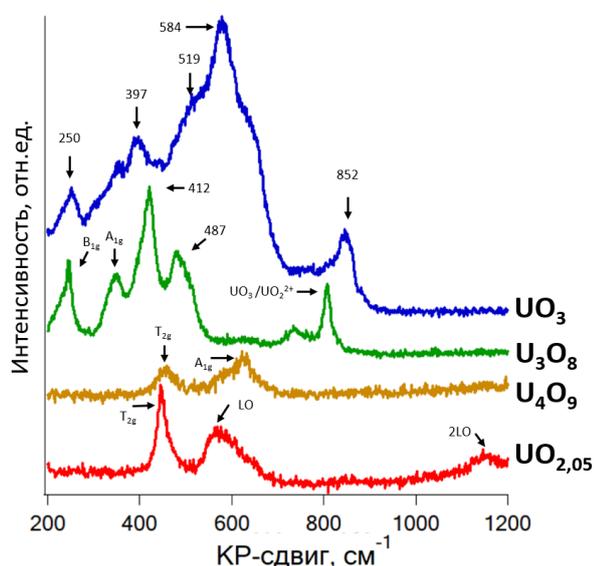


Рис. 48. КР-спектры оксидов, использованных в эксперименте по растворению в биологических жидкостях UO_{2.05}, U₄O₉, U₃O₈ и UO₃.

Спектроскопия КР по сравнению с порошковой рентгеновской дифракцией (рис. 49 А) позволяет обнаружить тонкие изменения в кристаллической решетке, о чем свидетельствует

¹Полная ширина на полувысоте

плавный переход от пика 560 см^{-1} к пику 620 см^{-1} в диапазоне от UO_2 до U_4O_9 и появление новых линий рассеяния в спектрах оксидов в высших степенях окисления. Спектроскопия КР показывает наибольшую подверженность изменениям кислородной подрешетки в оксидах урана, что согласуется с результатами предыдущих исследований [84,108,111].

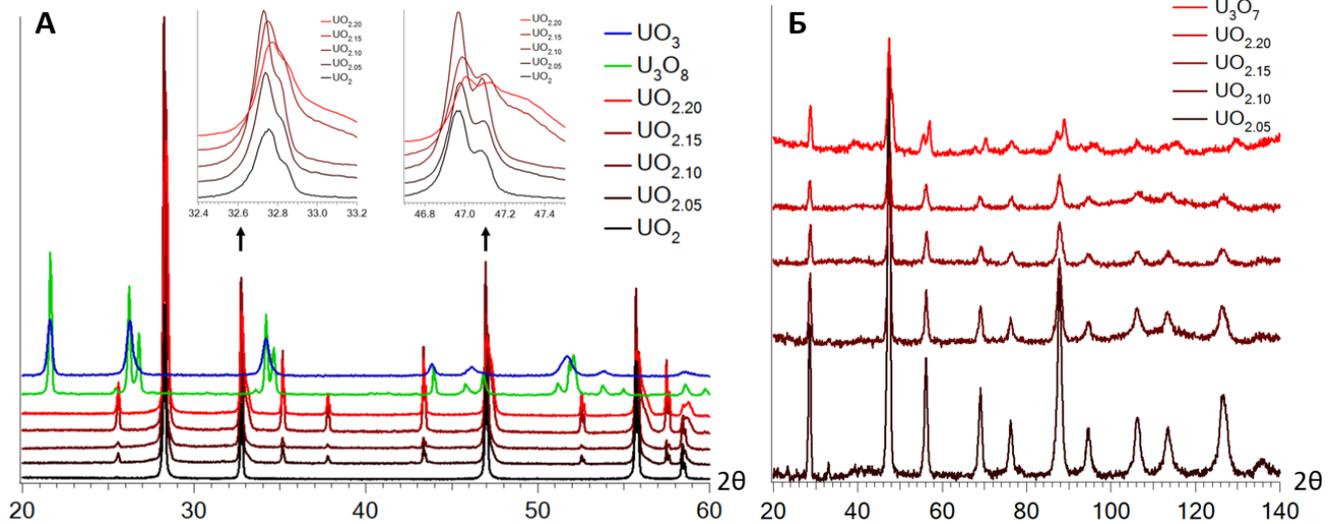


Рис. 49. Дифрактограммы оксидов урана. (А) Рентгеновские дифрактограммы UO_{2+x} , где $x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$; U_3O_8 и UO_3 ; (Б) Нейтронные дифрактограммы UO_{2+x} , где $x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ и U_3O_7 .

Порошковая рентгеновская дифракция показывает небольшие изменения в окислении диоксида урана, начиная с $\text{UO}_{2.10}$: для $\text{UO}_{2.15}$ и $\text{UO}_{2.20}$ наблюдается смещение вправо положений рефлексов 33° и 47° , в то время как для первых трех членов ряда (UO_2 , $\text{UO}_{2.05}$ и $\text{UO}_{2.10}$) прослеживается постепенное увеличение интенсивности этих четырех пиков. Дифрактограммы U_3O_8 и UO_3 отличаются следующим образом: при сохранении положения, на дифрактограмме U_3O_8 рефлексы удваиваются, а на дифрактограмме UO_3 рефлексы более уширены по сравнению с U_3O_8 (рис. 49 А). В некоторых работах [79,82] по сдвигу рефлексов на рентгеновской дифрактограмме доказывают тонкое изменение кислородной подрешетки в оксидах урана, однако метод рентгеновской порошковой дифракции не является очевидным для подрешеток легких атомов, таких как атомы кислорода.

Для более точного определения изменений в кристаллической подрешетке кислорода можно использовать нейтронную дифракцию, поскольку она является чувствительной для легких атомов. На нейтронной дифрактограмме $\text{UO}_{2.05}$ присутствует рефлекс на 33° , который не наблюдается на дифрактограммах $\text{UO}_{2.10}$, $\text{UO}_{2.15}$, $\text{UO}_{2.20}$ (рис. 49 Б). В ряду $\text{UO}_{2.05}$, $\text{UO}_{2.10}$, $\text{UO}_{2.15}$, $\text{UO}_{2.20}$, происходит уширение наиболее интенсивных рефлексов и сглаживания менее интенсивных. Нейтронная дифрактограмма U_3O_7 отличается от дифрактограмм серии оксидов UO_{2+x} : происходит раздвоение рефлексов на 56° , 69° и 88° .

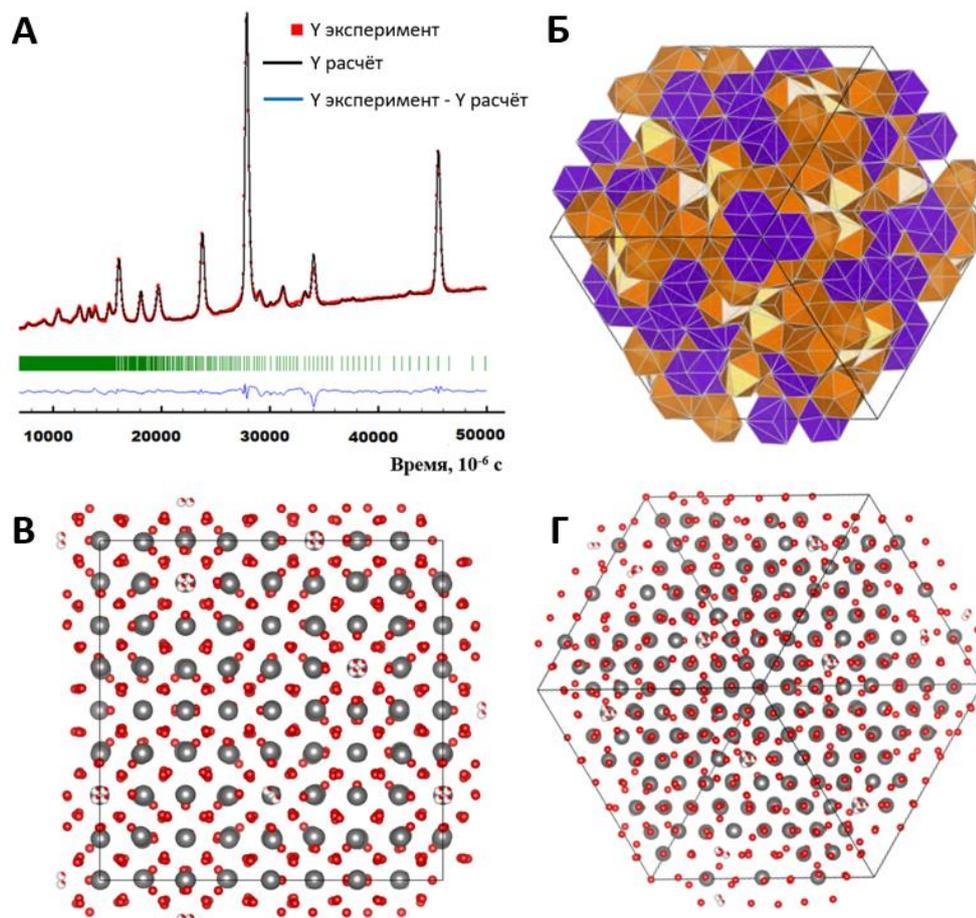


Рис. 50. Результаты нейтронно-дифракционного анализа оксида U_4O_9 : (А) Нейтронная дифрактограмма; (Б) Относительные положения кубических (фиолетовые) и кубооктаэдрических полиэдров (оранжевые). Проекция кристаллической решетки на: (В) плоскость $(a; c)$; плоскость $(a+b-c; a-b)$.

По результатам нейтронной дифракции синтезированного оксида U_4O_9 (рис. 50 А) были уточнены данные о межатомных расстояниях для кубических и кубооктаэдрических полиэдров в кристаллической решетке этого оксида (рис. 50 Б, таблица 10). Пространственная группа оксида I-43d, координационное число урана равно 11. Структура оксида U_4O_9 является предельной флюоритоподобной структурой в серии оксидов UO_{2+x} (рис. 50 В, Г).

Таблица 10. Межатомные расстояния (U-O) в кристаллической решетке U₄O₉, установленные по данным нейтронной дифракции (Å): (А) в кубических полиэдрах; (Б) в кубооктаэдрических полиэдрах.

А

U1-O4	2,25267(9)	U2-O10	2,23741(9)	U3-O7	2,15716(8)
U1-O8	2,26578(9)	U2-O10	2,23741(9)	U3-O12	2,18434(9)
U1-O8	2,26578(9)	U2-O11	2,24135(9)	U3-O9	2,24573(9)
U1-O8	2,26578(9)	U2-O11	2,24135(9)	U3-O10	2,27878(9)
U1-O9	2,33506(9)	U2-O13	2,32177(9)	U3-O6	2,29945(9)
U1-O9	2,33506(9)	U2-O13	2,32177(9)	U3-O5	2,32991(9)
U1-O9	2,33506(9)	U2-O6	2,35143(9)	U3-O13	2,37482(9)
U1-O5	2,64887(10)	U2-O6	2,35143(9)	U3-O6	2,50938(10)

Б

U7-O6	2,34074(9)	U6-O11	2,26819(9)	U5-O3	2,09955(8)	U4-O1	2,14950(8)
U7-O12	2,35228(9)	U6-O8	2,33415(9)	U5-O2	2,18452(9)	U4-O1	2,14950(8)
U7-O7	2,41700(9)	U6-O13	2,38899(9)	U5-O1	2,19926(9)	U4-O2	2,19084(9)
U7-O8	2,43000(9)	U6-O11	2,39976(9)	U5-O3	2,24279(9)	U4-O2	2,19084(9)
U7-O4	2,43213(9)	U6-O13	2,42520(9)	U5-O8	2,34162(9)	U4-O7	2,45828(10)
U7-O10	2,45485(10)	U6-O9	2,43160(9)	U5-O10	2,43731(9)	U4-O7	2,45828(10)
U7-O7	2,46470(10)	U6-O12	2,51291(10)	U5-O9	2,48704(10)	U4-O12	2,47730(10)
U7-O2	2,71732(10)	U6-O3	2,70416(10)	U5-O11	2,52578(10)	U4-O12	2,47730(10)
U7-O1	2,81155(11)	U6-O1	2,72516(11)	U5-O14	2,54002(10)	U4-O14	2,49336(10)
U7-O3	2,83573(11)	U6-O2	2,79547(11)	U5-O14	2,55065(10)	U4-O14	2,49336(10)

3.1.3. Спектроскопия рентгеновского поглощения оксидов урана

Спектры XANES с их первыми производными для оксидов урана показаны на рисунке 51А, Б. Спектры EXAFS оксидов урана вместе с подгоночными кривыми в R- и k-пространстве показаны на рис. 51 В, Г. Зависимость положения максимума первой производной спектра XANES исследованных оксидов от отношения U/O даны на диаграмме 51 Д.

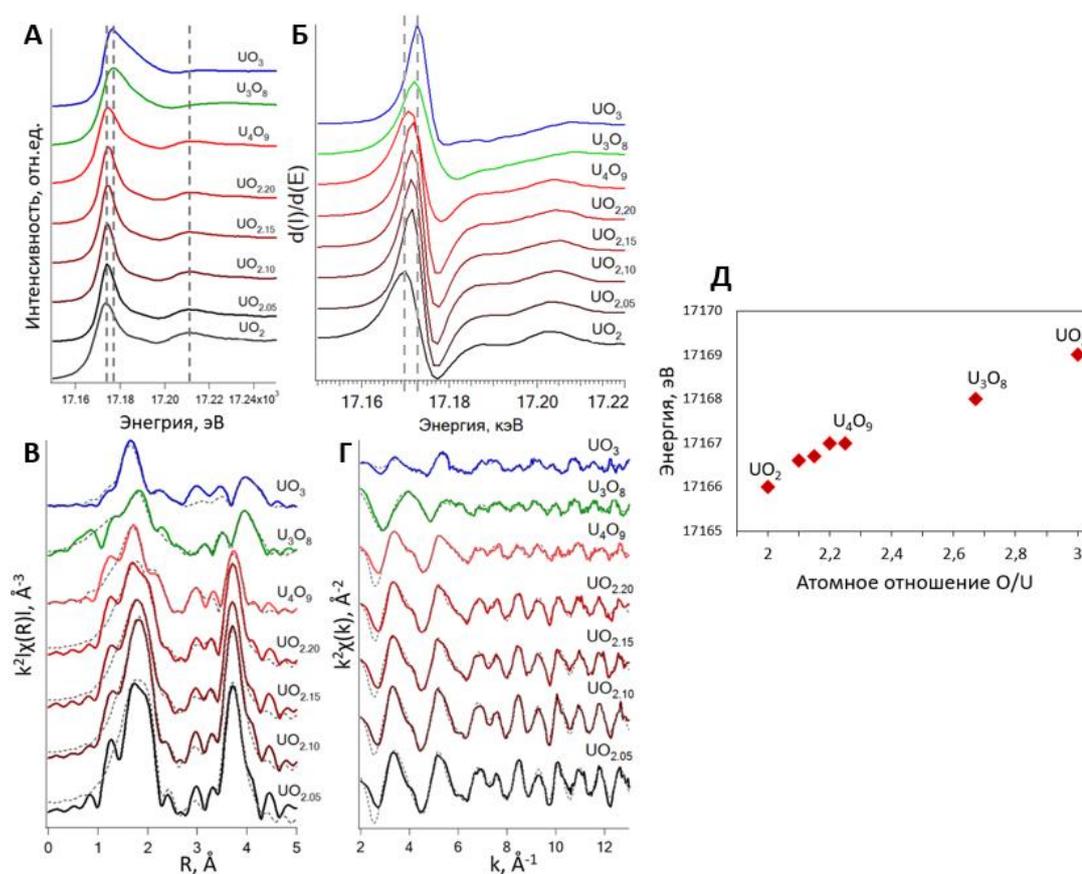


Рис. 51. XANES спектры на L_3 крае урана оксидов в различных степенях окисления (А) и их первые производные (Б); EXAFS спектры на L_3 крае урана оксидов в различных степенях окисления (В) и их Фурье-трансформанты (Г). Непрерывные линии соответствуют экспериментальным данным, пунктирные линии соответствуют расчетным данным. Энергетическое положение первой производной спектра XANES в зависимости от атомного соотношения кислорода к урану в оксидах (Д).

Положение пика первой производной XANES спектров оксидов урана от UO_2 до $UO_{2.20}$ смещается на 1-2 эВ в пределах 5 эВ в сторону более высоких энергий при насыщении подрешетки кислородом, что согласуется с результатами других исследований [81,82,91,205,210–213]. Посткраевые структуры этих спектров имеют аналогичную форму с локальным максимумом при 17209 эВ. Положение пика первой производной спектра XANES U_4O_9 находится в рамках погрешности метода, которая составляет 10% в случае определения степени окисления. При окислении до U_3O_8 положение белой линии меняется более заметно – на 10 эВ по сравнению с UO_2 . При этом форма пика одинакова, а первая посткраевая структура находится в районе 17230 эВ, то есть в более высокоэнергетической области по сравнению с оксидами с более низкой степенью окисления урана. Положение белой линии в спектре триоксида урана остается таким же, как и в спектре U_3O_8 , однако форма основного пика поглощения менее

симметрична: правый край более плоский, поэтому пик имеет форму треугольника. В спектре триоксида урана посткраевые структуры не наблюдаются (рис. 51 А, Б, Д).

Сравнение параметров локального окружения ряда нестехиометричных оксидов UO_{2+x} с диапазоном x от 0,05 до 0,20 со стехиометричным UO_2 [91,214] по данным EXAFS показали следующие закономерности (таблица 11, рис. 51 В, Г):

- Малое изменение степени окисления ($x=0,05$) приводит к искажению исходной структуры флюорита и расщеплению кислородной подрешетки на две с примерно равными КЧ на расстояниях 2,24 и 2,39 Å, при этом урановая подрешетка остается неизменной.

- При дальнейшем насыщении кислородом ($x=0,10-0,20$) кислородная подрешетка флюорита устойчива, и дополнительные атомы кислорода появляются в межузельных позициях на расстоянии $\sim 2,8$ Å от урана. Параметр Дебая-Уоллера кислородных подболочек увеличивается с увеличением дефектности, которая коррелирует с увеличением искажений.

- Подрешетка урана остается неизменной на расстоянии $3,87 \pm 0,01$ Å, что соответствует стехиометричному UO_2 . Некоторое разупорядочение этой подрешетки происходит при $x=0,15$, что выражается в значительном увеличении параметра Дебая-Уоллера для $UO_{2,15}$ и $UO_{2,20}$, что согласуется с литературными данными об увеличении параметра Дебая-Уоллера с увеличением разупорядоченности структуры в кристаллических веществах при фиксированном значении координационного числа и при регистрации спектров в одинаковых условиях [91,214].

Таблица 11. Параметры локального окружения урана в оксидах UO_{2+x} и U_4O_9 по данным спектроскопии EXAFS. Жирным выделены фиксированные параметры.

Образец	ΔE_0 , эВ	U-O			U-U		
		КЧ	R, Å	σ^2 , Å ²	КЧ	R, Å	σ^2 , Å ²
UO _{2.05}	3,3	3,1	2,24	0,005	12	3,87	0,005
		5,5	2,39				
UO _{2.10}	3,2	8,2	2,35	0,010	12	3,87	0,005
		1,0	2,81				
UO _{2.15}	2,9	8,5	2,34	0,015	12	3,87	0,008
		1,3	2,75				
UO _{2.20}	3,7	8,7	2,34	0,017	12	3,88	0,008
		1,7	2,74				
U ₄ O ₉	4,1	4	2,26	0,008	12	3,89	0,011
		3	2,46				
		1	2,82				
		1,0	3,17	0,003			
		2,0	3,40				

На расстоянии 2,2–2,8 Å присутствуют вклады трех координационных сфер атомов кислорода с общим КЧ 8. Дополнительные координационные сферы с фиксированным суммарным КЧ 3 появляются на большем расстоянии от U: 3,16 и 3,39 Å. Подрешетка урана в U₄O₉ сохраняется, как и в случае идеальной структуры флюорита, и содержит 12 атомов урана на расстоянии 3,89 Å. Расстояние U-U увеличивается на 0,02 Å по сравнению с UO₂. Эта разница является значимой с учетом неопределенности установления межатомных расстояний методом EXAFS на уровне ±0,01 Å. EXAFS спектры исходного U₃O₈ аппроксимируются структурой, определённой в работе [103].

Подгонка спектра исходного образца α -UO₃ проводилась с учетом слоистой структуры с двумя аксиальными атомами кислорода на меньшем расстоянии и шестью атомами кислорода в экваториальной плоскости при 2,2-2,8 Å. КЧ для подболочки аксиальных кислорода сохраняется фиксированным, равным 2. Вводятся три координационные подболочки: 2,28, 2,56 и 2,76 Å. При этом КЧ для U-U остаются постоянными в соответствии с используемой структурой.

XANES-спектроскопия позволяет продемонстрировать небольшие изменения степени окисления урана по разнице положения пика первой производной спектра при разрешении выше 1 эВ. Спектроскопия EXAFS позволила обнаружить изменения в кислородной подрешетке в

результате окисления урана для всего ряда оксидов, что также широко обсуждалось ранее [91,106,191,210,213,215].

Рядом независимых методов: растровая электронная микроскопия с рентгеноспектральным микроанализом, спектроскопия комбинационного рассеяния, спектроскопия рентгеновского поглощения с использованием синхротронного излучения, рентгеновская и нейтронная дифракции, были охарактеризованы синтезированные оксиды урана для дальнейшего определения изменений твердой фазы оксидов после выдерживания в жидкостях – имитаторах жидкостей организма человека.

3.2. Изменения твердой фазы и растворимость имитаторов частиц оксидов урана в имитаторах жидкостей организма человека и дождевой воды

Для проведения эксперимента по растворению оксидов урана в имитаторах жидкостей организма и дождевой воды были выбраны оксиды $UO_{2,05}$; U_4O_9 ; U_3O_8 ; UO_3 как наиболее отличные по спектроскопическим характеристикам в наибольшем диапазоне соотношений уран-кислород. Оксиды урана после выдерживания в жидкостях – имитаторах жидкостей организма человека были подвергнуты тем же анализам, что и исходные оксиды. По результатам сопоставления полученных данных сделан вывод о влиянии указанных жидкостей на структуру оксидов урана. «G» в названии образца означает, что этот образец был выдержан в имитаторах жидкостей желудочно-кишечного тракта, «L» в названии образца означает, что образец выдерживали в имитаторе легочной жидкости.

3.2.1. Морфологические особенности твердой фазы после выдерживания в имитаторах легочной жидкости и жидкостях ЖКТ

Размер частиц и морфология исследованных оксидов в процессе растворения в растворах-имитаторах жидкостей желудочно-кишечного тракта и лёгочной жидкости изменяются по-разному (РЭМ изображения на рис. 52, рис. П3). Морфологических изменений $UO_{2,05}$ обнаружено не было, а средний размер уменьшается от 300 нм до 200 нм. Морфология частиц U_4O_9 несколько меняется: после выдерживания в растворах, имитирующих желудочно-кишечные жидкости организма, частицы становятся более остроугольными, а после легочной жидкости - хлопьевидными. Средний размер частиц уменьшается с 3,5 до 1 мкм (рис. П2). Для U_3O_8 средний размер частиц после воздействия имитаторов жидкостей организма человека меняется незначительно, как и морфология. Морфологические изменения частиц UO_3 после воздействия легочной жидкости заключались в следующем: изометричные исходно частицы приобретают удлиненную форму при неизменном среднем размере, что свидетельствует о перекристаллизации частиц или о значительном поверхностном растворении частиц оксида в указанных условиях.

При выдерживании в жидкостях, согласно работе Ульриха и соавторов 2009 года, происходит окисление поверхности микрочастиц оксидов урана. Поэтому химические процессы, происходящие при переходе урана в раствор, одинаковы: растворение слоя окисленного шестивалентного урана – вне зависимости от исходной степени окисления оксидов. На изменение размеров частиц оказывали влияние характер поверхности и форма частиц.

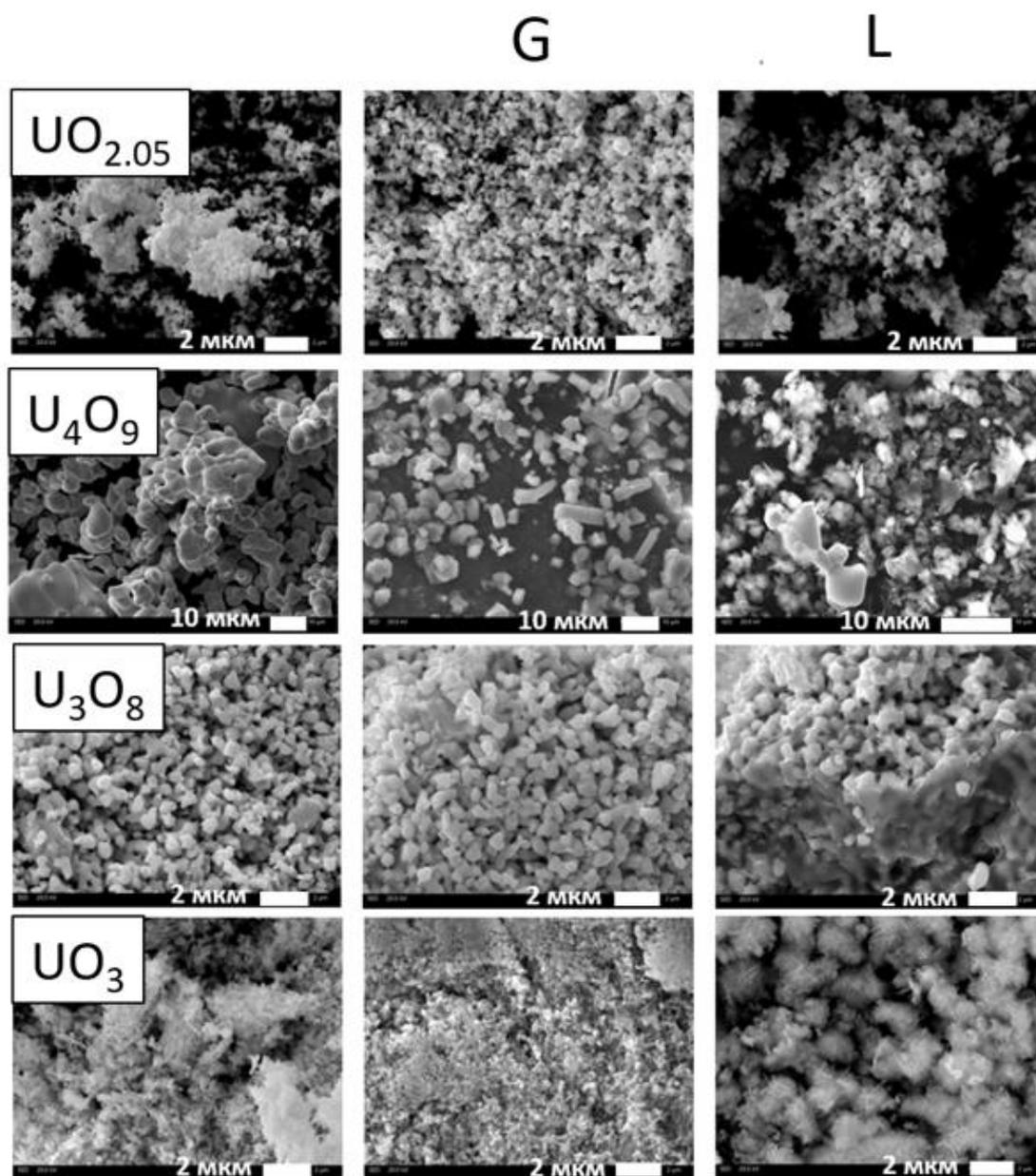


Рис. 52. РЭМ-изображения оксидов до и после эксперимента по растворению. G обозначает оксиды после выдерживания в растворах-имитаторах жидкостей желудочно-кишечного тракта, L обозначает оксиды после выдерживания в имитаторе легочной жидкости.

3.2.2. Изменения твердой фазы оксидов урана после выдерживания в имитаторах легочной жидкости и жидкостях ЖКТ: спектроскопия КР

Спектры КР образца $\text{UO}_{2.05}$ до и после воздействия жидкостей желудочно-кишечного тракта и легочной жидкости показывают разницу в интенсивности пиков 445 см^{-1} и 560 см^{-1} (рис. 53 А, П4). Пик 1050 см^{-1} имеет примерно такую же интенсивность во всех трех случаях. Интенсивность пика 560 см^{-1} увеличивается относительно интенсивности пика 445 см^{-1} после выдерживания в жидкостях, что свидетельствует о повышении степени разупорядоченности в решетке флюорита за счет уменьшения вклада вибрационного колебания T_{2g} . Спектры КР образца U_4O_9 (см. рис. 53 Б, П4) до и после воздействия жидкостей желудочно-кишечного тракта показывают увеличение интенсивности пика при 620 см^{-1} относительно 445 см^{-1} , что указывает на повышение степени разупорядоченности в решетке, как это было показано для оксида $\text{UO}_{2.05}$. Максимумы пиков имеют одинаковое положение, это указывает на то, что кристаллическая решетка не насыщается кислородом в результате выдерживания в жидкостях.

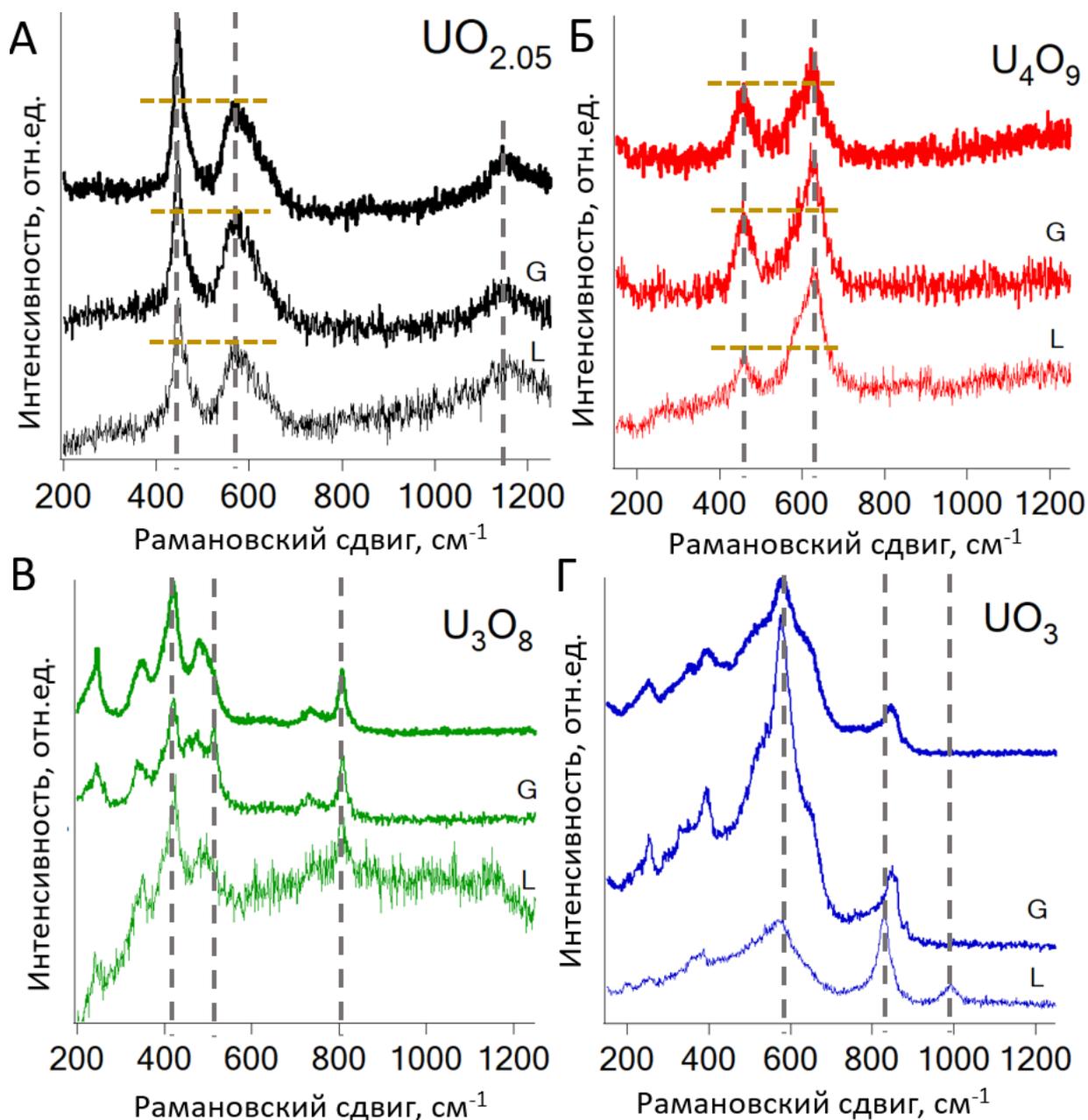


Рис. 53. Спектры комбинационного рассеяния до и после выдерживания в имитаторах легочной жидкости (L) и жидкостях ЖКТ (G): (А) $UO_{2.05}$; (Б) U_4O_9 ; (В) U_3O_8 ; (Г) UO_3 .

Спектры КР образца U_3O_8 до и после выдерживания в имитаторах жидкостей организма человека (рис. 53 В) отличаются повышением шума относительно полезного сигнала после выдерживания в жидкостях, особенно в легочной. Колебательная мода 454 см^{-1} , не обнаруживаемая в спектрах исходной пробы и после выдерживания в легочной жидкости, по результатам разложения спектра (таблица 12) становится отдельным пиком после выдерживания в жидкости желудочно-кишечного тракта. Спектр комбинационного рассеяния после воздействия легочной жидкости также более шумный, чем спектр исходного U_3O_8 . После воздействия жидкостей желудочно-кишечного тракта в спектре U_3O_8 появляется заметная линия в области 500 см^{-1} , которая появляется также в гиперстехиометричных оксидах UO_{2+x} вместе с дефектами структуры флюорита или трехкратно вырожденными T_{2g} колебаниями, что также свидетельствует о появлении фазы UO_{2+x} .

Положение линий (рис. 53 Г) в спектрах КР образца UO_3 после эксперимента по растворимости также существенно меняется. После воздействия легочной жидкости вместо пика 852 см^{-1} появляются пики при 818 см^{-1} и 990 см^{-1} , что может свидетельствовать о наличии органических примесей [216]. Из-за появления в спектрах шумов после легочных жидкостей правильная интерпретация спектров затруднена, так как низкоинтенсивные моды могут нивелироваться сигналом от органических примесей.

Таблица 12. Разложение спектра КР оксида урана U_3O_8

Оксид	U_3O_8		$U_3O_8 - G$		$U_3O_8 - L$	
	Высота	ПШПВ	Высота	ПШПВ	Высота	ПШПВ
347 A_{1g} U-O	171	48	120	44	135	35
418 A_{1g} U-O	392	48	290	50	301	47
454 T_{2g} U-O	-		89	13	-	
475 E_g U-O	172	33	221	32	48	14
505 E_g U-O	170	45	234	29	140	48

Устойчивость к окислению $UO_{2.05}$ во всех исследованных средах противоречит предыдущим исследованиям, которые показали, что в результате выдерживания в водных растворах стехиометричного при различных значениях рН, окислительно-восстановительных условиях и содержаниях карбонат-анионов диоксида урана на поверхности образуется фаза

UO_{2,25} [126,217]. Это противоречие можно объяснить тем, что в нашей работе в эксперименте не использовался проточный реактор, ускоряющий процесс окисления, и pH всех растворов был ниже, чем в работе Торреро и соавторов [217]. Ульрих и соавторы установили появление пассивирующего слоя UO_{2+x} на поверхности гранул в окислительных условиях [126]. Лейндерс и соавторы [79] показали образование неупорядоченного U₄O₉ в начале процесса твердофазного окисления гранул UO_{2,03}, после чего происходит упорядочение и дальнейшее окисление с образованием на поверхности включений аморфного триоксида урана. Поскольку спектроскопия КР чувствительна к окислительному состоянию гиперстехиометричного диоксида урана, отсутствие изменений в спектрах КР исследованных оксидов до и после выдерживания в жидкостях организма человека указывает на отсутствие изменений в поверхности оксидов, что может свидетельствовать о том, что окисленный поверхностный слой оксида к моменту проведения анализа переходит в раствор. Поверхностных изменений в U₄O₉ по данным спектроскопии КР не наблюдается, хотя степень разупорядочения решетки увеличивается. Для U₃O₈ было замечено наличие примесей в виде более восстановленной формы оксида на поверхности гранул (максимум в районе 520 см⁻¹). По результатам спектроскопии КР наибольшее влияние на все оксиды оказало воздействие легочной жидкости. С одной стороны, это можно объяснить тем, что продолжительность эксперимента с легочной жидкостью была значительно больше: 34 дня по сравнению с 2+4 часами в желудочно-кишечных жидкостях. Помимо продолжительности эксперимента, основное отличие в составах жидкостей состоит в присутствии карбонат-анионов в легочной жидкости и присутствие ферментов в жидкостях желудочно-кишечного тракта. Ферменты снижают растворимость оксида урана, о чем будет подробнее рассказано в главе 3.2.5. При этом, в присутствии карбонат-анионов растворимость диоксида урана в водных растворах растет вместе со значением pH раствора [126,218]. Эти два фактора объясняют большее преобразование оксидов после выдерживания в лёгочной жидкости по сравнению с жидкостями желудочно-кишечного тракта.

3.2.3. Изменения твердой фазы оксидов урана после выдерживания в имитаторах легочной жидкости и жидкостях ЖКТ: спектроскопия рентгеновского поглощения

По данным XANES спектроскопии, положение белых линий и посткраевые структуры спектров сохраняются для всех оксидов после воздействия желудочно-кишечных и легочных жидкостей. Это свидетельствует о стабильности степени окисления урана при выдерживании в имитаторах жидкостей организма человека в течение исследуемого времени (рис. 54 А). При растворении частиц оксидов урана всегда растворяется U(VI), а не U(IV). Поэтому можно

предположить, что при поверхностном окислении микрочастицы оксида образовавшийся окисленный слой переходит в раствор, не влияя на степень окисления оставшейся твёрдой фазы.

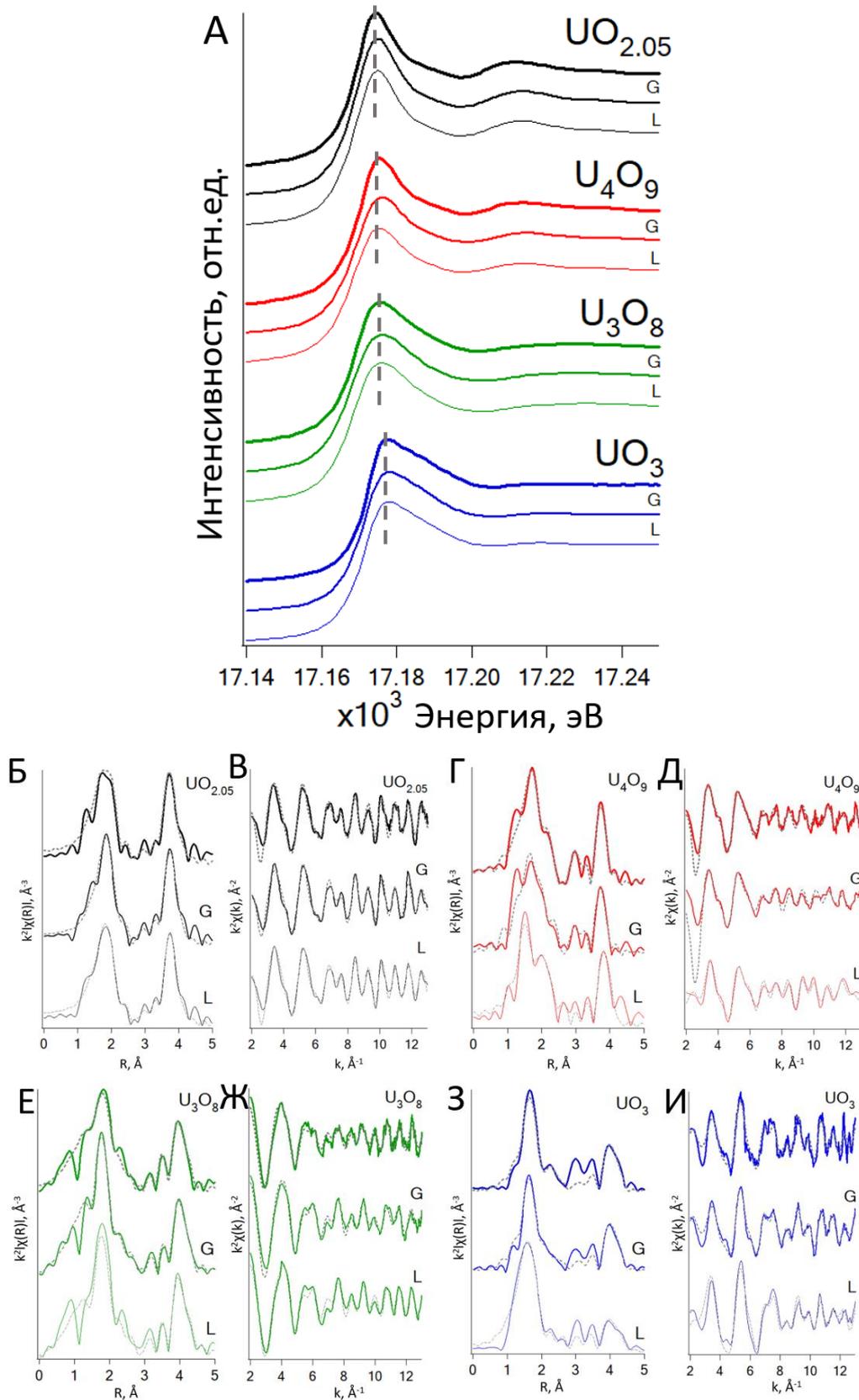


Рис. 54. Сравнение спектров рентгеновского поглощения на L_3 крае урана для исходных оксидов и оксидов после выдерживания в легочной жидкости (L) и жидкостях ЖКТ (G): XANES

спектры (А); EXAFS спектры (Б, Г, Е, З); соответствующие Фурье-трансформанты спектров EXAFS (В, Д, Ж, И).

EXAFS-спектры $UO_{2,05}$ до и после воздействия желудочно-кишечных и легочной жидкостей не показывают каких-либо существенных изменений в локальном окружении урана, что указывает на небольшое влияние состава желудочно-кишечных и легочной жидкостей на структуру оксида (рис. 54 Б, В, таблица 13).

Обработка U_4O_9 желудочно-кишечными жидкостями не приводит к существенным изменениям в подрешетке урана, но оказывает влияние на кислородную подрешетку: расстояния до ближайших подболочек уменьшаются, причем этот эффект более выражен для координационных сфер с большими длинами связей U-O. Этот результат объясняется большей прочностью укороченных связей U-O, а значит, они менее подвержены воздействию в исследуемых жидкостях (рис. 54 Г, Д, таблица 13). Спектр U_4O_9 после выдерживания в легочной жидкости, напротив, показывает значительную трансформацию твердой фазы оксида урана, как в ближней, так и в дальней сферах. Действительная часть и Фурье-трансформанта демонстрируют существенные различия как в положении, так и в интенсивности основных пиков. На основе расчетов DFT в работе [215] прогнозируется, что нестехиометрические фазы U_4O_{9-y} будут более стабильными, чем U_4O_9 . В частности, показано, что соединение $U_4O_{8,889}$ является наиболее стабильным в этом ряду [92]. Его структура была принята в качестве начального приближения при подгонке спектра U_4O_9 , выдержанного в легочной жидкости. Можно предположить, что в результате длительного воздействия легочной жидкости на U_4O_9 структура переформируется в более стабильную, чего не наблюдается при кратковременном воздействии желудочно-кишечными жидкостями.

Согласно анализу EXAFS спектров U_3O_8 , процесс выдерживания в жидкостях приводит к упорядочению подболочек U-O, уменьшению расстояний U-O и незначительно влияет на подрешетку урана (рис. 54 Е, Ж, таблица 13). Это согласуется с предположением о более высокой устойчивости U_3O_8 в окислительных условиях [219].

Рассчитанные параметры EXAFS спектров UO_3 демонстрируют отсутствие фундаментальных структурных изменений после воздействия желудочно-кишечных и легочной жидкости, указывая лишь на незначительные изменения соотношений КЧ в подболочке экваториальных кислородов (рис. 54 З, И, таблица 13).

Таблица 13. Параметры подгонки спектров EXAFS спектров оксидов урана до и после выдерживания в растворах – имитаторах жидкостей организма человека. Жирным выделены зафиксированные параметры.

Образец	ΔE_0 , эВ	U-O			U-U		
		КЧ	R, Å	σ^2 , Å ²	КЧ	R, Å	σ^2 , Å ²
UO _{2,05}	3,3	3,1	2,24	0,005	12	3,87	0,005
		5,5	2,39				
UO _{2,05_L}	4,4	0,2	2,23	0,010	12	3,87	0,005
		7,8	2,35				
UO _{2,05_G}	4,4	0,4	1,73	0,007	12	3,87	0,006
		5,9	2,34				
		1,6	2,86				
U ₄ O ₉	4,1	4	2,26	0,008	12	3,89	0,011
		3	2,46				
		1	2,82				
		1,0	3,17	0,003			
		2,0	3,40				
U ₄ O _{9_L}	-8,0	2,5	2,12	0,003	4,9	3,88	0,009
		3,2	2,31	0,003	7,1	4,09	
		2,2	2,54				
		3,6	2,76				
U ₄ O _{9_G}	3,9	2,8	2,20		0,007	12	3,88
		4,2	2,37				
		2,0	2,56				
		2,0	3,38				
U ₃ O ₈	3,4	2	1,98	0,014	2	3,70	0,006
		5	2,22		4	3,91	
					2	4,22	
U ₃ O _{8_L}	3,4	2	1,94	0,012	2	3,73	0,006
		5	2,19		4	3,90	
					2	4,22	
U ₃ O _{8_G}	3,4	2	1,94	0,010	2	3,75	0,006
		5	2,19		4	3,93	
					2	4,22	

UO ₃	-8,0	2	2,13	0,003	2	3,94	
		1,1	2,28	0,003	4	4,14	0,007
		2,4	2,56		2	4,47	
		2,5	2,76				
UO _{3_G}	-7,7	2	2,17	0,003	2	3,95	0,006
		1,3	2,38	0,003	4	4,14	
		2,5	2,60		2	4,47	
		2,2	2,78				
UO _{3_L}	-7,7	2	2,13	0,003	2	3,96	
		2,0	2,28	0,004	4	4,15	0,008
		1,9	2,56		2	4,48	
		2,1	2,76				

Полученные данные подтверждают сохранение структуры α -UO₃ по отношению к воздействию жидкостей организма человека, чего нельзя сказать о других оксидах, а именно U₄O₉, U₃O₈ и UO_{2.05}. Однако значительные морфологические изменения этого оксида после выдерживания в жидкостях свидетельствует о растворении и последующем переформировании частиц этого оксида с той же структурой. По результатам подгонки EXAFS спектров оксидов U₃O₈ и UO_{2.05} было показано упорядочение кислородной подрешетки после выдерживания в жидкостях. Наиболее выраженные изменения наблюдаются для оксида U₄O₉ при воздействии легочной жидкости в течение 34 дней: исходная структура претерпевает трансформации и образует другую, более стабильную структуру, предположительно, нестехиометрическую фазу U₄O_{9-y}. Значительное упорядочение решетки, определенное по уменьшению параметра Дебая-Уоллера, а также расщепление U-U сферы, вследствие воздействия жидкости имело место только для U₄O₉ в имитаторе легочной жидкости, в то время как для остальных оксидов параметры решетки изменялись лишь на 0,01-0,02 Å.

3.2.4. Изменения оксидов урана при выдерживании в имитаторе дождевой воды

По данным XANES спектроскопии оксидов урана после выдерживания в имитаторе дождевой воды (рис. 55), положение белых линий сохраняется после выдерживания в жидкостях на протяжении 530 дней, но пики становятся более широкими, что может свидетельствовать о повышении разупорядочения в кристаллических решетках оксидов. Это свидетельствует о стабильности степени окисления урана в твердой фазе в течение более чем полутора лет нахождения в имитаторе дождевой воды. Поскольку качество спектров после выдерживания на протяжении долгого времени более низкое, чем у исходных оксидов, становится невозможным определение посткраевых структур спектров.

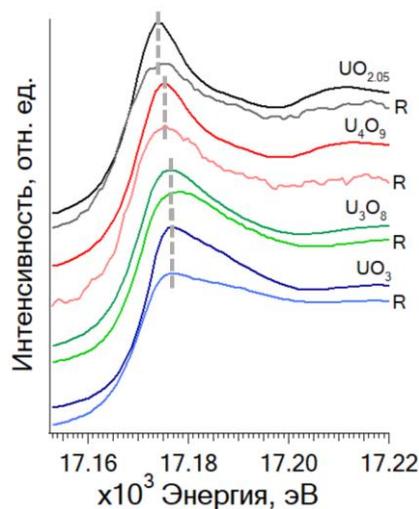


Рис. 55. XANES спектры на L_3 крае урана исходных оксидов и оксидов после выдерживания в имитаторе дождевой воды (R).

Уран на поверхности микрочастиц оксидов урана по окончании эксперимента сохранял четырехвалентное состояние. После проведения экспериментов по растворению размер частиц оксидов урана уменьшался (рис. П2). Это значит, что верхний слой частиц оксидов урана, подвергшийся окислению в результате воздействия жидкостей, полностью переходит в раствор.

3.2.5. Скорость растворения оксида урана UO_{2.05}

Установить различие между системами оксид урана – раствор поможет исследование кинетики процессов растворения оксидов урана в исследуемых жидкостях.

Для изучения поведения микрочастиц оксидов урана в различных жидкостях на протяжении длительного времени были проведены кинетические эксперименты по растворению UO_{2.05}, построены и проанализированы кинетические кривые (рис. 56), характеризующие процессы растворения UO_{2.05} в имитаторах желудочной и легочной жидкостей и в 0,01M HCl. Кинетический эксперимент проводился с использованием только одного оксида UO_{2.05}, поскольку он является наименее растворимым из исследуемого набора оксидов урана. В эксперименте был использован дополнительный простейший имитатор желудочной жидкости – раствор соляной кислоты для оценки влияния не только кислой среды, но и органических компонентов желудочной жидкости на поведение микрочастиц оксида урана. Кинетический эксперимент был проведен на протяжении более длительного времени по сравнению со временем возможного пребывания микрочастиц в организме человека.

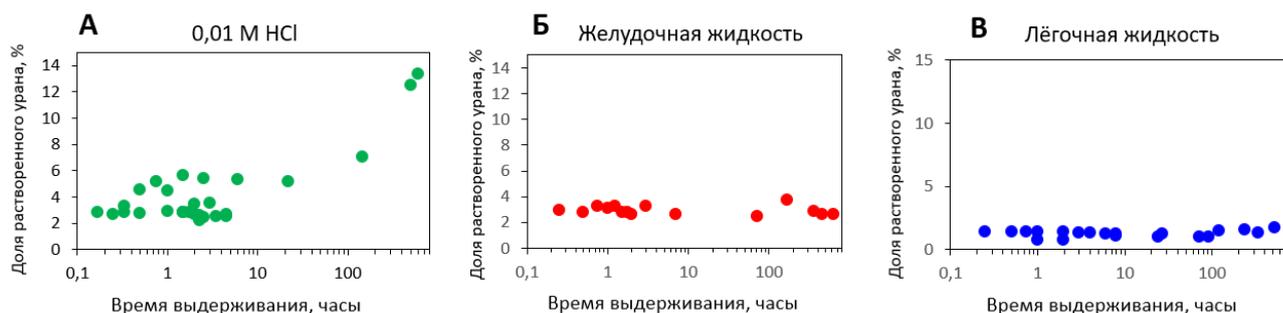


Рис. 56. Кинетические кривые растворения оксида урана $UO_{2,05}$ в различных растворах: простейшем имитаторе желудочной жидкости 0,01M HCl (А), имитаторе желудочной жидкости (Б), имитаторе легочной жидкости (В).

В случае использования 0,01M HCl (рис. 56 А) кинетическая кривая сильно возрастает, начиная с 200 часов выдерживания в растворе. Являясь простейшим имитатором желудочной жидкости, 0,01M раствор соляной кислоты приводит к большему растворению оксида урана, чем имитатор желудочной жидкости с добавками некоторых карбонатов и ферментов (рис. 56 Б). При выдерживании оксида урана в имитаторе желудочной жидкости концентрация урана незначительно изменяется до достижения 100 часов экспозиции, после чего наблюдается падение концентрации урана, что может быть обусловлено процессами переосаждения урана за счёт влияния ферментов. При выдерживании оксида урана в имитаторе лёгочной жидкости концентрация урана в растворе остается постоянной и после достижения 100 часов экспозиции, растворение обусловлено наличием карбонат-анионов в составе раствора, что вызывает образование карбонатных комплексов уранила $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ и $[UO_2(CO_3)_2(H_2O)_2]^{2-}$.

Следует отметить различие в концентрациях урана в растворах при времени выдерживания 2 часа в желудочной жидкости (23 мг/л) и в 0,01M HCl (30 мг/л). Это может быть обусловлено пассивацией поверхности частиц оксида урана органическими веществами в составе имитатора желудочной жидкости или сорбцией урана в больших органических агломератах, образовавшихся в жидкости во время проведения эксперимента. Более низкая концентрация урана в растворе за 34 дня экспозиции была получена в имитаторе лёгочной жидкости (18 мг/л).

На растворимость микрочастиц оксида урана $UO_{2,05}$ наибольшее влияние оказывает состав жидкостей по сравнению со временем проведения эксперимента. На кинетических кривых показано, что значительные изменения концентрации урана в растворе не происходят и при достижении более чем 100 часов выдерживания микрочастиц в жидкости, что значительно превышает реальное время, которое частица может присутствовать в той или иной среде организма. В имитаторах желудочной жидкости (в кислой области значений pH) концентрация

урана в растворе превышала концентрации урана в лёгочной жидкости (нейтральная область значений pH) уже по прошествии 10 минут с начала эксперимента. При этом наиболее выраженная трансформация твёрдой фазы произошла именно в имитаторе лёгочной жидкости. Можно предположить, что в первом случае (желудочная жидкость) верхний слой частиц оксидов урана сразу переходит в раствор, поэтому изменения твёрдой фазы были менее выражены, а во втором случае (легочная жидкость) трансформировавшаяся поверхность микрочастиц остается в твёрдой фазе.

3.3. Цифровая радиография для неразрушающего определения форм нахождения радионуклидов в пробах радиоактивно загрязнённых объектов

Для перехода от имитаторов «горячих» частиц в виде микрочастиц оксидов урана к анализу реальных «горячих» частиц, отобранных в окружающей среде, необходим надёжный способ их обнаружения и выделения. Поскольку зачастую радиоактивные микрочастицы рассеяны среди больших объёмов почв, донных осадков, грунтов и т.д., их обнаружение – важная задача для дальнейших исследований. Простым способом обнаружения «горячих» частиц является цифровая радиография с использованием гибких запаасающих пластин Imaging Plate (IP), она позволяет распознать локальное скопление радионуклидов. Помимо поиска «горячих» частиц, с использованием цифровой радиографии можно получать количественные или сравнительные полуколичественные данные о распределении активности в пробах. Ввиду высокой активности и низкой концентрации некоторых радионуклидов, которые могут содержаться в природных пробах, цифровая радиография, наряду с другими радиометрическими техниками, остается единственным методом для анализа проб, где даже при малой концентрации радионуклидов их активности имеют высокие значения. Для перехода от качественной визуализации распределения активности к количественному/полуколичественному анализу радиографических данных необходима градуировка радиографической системы.

3.3.1. Градуировка радиографической системы

Градуировка радиографической системы включает в себя определение влияния фонового излучения на отклик (запасенную люминесценцию) от экспонируемой пробы на радиограмме, оценку прироста запасенной люминесценции в зависимости от времени экспозиции и определение зависимости прироста запасенной фотостимулированной люминесценции от активности экспонируемых образцов с различными энергиями и типами излучений.

Отклик фонового излучения

Для определения влияния на радиограмму фонового излучения запасающую пластину IP выдерживали в темноте в тех же условиях, в которых проводили экспонирование проб с разным временным диапазоном сканирования от 1 минуты до 6 суток (рис. 57 А). При экспозициях от одной минуты до четырех часов фоновый отклик пластины Imaging Plate существенно не меняется (рис. 57 А, Б). При большем увеличении заметно незначительное увеличение концентрации следов фонового излучения (рис. 57 Д, Е). Фоновый вклад следует учитывать при увеличении времени экспозиции свыше 1,5 часов (рис. 57 В, Г, Ж, З), что подтверждается зависимостью удельной фотостимулированной люминесценции (PSL – photostimulated luminescence), измеренной в DLU/mm^2 (DLU – digital luminescence units – цифровые единицы люминесценции), от времени экспонирования (рис. 57 И).

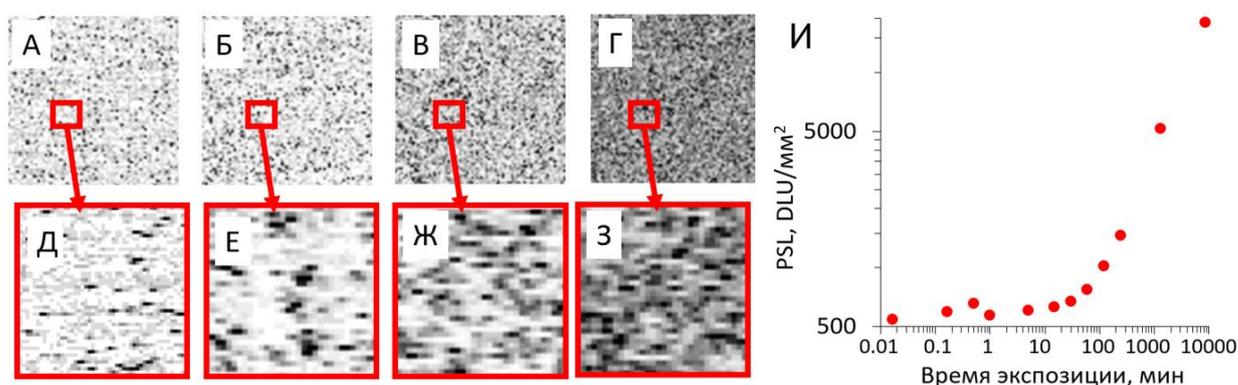


Рис. 57. Отклик пластины *Imaging Plate* на фоновое излучение. Радиографические изображения фонового излучения при различных значениях времени экспозиции: А, Д – 1 минута, Б, Е – 4 часа, В, Ж – 22 часа, Г, З – 6 суток воздействия. По мере увеличения времени экспозиции степень затемнения изображения увеличивается. Размер верхних участков 8×8 мм, размер нижних $1,5 \times 1,5$ мм. И – график отклика радиографической пластины на фоновое излучение на единицу площади (DLU/mm^2) в зависимости от времени.

Зависимость отклика фонового излучения, приведенного к площади, от времени описывается квадратным уравнением (14),

$$PSL = -0,0002 \cdot t^2 + 3,7093 \cdot t + 575,24 \quad (14),$$

где PSL – это единицы запасенной люминесценции, нормированные на единицу площади: DLU/mm^2 , t – время экспозиции, мин. В предыдущих исследованиях [150] зависимость отклика пластины на фоновое излучение выражалось иной зависимостью (уравнение 9 в главе 1.3.2), что, возможно, объясняется использованием радиографической системы другого производителя и иного программного обеспечения.

Мы наблюдали образование кластеров при 4-часовой экспозиции (рис. 57 Е), размер этих кластеров был меньше размера отклика от отдельно летящей альфа- или бета-частицы (рис. 58). При дальнейшем экспонировании не было отмечено роста участков почернения. Это отличается от предыдущих результатов [150], где кластеры имели больший размер, сопоставимый с размером отклика от альфа- или бета-частиц.

Изображения отдельных альфа- и бета-частиц на радиограмме

При кратковременной (1-2 секунды) экспозиции эталонных альфа- и бета-источников для альфа- и гамма-спектроскопии (^{239}Pu , $E_\alpha = 5,1$ МэВ; ^{60}Co , $E_{\beta \text{ средняя}} = 95,8$ кэВ, $E_\gamma = 1332$ и 1173 кэВ) были обнаружены сигналы в виде затемнения от отдельных альфа- и бета-частиц (рис. 58). Поскольку запасающий слой пластины имеет толщину меньше миллиметра, при кратковременной экспозиции влиянием гамма-излучения можно пренебречь. Средние значения площади отклика и PSL от отдельных альфа- и бета-частиц существенно различались: 70 пикселей и 1750 DLU для альфа-частицы и 25 пикселей и 350 DLU для бета-частицы. Это можно объяснить разницей в энергии и неполным поглощением бета-частиц фосфорным слоем запасающей пластины.

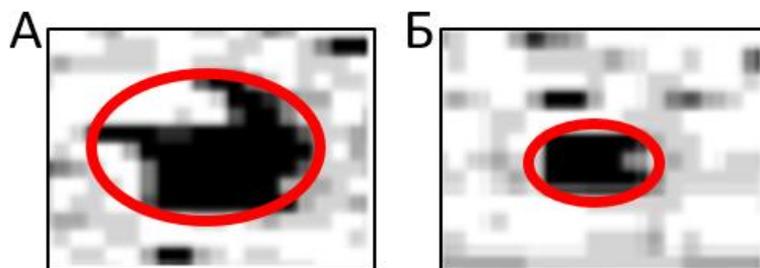


Рис. 58. Изображения отдельно летящих альфа-(а) и бета-частиц (б). Среднее значение PSL для альфа-частицы составило 1750 DLU, размер пятна — 70 пикселей; для бета-частицы — 350 DLU, размер пятна — 25 пикселей. Источник альфа-частиц ^{239}Pu , энергия 5,1 МэВ; источник бета-частиц ^{60}Co ($E_{\beta \text{ средняя}} = 95,8$ кэВ, $E_\gamma = 1332$ и 1173 кэВ). Размер радиографических изображений (а) и (б) составляет 0,5x0,4 мм.

При анализе проб окружающей среды отклик радиографической пластины на отдельные альфа- и бета-частицы не различим, поскольку для получения информативного сигнала на радиограмме приходится увеличивать время экспозиции до нескольких десятков или сотен минут. Число частиц на единицу площади увеличивается, отклик от них перекрывается. В этом случае можно ожидать, что общее значение PSL будет выше для альфа-излучения, но для достоверного сравнения разных гетеронуклидных проб необходимо решить вопрос о связи активности, энергии источника, времени его экспонирования и полученного отклика на радиограмме.

Градуировка по времени экспозиции, активности источника и энергии распада радионуклида

Для градуировки отклика Imaging Plate определяли зависимость PSL (в DLU) от активности источника (Бк), его энергии (кэВ), типа излучения и времени экспозиции.

Зависимость PSL (DLU/мм²) от времени экспозиции можно описать степенными функциями (15) для каждого отдельного источника активности с уменьшающимся временным коэффициентом (D) и показателем степени (y) по мере уменьшения энергии α - или β -частиц (рис. 59 А, таблица 14).

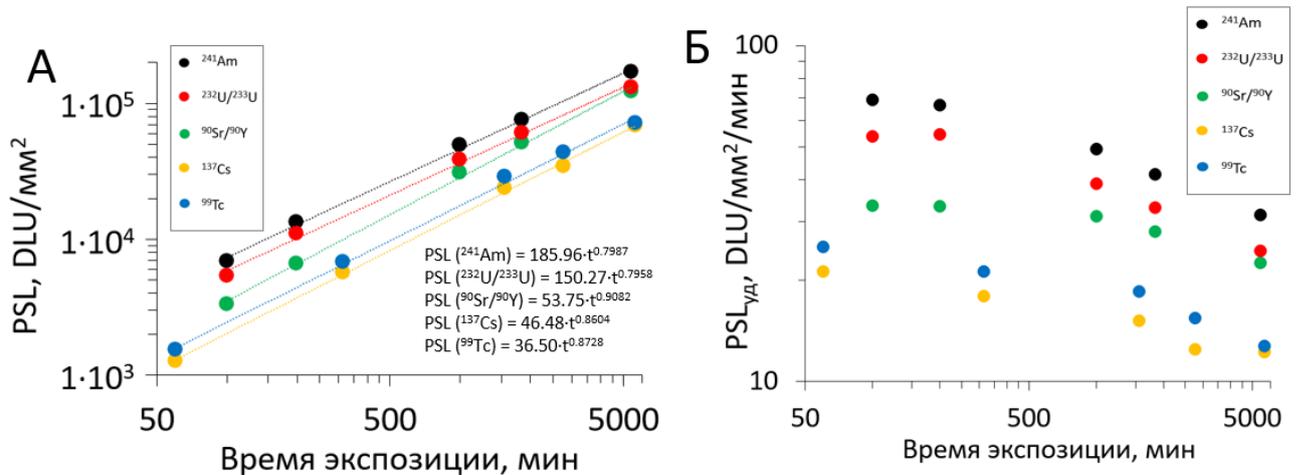


Рис. 59. Зависимость отклика запаивающей пластины от времени экспозиции: PSL от времени экспозиции (А) и прирост удельной PSL от времени экспозиции (Б).

$$PSL = D \cdot t^y. \quad (15)$$

Следует отметить, что сигнал от референсного образца ⁶³Ni не был обнаружен при любом времени экспозиции, а это означает, что энергия его β -частиц после затухания в покровном защитном слое запаивающей пластины (толщина 7 мкм) и покрытия образца (толщина 5 мкм) находится ниже предела обнаружения запаивающей пластины.

Таблица 14. Время экспозиции и коэффициент эффективности для референсных образцов.

Радионуклид	Энергия альфа-излучения, средняя энергия бета-излучения, кэВ	Коэффициент D (уравнение 15)	Коэффициент эффективности (уравнение 16)
²⁴¹ Am	5464	186	24
²³² U/ ²³³ U	5302/4813,4	150	20
⁹⁰ Sr/ ⁹⁰ Y	218/912	54	15
¹³⁷ Cs	205,6	46	12
⁹⁹ Tc	117,5	36	12
⁶³ Ni	26,8	Не обнаружено	Не обнаружено

С увеличением времени экспозиции прирост удельной PSL (DLU/мм²/мин) снижается (рис. 59 Б). До 500 минут экспозиции снижение удельного PSL носит нелинейный характер, а после 500 минут экспозиции зависимость становится линейной. Все нуклиды ведут себя одинаково на протяжении всего времени экспозиции. Время экспозиции влияет на сравнение источников различной активности друг с другом. Поэтому для сравнения различных источников между собой необходимо использовать одинаковое время экспозиции. При определении НР_{fr} исследуется одна радиограмма с одной и той же экспозицией.

Уменьшение прироста удельной PSL со временем можно объяснить затуханием сигнала при длительных экспозициях (до 6000 минут), как было показано ранее в различных исследованиях по выдерживанию Imaging Plate в темном месте после экспонирования [155,156].

Зависимость удельной PSL от активности радионуклида можно приблизительно описать линейной зависимостью (16), причем коэффициент эффективности увеличивается с увеличением энергии распада (рис. 60).

$$PSL_{уд} = \varepsilon \cdot A, \quad (16)$$

где ε – коэффициент эффективности регистрации излучения, DLU/Бк, A – значение активности источника излучения, Бк.

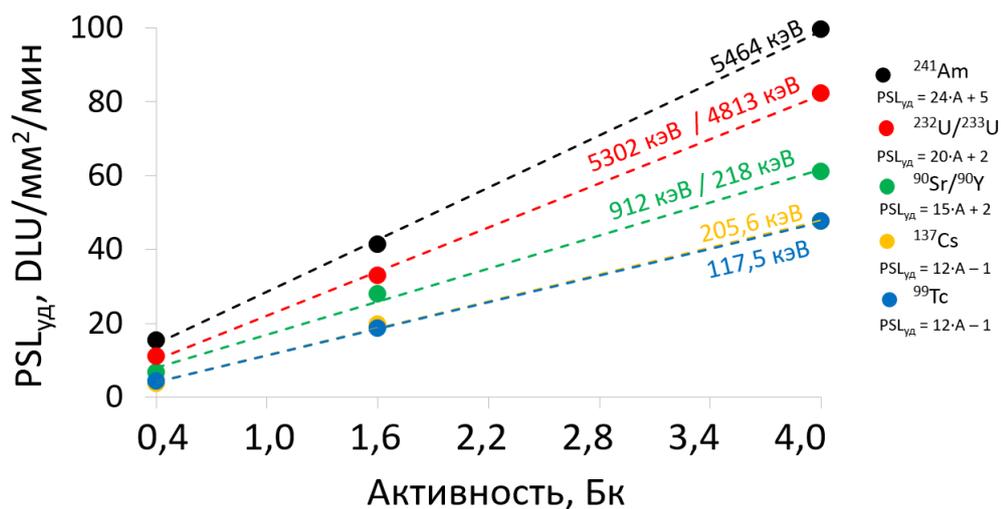


Рис. 60. Градуировка отклика Imaging Plate по эффективности. Зависимость прироста удельной PSL в единицу времени от активности образца.

Все линии аппроксимации не пересекают точку (0;0) из-за фонового излучения, которое невозможно полностью исключить из радиографического изображения.

Доказано, что прирост удельной PSL имеет прямую корреляцию с активностью пробы, в первом приближении это изменение можно принять за прямую пропорциональность в диапазоне от 0,4 до 4 Бк/источник, что соответствует активности проб окружающей среды. Это означает, что можно сравнивать образцы разной активности между собой. Исследуемые радионуклиды в различных радиоактивно загрязненных образцах обычно входят в диапазон энергий и типов распада, исследованный в работе. Поэтому, зная диапазон коэффициентов эффективности для указанных радионуклидов, можно сравнивать объекты с близким радионуклидным составом между собой.

Верхним пределом детектирования метода радиографии с использованием запаасающих пластин Imaging Plate является предел физической чувствительности пластины – 101 тыс. DLU на пиксель за время экспозиции. Минимальное достоверное время экспозиции составляет около 1 минуты с учетом неизбежной погрешности при установке пластины на образец. Расчет пределов детектирования проводился для двух радионуклидов: с низкой энергией распада (^{137}Cs) и высокой энергией распада (^{241}Am) по уравнению (16) для каждого радионуклида, соответственно (рис. 60). Максимальная детектируемая активность ^{241}Am составляет 2,4 МБк/мм², а ^{137}Cs – 4,8 МБк/мм². Для успешного обнаружения PSL должен превышать 580 DLU/мм²/мин, что означает 24 Бк/мм² для ^{137}Cs и 48 Бк/мм² для ^{241}Am . Таким образом, диапазон чувствительности Imaging Plate составляет 5 порядков по величине активности.

3.3.2. Доля активности, заключенной в частицах, в общей активности образца

Результаты градуировки пластины Imaging Plate и отклика фонового излучения были использованы для сравнительного полуколичественного радиографического анализа проб почв окружающей среды. Проанализированы три образца, отобранных в местах чернобыльского радиоактивного загрязнения (рис. 61): почва и мох Рыжего Леса (Чернобыльская зона отчуждения), торфяно-болотная почва, отобранная возле бывшего населенного пункта Масаны (Полесский Государственный Радиационно-Экологический заповедник, Гомельская область, Беларусь) и почва, отобранная возле населенного пункта Кожаны (Новозыбковский район, Брянская область). В первых двух образцах были обнаружены «горячие» частицы.

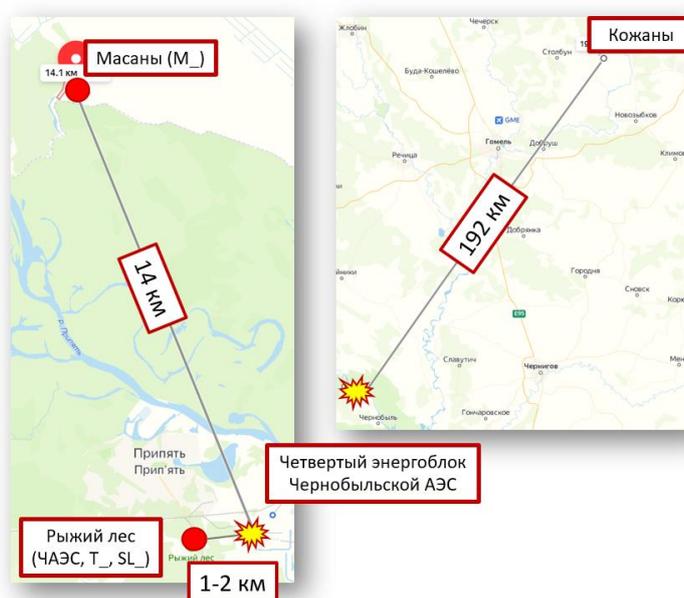


Рис. 61. Карта с указанием места отбора проб.

Радиографические изображения образцов с разной активностью показывают разную степень затемнения на изображениях (рис. 62 А, Б, В). Для обнаружения «горячих» частиц в соответствии с критерием радиографического изображения «горячей» частицы (рис. 41) был выбран оптимальный диапазон DLU для всех радиограмм (рис. 62 Г, Д, Е).

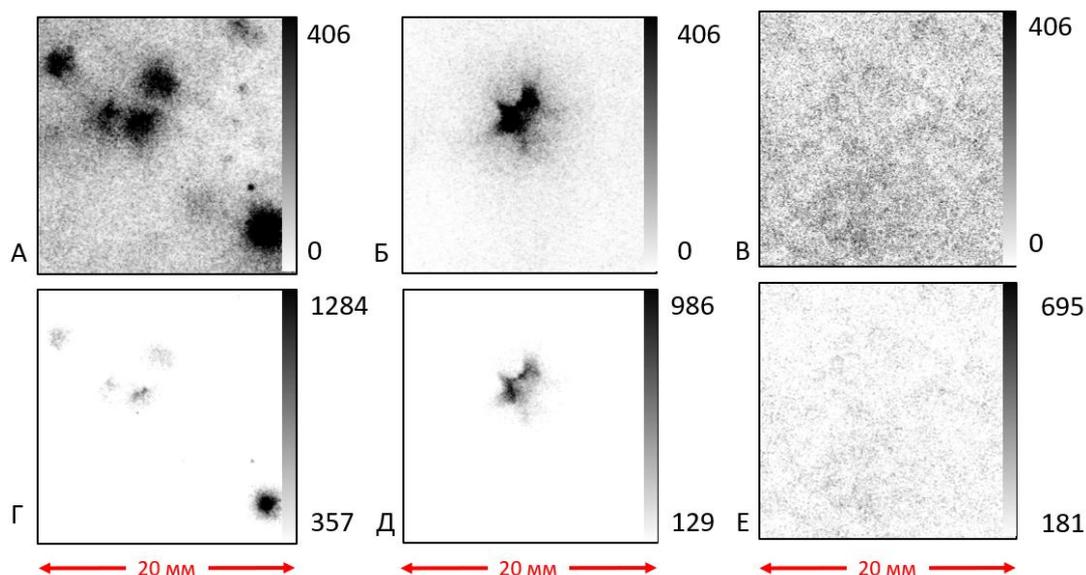


Рис. 62. Радиограммы проб, отобранных на различных участках: А, Г – мох, отобранный в районе Чернобыльской АЭС (проба ЧАЭС); Б, Д – торфяная почва, отобранная возле н.п. Масаны; В, Е – почва, отобранная возле н.п. Кожаны. На шкалах указаны значения максимальной и минимальной фотостимулированной люминесценции (PSL), выраженные в DLU.

В образце почвы и мхов из зоны отчуждения Чернобыльской АЭС выделены две фракции, растительная и минеральная. В растительной части – во мхе – частиц было обнаружено значительно меньше, чем в минеральной части (рис. 63), при этом мхи считаются аккумуляторами «горячих» частиц [18,61]. Вероятно, после высыхания образца все «горячие» частицы выпали из мха в минеральную часть.

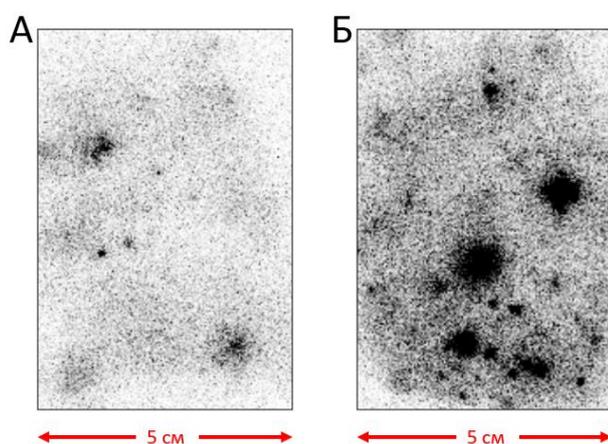


Рис. 63. Радиограммы растительной и минеральной фракций проб мха и почвы, отобранных в зоне отчуждения Чернобыльской АЭС, экспозиция 3 часа. А – растительная часть, Б – минеральная часть образца.

Для долгосрочного прогноза распространения радионуклидов в окружающей среде представляют интерес данные о доле активности, заключенной в «горячих» частицах (HP_{fr}). При увеличении расстояния от источника загрязнения доля активности в «горячих» частицах падает, причем на расстоянии 190 км частиц не было обнаружено (рис. 64 А), так же, как и не был обнаружен ^{241}Am (рис. 64 Б). В точке на расстоянии 1-2 км от четвертого энергоблока ЧАЭС HP_{fr} составляет около 8%, что превышает значения в остальных исследуемых точках. Также соотношение активностей ^{241}Am и ^{137}Cs в этой точке принимает наибольшие значения (рис. 64 А, Б).

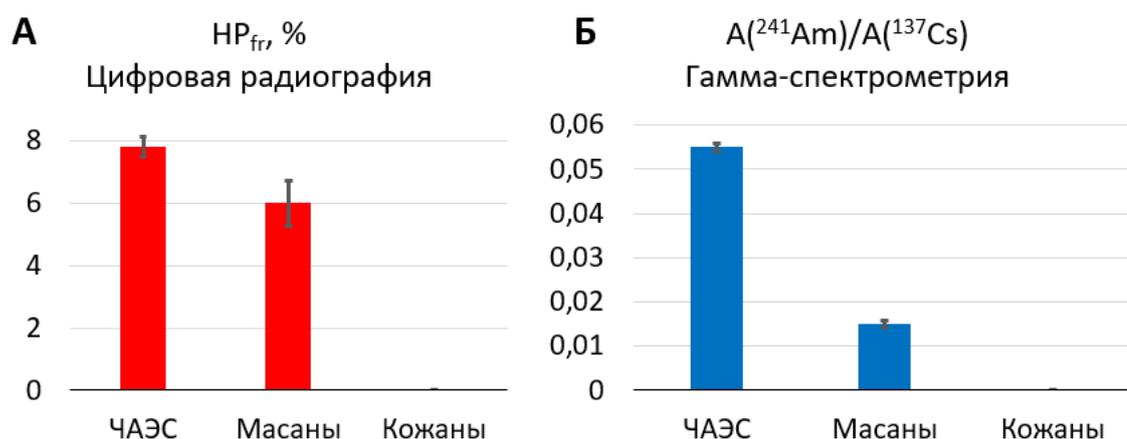


Рис. 64. А – HP_{fr} (%), определенная с использованием цифровой радиографии. Б – соотношение активностей ^{241}Am и ^{137}Cs в тех же образцах.

Прямая корреляция между HP_{fr} и соотношением активностей ^{241}Am и ^{137}Cs объясняется тем, что наличие ^{241}Am сопряжено с присутствием топливных урановых «горячих» частиц в зонах чернобыльского загрязнения.

3.4. Неразрушающая диагностика «горячих» частиц Чернобыльского происхождения

Наряду с радиографическим анализом ГЧ в почвенных пробах, была проведена экстракция отдельных ГЧ достаточно большого размера для проведения локального микроанализа.

3.4.1. Морфология и элементный состав «горячих» частиц

«Горячие» частицы были выделены из проб почв, отобранных к западу от аварийного энергоблока Чернобыльской АЭС, на западном Чернобыльском следе, а также были отобраны из северного Чернобыльского следа (рис. 65 – 70).

По размерам все изученные Чернобыльские частицы можно разделить на две группы: размером более 20-25 мкм (SL10, SL6, T1, T4, 72/91, M3, M5, M7, SL5, SL11, SL13), которые были подвергнуты ряду спектрометрических анализов (МСВИ, XAS), и размером менее 20 мкм (T5, T2, T7, SL12, M1), для которых применялись только радиографические исследования и РЭМ с РСМА.

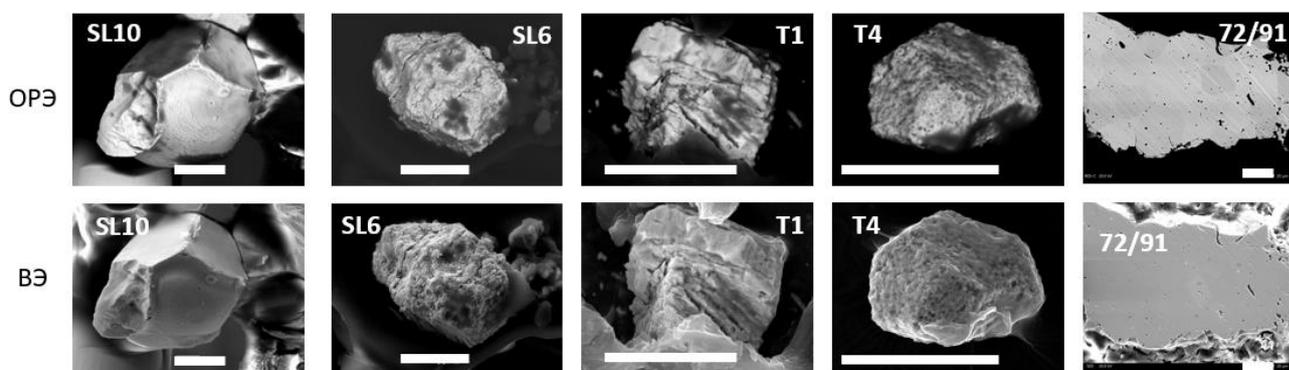


Рис. 65. РЭМ-изображения «горячих» частиц Западного следа: SL10, SL6, T1, T4, 72/91 в режиме OPЭ и режиме ВЭ. Масштабная линейка 20 мкм.

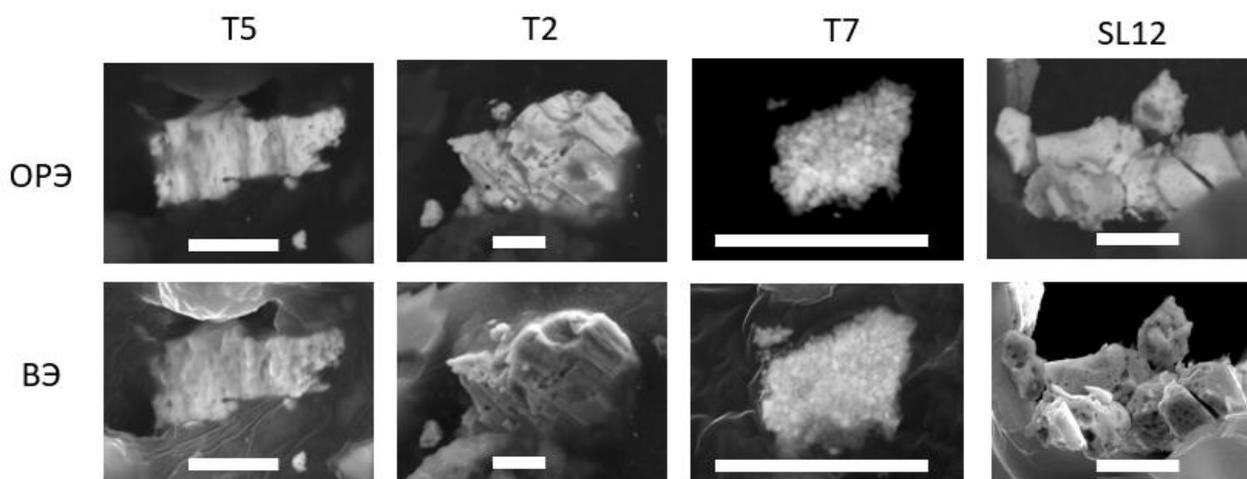


Рис. 66. РЭМ-изображения «горячих» частиц Западного следа в режиме OPЭ и в режиме ВЭ: T5, T2, T7, SL12. Масштабная линейка: 5 мкм.

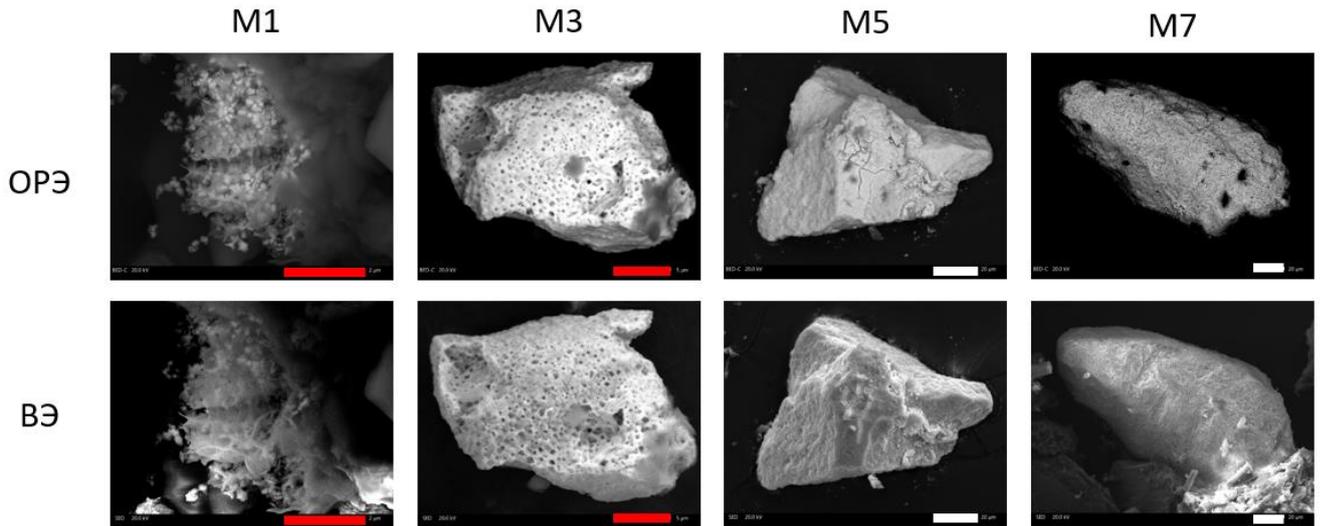


Рис. 67. РЭМ-изображения «горячих» частиц Северного следа в режиме ОРЭ и в режиме ВЭ: M1, M3, M5, M7. Масштабные линейки: красная – 5 мкм, белая – 20 мкм.

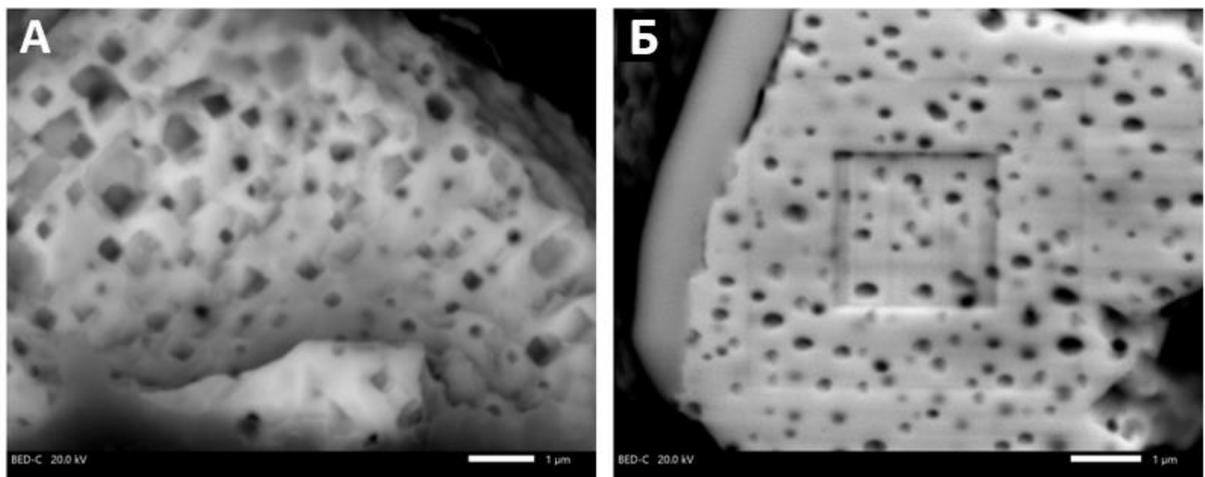


Рис. 68. РЭМ-изображения поверхностных (А) и внутренних (В) пор частицы M3 в режиме ВЭ. Масштабная линейка 1 мкм

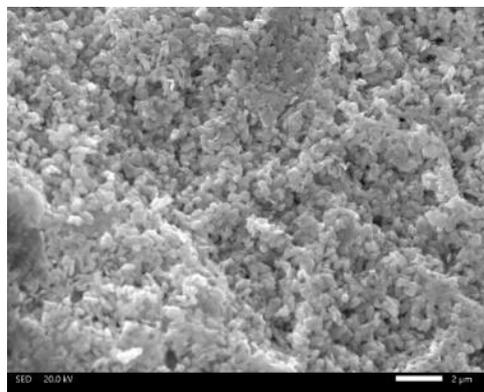


Рис. 69. Приближенное РЭМ-изображение «горячей» частицы M7 в режиме ВЭ. Масштабная линейка 2 мкм.

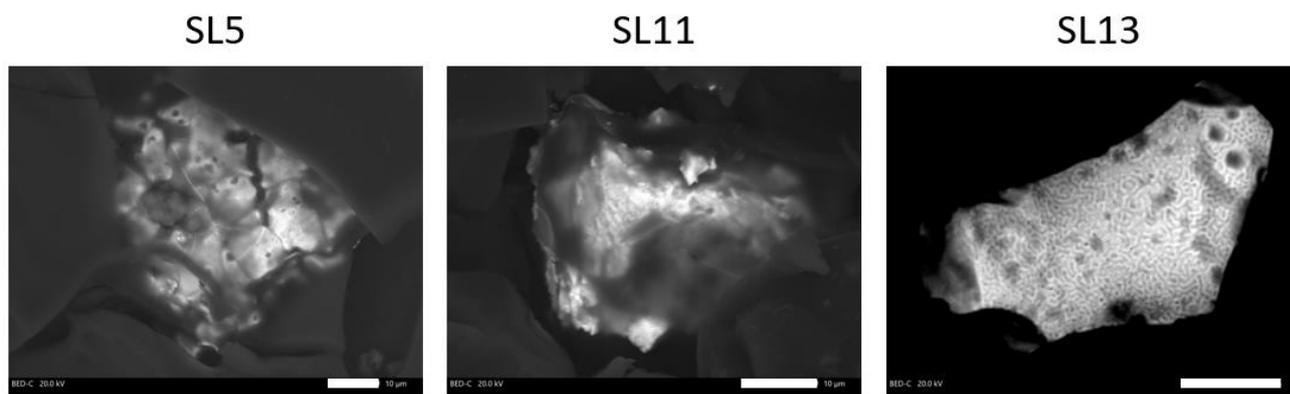


Рис. 70. РЭМ-изображения «горячих» частиц в режиме ОПЭ: *SL5*, *SL11*, *SL13*. Масштабная линейка 10 мкм.

Частицы различаются по форме и характеру поверхности. Частицы *SL10* и *72/91* морфологически резко отличаются от всех остальных частиц. *SL10* имеет гладкую поверхность и форму с отчетливыми гранями и ребрами исходных топливных зерен. На разрезе частицы *72/91* видны единичные межзеренные поры и в режиме ОПЭ прослеживаются разноориентированные зерна, что характерно для исходного керамического уран-диоксидного топлива. Остальные 14 частиц имеют негладкую на субмикронном уровне поверхность (РЭМ-изображения частиц см. на рис. 65 и 66, 67, 70). Более конкретное понимание морфологии частиц помогает выделить четыре частицы с более или менее четкой слоистостью: *SL6*, *T1* (рис. 65), *T5* и *T2* (рис. 66). Частицы *SL6* и *T1* морфологически схожи друг с другом, о чем свидетельствует их слоистая структура и трещины на поверхности. Частицы *T4* (рис. 65) и *M3* (рис. 67) имеют форму, имеющую слабо очерченные ребра и грани, в них наблюдается большое количество внутризеренных пор выхода газов-продуктов деления по всей поверхности частицы, на поверхности частицы видны поры выхода газов, но отсутствуют следы слоистости и трещин поверхности частицы.

Частицы *SL5* (рис. 70) и *SL12* (рис. 66) демонстрируют явную склонность к разрушению, они состоят из микрометровых зерен с видимыми гранями и углами и с субмикронными порами на поверхности. Частицы *T7* (рис. 66) и *M1* (рис. 67) являются наименьшими из исследованных частиц и их поверхность состоит из сферических субмикронных фрагментов, на поверхности частицы *M1* прослеживается слоистость.

Частица *M3* является уникальной по морфологии поверхности (рис. 67 Б). Ее видимый на РЭМ-изображении размер 25 x 20 мкм. Частица имеет форму, близкую к изометричной, на поверхности прослеживаются рёбра и грани. Поверхность частицы пористая, причем плотность пор высокая – поры и создают «ажурный» характер поверхности. Поры на поверхности частицы *M3* имеют необычные для топливных реакторных частиц кубическую и октаэдрическую формы. Сверху частицы есть небольшой отросток размером 2 x 2 мкм. Морфология пор на поверхности

частицы **M3** соответствует кристаллографическим параметрам диоксида урана. Был сделан срез частицы с помощью ионного пучка для того, чтобы исследовать форму пор внутри частицы (рис. 68). Было обнаружено, что внутризеренные поры имеют обычную для отработанного топлива сферическую форму, отражающую высокое давление газов – продуктов деления урана при выгорании топлива.

Частицы **M5** и **M7** отличаются от описанных ранее. Они имеют большой размер: 80 x 70 мкм и 160 x 80 мкм, соответственно. Частица **M5** (рис. 67) имеет изометричную форму. Поверхность частицы рыхлая, покрытая неглубокими порами, выделяются плоские грани. На сколе, обращенном перпендикулярно пучку электронов, присутствуют разнонаправленные трещины длиной до 30 мкм. Прослеживаются ребра, возможно, они являются результатом скола частицы большего размера. Форма частицы **M7** (рис. 67) удлиненная, поверхность рыхлая, с крупными (3x3 мкм) порами.

Поверхность частицы **M7** при приближении (рис. 69) представляет собой равномерную агломерацию частиц размером около 200 x 200 нм. Размер данной частицы позволил определить, что данная частица имеет желтый цвет, что характерно для соединений уранил-катиона.

Размер частицы **SL11** около 30x25 мкм. Частица изометричной формы, поверхность неровная, шероховатая, частично закрыта компонентами почвенной пробы – минеральными или органическими.

Размер частицы **SL13** – 35x20 мкм. Частица продолговатой формы, повернута наверх плоской стороной, равномерно покрыта каналами извилистой формы диаметром около 0,5 мкм. Вероятно, это поверхность зерна, на которой видны межзеренные каналы. Помимо большого числа межзеренных каналов, в верхнем правом углу регистрируется три относительно больших (диаметр 1,5-3 мкм) внутризеренных канала.

По данным РСМА все частицы состоят из U и O, и содержат небольшое количество циркония – менее 1 процента от суммы (U+Zr) или вовсе не содержат его (табл. 16), поэтому, согласно принятой классификации [59], эти частицы можно отнести к разряду уран-оксидных частиц.

3.4.2. Степень выгорания топлива – материала «горячих» частиц

Исходное уран-диоксидное топливо, загруженное в реактор РБМК на четвертом энергетическом блоке Чернобыльской АЭС, имело обогащение около 2%, то есть, соотношение $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ составляло примерно 0,02, а соотношение $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ было равно нулю. Согласно данным МСВИ (таблица 15), частицы **SL6**, **SL5**, **SL11**, **SL13**, **M3** и **T1** имеют похожие соотношения

$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ и $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ – менее 0,012 и более 0,0021, соответственно, в то время как в частицах **SL10** и **72/91** они имеют значения около 0,02 и 0,001, соответственно.

Таблица 15. Измеренные свойства «горячих» частиц.

Частица	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ (МСВИ)	$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ (МСВИ)	$A(^{241}\text{Am})/A(^{137}\text{Cs})$	Zr, атомные % (РСМА)
T1	0,01201±0,00007 (IONTOF)	0,00221±0,00003 (IONTOF)	0,07±0,01	0,10±0,01
T4	Не определено	Не определено	0,09±0,01	0,20±0,01
SL5	0,0113±0,00011 (CAMECA)	0,00213±0,00011 (CAMECA)	2,3±0,1	0
SL6	0,01113±0,00009 (IONTOF)	0,00212±0,00004 (IONTOF)	0,05±0,01	0,10±0,01
SL10	0,02062±0,00018 (IONTOF)	0,00078±0,00004 (IONTOF)	0,008±0,001	0
SL11	0,0094±0,0001 (CAMECA)	0,0023±0,0001 (CAMECA)	0,06±0,01	0
SL13	0,0073±0,00009 (CAMECA)	0,0029±0,00009 (CAMECA)	0,04±0,01	0
M3	0,0071±0,00005 (SNMS+IONTOF)	0,0025±0,00002 (SNMS+IONTOF)	0,04±0,01	1,0±0,1
72/91	0,0215±0,00014 (CAMECA)	0,0015±0,00012 (CAMECA)	$(0,7\pm 0,1)\cdot 10^{-4}$	0

Полученные значения изотопных соотношений урана коррелируют с данными изотопных отношений в топливе РБМК-1000 с различными значениями выгорания [179], а высокое содержание ^{235}U и низкое содержание ^{236}U свидетельствуют о минимальном выгорании топлива в частицах **SL10** и **72/91**. Величина выгорания, рассчитанная по уравнению (12) для частицы **SL10**, составила 3,9 МВт·день/кг(U), а для частицы **72/91** – 5,0 МВт·день/кг(U).

Соотношения изотопов урана для остальных частиц также соответствуют выгоранию топлива в реакторах РБМК при длительной эксплуатации топлива, поскольку содержание ^{235}U

снизилось с 2% до близкого к природному соотношению (ок. 0,7%), при этом был обнаружен ^{236}U . Значения выгорания для **SL6** и **T1** составили от 13,9 до 17 МВт·день/кг(U) (таблица 15, 16).

Низкое значение соотношения активностей ^{241}Am и ^{137}Cs в частицах **SL10** и **72/91** ($0,008$ и $0,7 \cdot 10^{-4}$, соответственно) по сравнению с другими частицами, у которых удельная активность ^{241}Am примерно на порядок выше, также свидетельствует о низкой величине выгорания, поскольку этот радионуклид представляет собой продукт распада ^{241}Pu , который в больших количествах образуется только при длительной эксплуатации ядерного топлива. Еще одна частица, которая выделяется своим соотношением активностей ^{241}Am и ^{137}Cs – это частица **SL5**, соотношение для которой составляет 2,3. Эта величина на два и более порядка выше, чем в остальных рассматриваемых частицах. Такое соотношение может свидетельствовать о высокой степени вымывания цезия за время пребывания частицы в условиях окружающей среды.

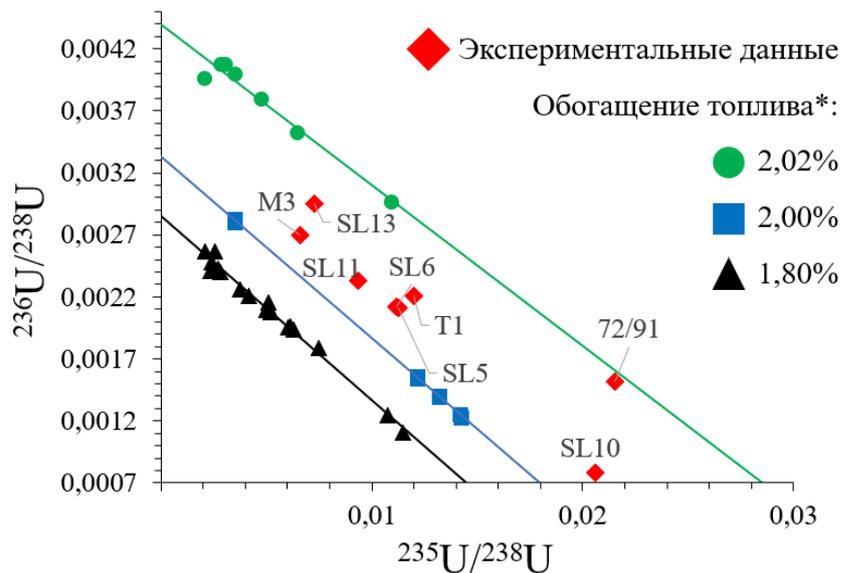


Рис. 71. Изотопное соотношение урана топлива РБМК-1000 разного обогащения [220] (* – литературные данные для топлива с различной степенью выгорания) [179]. Изотопное соотношение урана «горячих» частиц чернобыльского топлива, установленное методом масс-спектрометрии вторичных ионов – красные точки.

В работе [179] по данным анализа диоксидного уранового топлива в реакторах РБМК с различным обогащением урана были определены изотопные отношения $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ и $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ в топливных элементах с различными значениями выгорания. Значения обогащения урана изученных нами «горячих» частиц лежат между изотопным соотношением урана топлива РБМК с 2,00 и 2,02% обогащением [179] (рис.71), что соответствует обогащению урана на 4-м энергоблоке ЧАЭС [44].

3.4.3. Степень окисления урана в «горячих» частицах

Пики поглощения XANES спектров частиц **SL10**, **SL13**, **M3** на L_3 -крае урана (рис. 72 А) находятся в том же положении, что и пик спектра референсного UO_2 . Это указывает на то, что в указанных частицах уран имеет степень окисления такую же, как и в диоксиде урана. Более точное определение степени окисления урана в «горячих» частицах затрудняется ввиду их малых размеров и, как следствие, уширения пиков на спектрах XANES. Для более точного определения степеней окисления урана в «горячих» частицах необходимо использование фокусировки синхротронного излучения с небольшими потерями в интенсивности излучения, а также применения метода с высоким энергетическим разрешением (HERFD).

Посткраевые структуры спектра частицы **M3** соответствуют посткраевым структурам спектра референсного диоксида, однако они значительно менее выражены: интенсивность волны со значением максимума на энергии 17205 эВ заметно ниже для частицы, чем для диоксида. Положения главных пиков на XANES спектрах частиц **SL5** и **SL11** соответствуют положению этих пиков на спектрах референсного образца оксида UO_3 .

Пики спектров HERFD XANES частицы **SL6** на M_4 крае урана вместе с пиками поглощения XANES-спектра на L_3 крае урана (рис. 72 Б, 73) находятся в том же положении, что и пики спектров референсного UO_3 . Это указывает на степень окисления урана в этой частице, соответствующую степени окисления урана в UO_3 . Следует отметить, что HERFD XANES спектроскопия на M_4 крае урана является уникальным методом определения степеней окисления следовых количеств элементов [106,221,222], при этом для анализа «горячих» частиц она используется впервые. Белая линия спектра HERFD XANES на L_3 крае урана частицы **T1** соответствует положению белой линии спектра референсного оксида UO_3 . Положение белой линии спектра HERFD XANES частицы **T4** (L_3 край урана) совпадает с положением белой линии референсного оксида UO_2 .

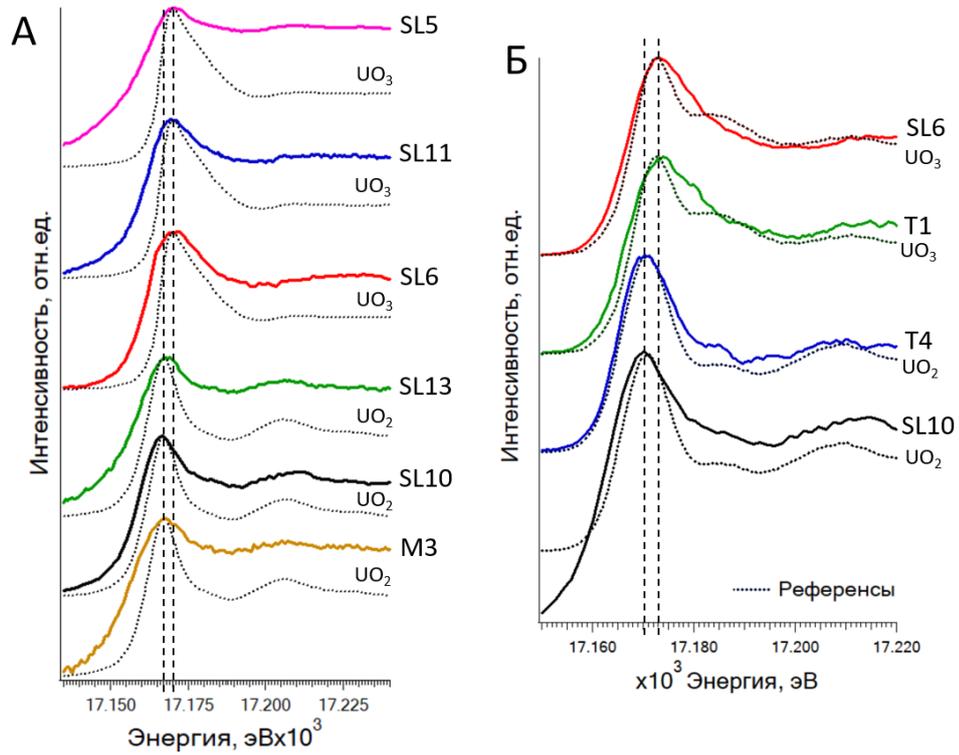


Рис. 72. XANES спектры «чернобыльских «горячих» частиц **SL5**, **SL11**, **SL6**, **SL13**, **SL10** и **M3** вместе со спектрами референсных образцов оксидов урана UO_2 и UO_3 (А). HERFD XANES спектры на L_3 -крае урана «горячих» частиц **SL6**, **T1** и **T4** и XANES спектр на L_3 -крае урана «горячей» частицы **SL10** вместе со спектрами референсных образцов оксидов урана UO_2 и UO_3 (Б).

Главные пики XANES и HERFD XANES спектров на L_3 крае урана (рис. 72) шире, чем пики поглощения стандартных оксидов урана, что можно объяснить малым размером частиц.

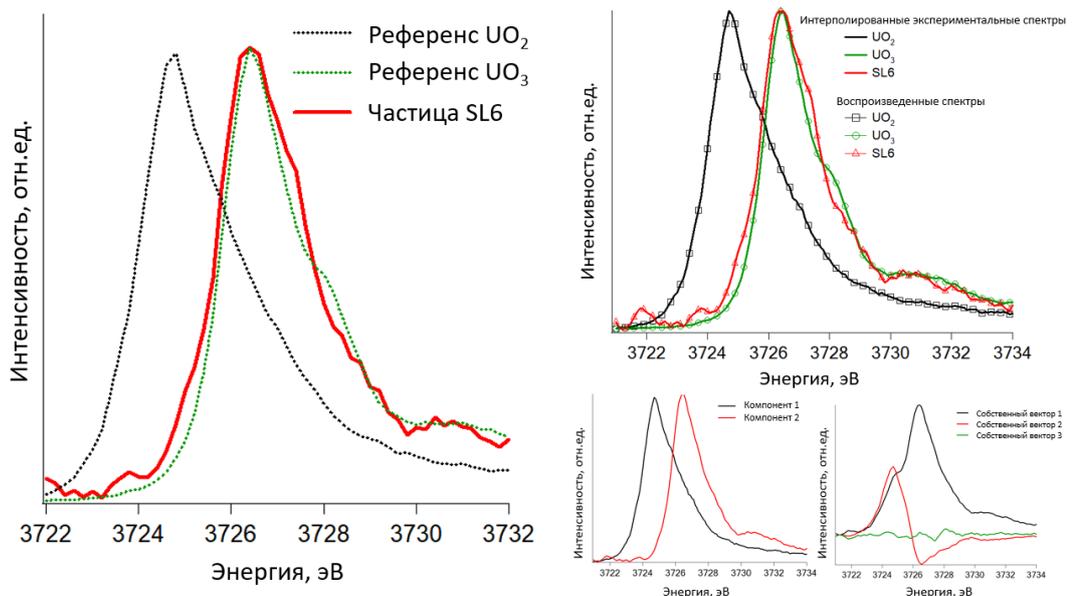


Рис. 73. Анализ линейной комбинации спектров референсных оксидов урана в спектре частицы **SL6** на M_4 крае урана.

Количественный анализ содержания урана в различных степенях окисления в частице **SL6** проводили методом спектрального разложения с использованием программного обеспечения ITFA. Экспериментальные спектры HERFD XANES на M_4 крае урана оксидов и частицы **SL6** были воспроизведены (рис. 73 А) с использованием линейных комбинаций двух извлеченных компонентов спектра (рис. 73 Б). Первые два собственных вектора (остаток от линейной комбинации компонентов) показывают ненулевой сигнал, собственный вектор 3 находится на нулевом уровне (рис. 73 В, Г), таким образом оба компонента необходимы и достаточны для описания спектра частицы **SL6**. Спектры выделенных компонентов относятся к валентным состояниям урана, соответствующих оксидам UO_2 и UO_3 . Подсчитано, что уран в частице **SL6** находится в степенях окисления +4 и +6 в следующем соотношении: 0,2% U^{+4} и 99,8% U^{+6} .

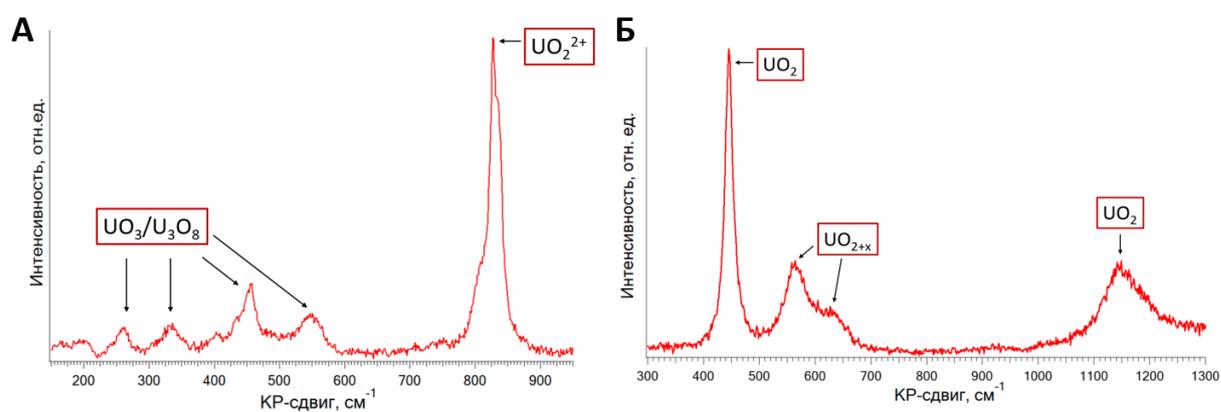


Рис. 74. Спектры комбинационного рассеяния «горячих» частиц: (А) **M7**; (Б) **72/91**.

Степени окисления урана в частицах **M7** и **72/91** были определены с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния (рис. 74). Самый интенсивный пик спектра частицы **M7** (около 860 см^{-1}) относится с симметричным колебаниям связей уран-кислород в уранил-катионе [223], то есть мы можем сделать вывод о том, что уранил – основная форма содержания урана в этой частице (рис. 74 А). В регионе со значением КР-сдвига меньше 600 см^{-1} наблюдаются пики с меньшей интенсивностью, соответствующие примесным оксидам урана: UO_3 и U_3O_8 (таблица 7).

Спектр комбинационного рассеяния частицы **72/91** (рис. 74 Б) показывает по наличию характерных пиков для диоксида урана (445 и 1151 см^{-1}) и пиков, характерных для появления в структуре дополнительного кислорода и образования кластеров Виллиса (560 и 620 см^{-1}), что частица состоит из диоксида урана, окисленного на поверхности до UO_{2+x} , где x находится в пределах от 0,05 до 0,25.

3.4.4. Обобщение результатов исследования черномыльских «горячих» частиц

Были исследованы «горячие» частицы, выделенные из почв, отобранных на Западном следе (в Рыжем лесу) и на северном следе Чернобыльской аварии (возле бывшего населенного пункта Масаны). Все обнаруженные 16 частиц можно отнести к уран-оксидным [25,224].

Спектры XANES доказали, что степень окисления урана в частицах **SL10**, **SL13**, **T4**, **72/91** и **M3** равна +4. Эти частицы принадлежат к подгруппе частиц UO_2 , согласно классификации, представленной в работах [25,224], где топливные уран-оксидные «горячие» частицы подразделяются на два типа: UO_2 и UO_{2+x} . В данной классификации вторая группа включает в себя, в том числе, и U_3O_8 , и UO_3 . Группа UO_2 относительно стабильна в условиях окружающей среды, а период их полураспада ранее был оценен на основе экспериментального моделирования в 70 лет [69]. При детальном изучении морфологии частиц **SL10** и **72/91** (рис. 64) было установлено, что исходные частицы керамического диоксида урана (материал топливных таблеток), очевидно, не подвергались значительному воздействию нейтронного потока: грани и края зерен плотные и гладкие. Данные МСВИ показали чрезвычайно низкую степень выгорания топлива – материала частиц **SL10** и **72/91**. Поверхность частиц **T4** и **M3** пористая, с каналами выхода газов (рис. 64, 66), что в совокупности с высоким содержанием ^{241}Am позволяет предполагать высокую степень выгорания топливного материала частицы. Поверхность скола частиц **SL13** (рис. 69) содержит следы каналов газов – продуктов деления. Данные МСВИ показали одинаково высокую степень выгорания топлива частиц **M3** и **SL13** (таблица 15, 16). Таким образом, частицы, в которых уран находится в четырехвалентном состоянии, как с высокой степенью выгорания топлива – материала частиц, так и с низкой степенью выгорания, не имеют следов разрушений и расслаивания за 30 лет (и за 5 лет для частицы **72/91**) пребывания в окружающей среде.

Группа частиц с ураном в шестивалентном состоянии (**SL5**, **SL6**, **SL11**, **T1**, **M7**) резко отличается по морфологическим особенностям. Процесс разрушения частиц искажил первоначальную форму частиц; в отдельных участках отмечена слоистость, характерная для оксидов и оксигидроксидов $U(VI)$ [225]. По результатам МСВИ, их степень выгорания была высокой для чернобыльского топлива. Согласно той же классификации топливных частиц [25,224], частицы **SL6** и **T1** можно отнести к подгруппе частиц UO_{2+x} , которая менее стабильна, а время ее полураспада оценивается в диапазоне от 1 до 14 лет [69].

Детальные исследования целого ряда топливных частиц, находящихся на протяжении 30 лет в одном и том же районе зоны отчуждения (т.е. в одинаковых условиях окружающей среды), показывают, что скорость разрушения частиц, по всей вероятности, зависит не столько от условий окружающей среды, сколько от исходного состояния частиц, а именно: от степени окисления

урана. По нашим данным, степень выгорания топлива не оказывает существенного влияния на поведение частиц в окружающей среде (таблица 16).

Таблица 16. Краткая характеристика «горячих» частиц.

Частица и след	Степень выгорания, МВт·день/кг(U)	$A(^{241}\text{Am})/ A(^{137}\text{Cs})$	Валентность урана (метод)	Особенности морфологии
T1 (запад)	14,9	0,07	U(VI) HERFD- XANES	Слоистая частица
T4 (запад)	Не определено	0,09	U(IV) HERFD- XANES	Пористая изометричная частица
SL5 (запад)	10,8	2,3	U(VI) XANES	Состоит из фрагментов с небольшим количеством пор
SL6 (запад)	13,9	0,05	0,2% U(IV) 99,8% U(VI) HERFD- XANES	Слоистая частица
SL10 (запад)	3,9	0,008	U(IV) XANES	Неразрушенные топливные зерна
SL11 (запад)	14,0	0,06	U(VI) XANES	Частица с шероховатой поверхностью
SL13 (запад)	>17	0,04	U(IV) XANES	Гладкая поверхность с обильными межзеренными каналами
M3 (север)	15,1	0,04	U(IV) XANES	Частица с кубическими порами снаружи и сферическими – внутри
M7 (север)	Не определено	Не определен	U(VI) Спектроскопия КР	Большая частица, состоящая из сферических частиц субмикронного размера
72/91 (запад)	5,0	$0,7 \cdot 10^{-4}$	U(IV) Спектроскопия КР	Неразрушенные топливные зерна

Заключение

В работе было исследовано поведение микрочастиц оксидов урана в имитаторах жидкостей организма человека. Полученные данные о трансформации твердой фазы оксидов урана позволят в дальнейшем получить информацию об их влиянии на здоровье при вдыхании или проглатывании, а также о поведении различных радионуклидов, содержащихся в «горячих» частицах, в условиях окружающей среды и, следовательно, оценить долгосрочный риск для персонала, работающего в зонах радиоактивного загрязнения.

Был проведен всесторонний анализ ГЧ Чернобыльского происхождения, отобранных в западном и северном направлениях от аварийного энергоблока. При анализе индивидуальных чернобыльских «горячих» частиц был использован комплекс методов (МСВИ, XANES, КР–спектроскопия, гамма–спектрометрия) для определения изотопных отношений урана и степени окисления урана. Такой комплекс неразрушающих методов характеристики отдельных микрочастиц, применяемый в работе, может быть использован как для целей радиоэкологии, так и для ядерной криминалистики и дозиметрии.

В работе показано на примере анализа радиоактивно загрязненных почв из зоны отчуждения Чернобыльской аварии, что разработанный методический подход к определению доли активности пробы, заключенной в «горячих» частицах, HP_{fr} , с использованием метода цифровой радиографии позволяет неразрушающим способом оценить вклад особой кинетически стабильной формы нахождения радионуклидов, «горячих» частиц, в активность пробы и получать информацию о запасе «горячих» частиц в исследуемых почвах.

Выводы

1. Экспериментально установлены изменения оксидов урана UO_{2+x} , U_4O_9 , U_3O_8 , $\alpha-UO_3$ при выдерживании их в имитаторах жидкостей ЖКТ, лёгочной жидкости и дождевой воды с использованием спектроскопии КР, околоразрывной структуры (XANES) и протяженной тонкой структуры (EXAFS) спектров рентгеновского поглощения: наиболее выраженные изменения наблюдаются в U_4O_9 при воздействии легочной жидкости: происходит изменение кислородной стехиометрии и образование другой, более стабильной структуры, предположительно, фазы U_4O_{9-y} .

2. Разработан методический подход к определению доли активности пробы, заключенной в «горячих» частицах HP_{fr} , с использованием метода цифровой радиографии: $HP_{fr} = \Sigma(DLU_{\text{«горячих» частиц}})/DLU_{\text{(образца)}} \cdot 100\%$ с целью неразрушающей оценки форм нахождения радионуклидов в пробах радиоактивно загрязненных объектов.

3. Установлено, что, по мере удаления от 4-го энергоблока Чернобыльской АЭС, доля активности пробы, заключенная в «горячих» частицах, уменьшается, как и отношение активностей $A(^{241}\text{Am})/A(^{137}\text{Cs})$.

4. Установлено, что степень разрушения урановых топливных «горячих» частиц зависит, преимущественно, от исходной степени окисления урана, причем степень выгорания топлива не оказывает существенного влияния на степень разрушения и растворения частиц.

Список сокращений и условных обозначений

ГЧ – «горячая» частица

PSL – фотостимулированная люминесценция

DLU – цифровые единицы люминесценции, единицы измерения PSL

ЧАЭС – Чернобыльская атомная электростанция

РБМК – реактор большой мощности канальный

HP_{fr} – доля активности пробы, заключенная в «горячих» частицах

XANES – ближняя структура спектра рентгеновского поглощения

EXAFS – тонкая структура расширенного спектра рентгеновского поглощения

HERFD – флуоресцентное детектирование с высоким разрешением по энергии

ЖКТ – желудочно-кишечный тракт

КР – комбинационное рассеяние

МСВИ – масс-спектрометрия вторичных ионов

SNMS – вторично-нейтральная масс-спектрометрия

РЭМ – растровая электронная микроскопия

РСМА – рентгеноспектральный микроанализ

КЧ – координационное число

TOF – времяпролетный (масс-спектрометр)

XAS – спектроскопия рентгеновской абсорбции

SLF – искусственная лёгочная жидкость

ФЭУ – фотоэлектронный умножитель

ОЯТ – отработавшее ядерное топливо

ATM – approved testing material, одобренный испытательный материал

Список литературы

1. Walther C., Denecke M.A. Actinide colloids and particles of environmental concern // *Chem Rev.* 2013. V. 113, № 2. P. 995–1015.
2. Salbu B. Actinides associated with particles // *Plutonium in the environment.* 2001. P. 121–138.
3. International Atomic Energy Agency. Radioactive particles in the Environment: Sources, Particle Characterization and Analytical Techniques. Vienna, 2011.
4. Lind O.C. et al. Solid state speciation and potential bioavailability of depleted uranium particles from Kosovo and Kuwait // *J Environ Radioact.* 2009. V. 100, № 4. P. 301–307.
5. Salbu B. et al. Oxidation states of uranium in depleted uranium particles from Kuwait // *J Environ Radioact.* 2005. V. 78, № 2. P. 125–135.
6. Salbu B. et al. Hot Particles in Accidental Releases From Chernobyl and Windscale Nuclear Installations // *Analyst.* 1994. V. 119.
7. Salbu B. et al. Challenges associated with the behaviour of radioactive particles in the environment // *J Environ Radioact.* Elsevier Ltd, 2018. V. 186. P. 101–115.
8. Danesi P.R. Hot Particles & The Cold War // *IAEA bulletin.* 1998. P. 43–46.
9. Charles M.W., Harrison J.D. Hot particle dosimetry and radiobiology - past and present. // *J Radiol Prot.* 2007. V. 27, № 3 A.
10. Burkart W., Linder H. Hot Particles in the Environment: Assessment of Dose and Health Detriment // *Soz Praventivmed.* 1987. V. 32. P. 310–315.
11. Report to the General Assembly. Annex A. Attributing health effects to ionizing radiation exposure and inferring risks. Annex B. Uncertainties in risk estimates for radiation-induced cancer. Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, United Nations, 2008.
12. Sources and effects of ionizing radiation: United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation: UNSCEAR 2008 report to the General Assembly, with scientific annexes. United Nations. Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation., 2010.
13. Kashparov V.A. et al. Territory contamination with the radionuclides representing the fuel component of Chernobyl fallout // *Science of the Total Environment.* Elsevier, 2003. V. 317, № 1–3. P. 105–119.
14. Bennett Burton, Repacholi Michael, Carr Zhanat. Health effects of the Chernobyl accident and special health care programmes. World Health Organization, 2006. 160 p.
15. Kashparov V. et al. Radionuclide migration in the experimental polygon of the Red Forest waste site in the Chernobyl zone - Part 1: Characterization of the waste trench, fuel particle transformation processes in soils, biogenic fluxes and effects on biota // *Applied Geochemistry.* 2012. V. 27, № 7. P. 1348–1358.
16. Van Der Perk M., Burrough P.A., Voigt G. GIS-based modelling to identify regions of Ukraine, Belarus and Russia affected by residues of the Chernobyl nuclear power plant accident // *J Hazard Mater.* 1998. V. 61. P. 85–90.

17. Uchida S. et al. Determination of ^{99}Tc on the ground within the 30-km zone around the Chernobyl reactor and estimation of ^{99}Tc released into atmosphere by the accident // *Chemosphere*. 1999. V. 39, № 15. P. 2757–2766.
18. Lukashev V.K. Some geochemical and environmental aspects of the Chernobyl nuclear accident // *Applied Geochemistry*. 1993. V. 8, № 5. P. 419–436.
19. Kashparov V. et al. Spatial datasets of radionuclide contamination in the Ukrainian Chernobyl Exclusion Zone // *Earth Syst Sci Data*. Copernicus GmbH, 2018. V. 10, № 1. P. 339–353.
20. Bugai D. et al. Radionuclide migration at experimental polygon at Red Forest waste site in Chernobyl zone. Part 2: Hydrogeological characterization and groundwater transport modeling // *Applied Geochemistry*. 2012. V. 27, № 7. P. 1359–1374.
21. Agapkina G.I. et al. Dynamics of Chernobyl-fallout radionuclides in soil solutions of forest ecosystems // *Chemosphere*. 1998. V. 36, № 4. P. 1125–1130.
22. Poiarkov V.A., Nazarov A.N., Kaletnik N.N. Post-Chernobyl Radiomonitoring Ecosystems of Ukrainian Forest // *J Environ. Radioactivity*. 1995. V. 26. P. 259–271.
23. INSAG-7. The Chernobyl accident. Vienna, 1992.
24. Bondarkov M.D. et al. Assessment of the radionuclide composition of “hot Particles” sampled in the Chernobyl Nuclear Power Plant fourth reactor unit // *Health Phys*. 2011. V. 101, № 4. P. 368–374.
25. Zhurba M. et al. The “Hot Particles” Data Base // *Radioactive Particles in the Environment*. Springer Science / ed. Oughton D.H., Kashparov V. 2009. P. 187–196.
26. Bogatov S.A. et al. Form and parameters of the particles of the fuel ejection in the Chernobyl reactor accident // *Atomic energy*. 1991. V. 69, № 1. P. 595–601.
27. Kushin V. V., Lyscov V.N. Quantitative track autoradiography of hot particles produced by the Chernobyl accident // *Nucl. Tracks Radiat. Meas*. 1993. V. 21, № 2. P. 277–282.
28. Kashkarov L.L., Kalinina G. V., Pereygin V.P. α -particle track investigation of the Chernobyl Nuclear Power Plant accident region soil samples // *Radiat Meas*. 2003. V. 36, № 1-6 SPEC. P. 529–532.
29. Yanase N. et al. Characterization of hot particles in surface soil around the Chernobyl NPP // *J Radioanal Nucl Chem*. 2002. V. 252, № 2. P. 233–239.
30. Pöml P., Burakov B. Study of the redistribution of U, Zr, Nb, Tc, Mo, Ru, Fe, Cr, and Ni between oxide and metallic phases in the matrix of a multiphase Chernobyl hot-particle extracted from a soil sample of the Western Plume // *Radiochim Acta*. De Gruyter, 2018. V. 106, № 12. P. 985–990.
31. Salbu B. et al. High energy X-ray microscopy for characterisation of fuel particles // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. 2001. P. 1249–1252.
32. Salbu B. et al. μ -X-ray Absorption Tomography and μ -XANES for Characterisation of Fuel Particles // *ESRF Highlights*. 1999. P. 24–25.
33. Garger E.K. et al. Solubility of hot fuel particles from Chernobyl - Influencing parameters for individual radiation dose calculations // *Talanta*. Elsevier B.V., 2013. V. 115. P. 40–46.

34. Kashparov V. et al. Environmental behaviour of radioactive particles from chernobyl // *J Environ Radioact.* Elsevier Ltd, 2019. V. 208–209.
35. Kashparov V.A. et al. Kinetics of dissolution of Chernobyl fuel particles in soil in natural conditions // *J Environ Radioact.* Elsevier Ltd, 2004. V. 72, № 3. P. 335–353.
36. Pöllänen R. Highly radioactive rutenium particles releazed from the Chernobyl accident: particle characterization and radioecological hazard // *Radiat Prot Dosimetry.* Nuclear Technology Publishing, 1997. V. 71, № 1. P. 23–32.
37. Kashkarov L.L. et al. “Hot” particles in soil from Chernobyl AES region // *Radiat Meas.* 1995. V. 25. P. 413–414.
38. Poll R., Valkamat I., Toivonen H. Transport of radioactiva particles from the Chernobyl accident // *Atmos Environ.* 1997. V. 31, № 21. P. 3575–3590.
39. Akopova A.B. et al. Development of an autoradiographic method of investigation of hot particles from the chernobyl nuclear power plant // *Nuclear tracks radiation measurements.* 1993. V. 21, № 3. P. 323–328.
40. Bottomley P.D.W., Glatz J.-P., Barrachin M. Irradiated UO₂ Fuel Dissolution by molten Zircaloy: Some Results from the SCA Corium Interaction Thermochemistry Project // *JAERI-Conf.* 2000. P. 123–129.
41. Liu X. et al. Structure of the pellet-cladding interaction layer of a high-burnup Zr-Nb-O nuclear fuel cladding // *Journal of Nuclear Materials.* Elsevier B.V., 2021. V. 556.
42. Barrachin M. et al. New modelling of the U-O-Zr phase diagram in the hyper-stoichiometric region and consequences for the fuel rod liquefaction in oxidising conditions // *Journal of Nuclear Materials.* 2008. V. 375, № 3. P. 397–409.
43. Asmolov V.G. et al. The Existence of an Immiscibility Region in the U-Zr-O System // *Teplofizika Vysokikh Temperatur.* 2004. V. 42, № 2. P. 247–255.
44. Rogers J.T. Fission product transport processes in reactor accidents // *The International centre for heat and mass transfer.* Ottawa, Canada, 1990. P. 117–735.
45. Une K., Oguma M. Oxygen potentials of UO₂ fuel simulating high burnup // *J Nucl Sci Technol.* 1983. V. 20, № 10. P. 844–851.
46. Nakamura T. et al. Nuclear Technology Boiling Water Reactor Fuel Behavior at Burnup of 26 GWd/t U Under Reactivity-Initiated Accident Conditions // *Nucl Technol.* 2017. V. 108. P. 45–60.
47. Bottomley D.P.W. et al. EPMA and X-Ray Diffraction of the Degraded Fuel Bundle from the Phebus FPT1 Test // *Mikrochim. Acta.* 2002. V. 139. P. 27–38.
48. Rest J. et al. Fission gas release from UO₂ nuclear fuel: A review // *Journal of Nuclear Materials.* Elsevier B.V., 2019. V. 513. P. 310–345.
49. Spino J., Vennix K., Coquerelle M. Detailed characterisation of the rim microstructure in PWR fuels in the burn-up range 40-67 GWd/tM // *Journal of Nuclear Materials.* 1996. V. 231. P. 179–190.

50. Veshchunov M.S. On the theory of fission gas bubble evolution in irradiated UO₂ fuel // *Journal of Nuclear Materials*. 2000. V. 277. P. 67–81.
51. Rondinella V. V., Wiss T. The high burn-up structure in nuclear fuel // *Materials Today*. Elsevier B.V., 2010. V. 13, № 12. P. 24–32.
52. Арутюнян Р.В. et al. Ядерное топливо в объекте “Укрытие” Чернобыльской АЭС / изд. Саркисов А.А., Абалин С.С. Москва: Наука, 2010. 240 p.
53. Devell L. et al. Initial observations of fallout from the reactor accident at Chernobyl // *Nature*. 1986. V. 321.
54. Kashparov V.A. et al. Formation of hot particles during the Chernobyl nuclear power plant accident // *Nucl Technol*. American Nuclear Society, 1996. V. 114, № 2. P. 246–252.
55. Fletcher C.D. et al. Simulation of the Chernobyl accident // *Nuclear Engineering and Design*. 1988. V. 105. P. 157–172.
56. Ushakov S. V et al. Interaction of UO₂ and zircaloy during the Chernobyl accident // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*. 1997. V. 465. P. 1313–1318.
57. Burakov B.E. et al. The behavior of nuclear fuel in first days of the accident // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*. 1997. V. 465. P. 1297–1308.
58. B Burakov B.E. et al. Study of Chernobyl “Hot” Particles and Fuel Containing Masses: Implications for Reconstructing the Initial Phase of the Accident // *Radiochim Acta*. 1994. V. 65. P. 199–202.
59. Shabalev S.I. et al. General classification of “hot” particles from the nearest Chernobyl contaminated areas // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*. 1997. V. 465. P. 1343–1350.
60. Sandalls F.J., Segal M.G., Victorova N. Hot Particles from Chernobyl: A Review // *J. Environ. Radioactivity*. 1993. V. 18. P. 5–22.
61. Pöllänen R., Valkama I., Toivonen H. Transport of radioactive particles from the Chernobyl accident // *Atmos Environ*. 1997. V. 31, № 21. P. 3575–3590.
62. Яблоков А.В. и др. Чернобыль: последствия катастрофы для человека и природы. Киев: Универсаріум, 2011. 592 p.
63. Hetrick L., Klumpp J., Poudel D. Localized Instantaneous Dose Rates from Inhaled Particles of ²³⁹Pu // *BIO Web Conf*. EDP Sciences, 2019. V. 14.
64. Ran Y. et al. A review of biological effects and treatments of inhaled depleted uranium aerosol // *J Environ Radioact*. Elsevier Ltd, 2020. V. 222.
65. Petitot F. et al. Inhalation of uranium nanoparticles: Respiratory tract deposition and translocation to secondary target organs in rats // *Toxicol Lett*. 2013. V. 217, № 3. P. 217–225.
66. Kanapilly G.M. et al. Measurement of in vitro dissolution of aerosol particles for comparison to in vivo dissolution in the lower respiratory tract after inhalation // *Health Phys*. Health Physics Pergamon Press, 1973. V. 24. P. 497–507.
67. Eidson A.F. The effect of solubility on inhaled uranium compound clearance: a review // *Health Phys*. 1994. V. 67, № 1. P. 1–14.

68. Morrow P.E., Gibb F.R., Beiter H.D. Inhalation studies of uranium trioxide // *Health Phys. Health Physics Pergamon Press*, 1972. V. 23. P. 273–280.
69. Kashparov V.A. et al. Dissolution kinetics of particles of irradiated Chernobyl nuclear fuel: influence of pH and oxidation state on the release of radionuclides in the contaminated soil of Chernobyl // *J.Nuc.Mat.* 2000. V. 279. P. 225–233.
70. Stepan N. Kalmykov, Melissa A. Denecke. Actinide Nanoparticle Research // *Actinide Nanoparticle Research*. Springer Berlin Heidelberg, 2011.
71. Bosco H. et al. New horizons in microparticle forensics: Actinide imaging and detection of ^{238}Pu and $^{242\text{m}}\text{Am}$ in hot particles // *Sci. Adv.* 2021. V. 7.
72. Kalkwarf D.R. Dissolution rates of uranium compounds in simulated lung fluid // *Sci Total Environ.* 1983. V. 28. P. 405–414.
73. Tasat D.R., de Rey B.M. Cytotoxic Effect of Uranium Dioxide on Rat Alveolar Macrophages // *Environ Res.* 1987. V. 44. P. 71–81.
74. Ohshima S., Xu Y., Takahama M. Effects of uranium ore dust on cultured human lung cells // *Environ Toxicol Pharmacol.* 1998. V. 5. P. 267–271.
75. Heffernan T.E. et al. Solubility of airborne uranium compounds at the fernald environmental management project // *Health Phys.* 2001. V. 80, № 3. P. 256–262.
76. LaCerte C. et al. Particulate depleted uranium is cytotoxic and clastogenic to human lung epithelial cells // *Mutat Res Genet Toxicol Environ Mutagen.* 2010. V. 697, № 1–2. P. 33–37.
77. Willis B.T.M. The Defect Structure of Hyper-stoichiometric Uranium Dioxide // *Acta Cryst.* 1978. V. 34. P. 88–90.
78. Gronvold F. High-temperature X-ray study of uranium oxides in the $\text{UO}_2\text{-U}_3\text{O}_8$ region // *J. Inorganic and Nuclear Chemistry*. Pergamon Press Ltd, 1955. V. 1. P. 1951.
79. Leinders G. et al. Low-Temperature Oxidation of Fine UO_2 Powders: Thermochemistry and Kinetics // *Inorg Chem. American Chemical Society*, 2018. V. 57, № 7. P. 4196–4204.
80. Leinders G. et al. Evolution of the Uranium Chemical State in Mixed-Valence Oxides // *Inorg Chem. American Chemical Society*, 2017. V. 56, № 12. P. 6784–6787.
81. Bès R. et al. Use of HERFD-XANES at the U L_3 - and M_4 -Edges to Determine the Uranium Valence State on $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]_3[\text{U}(\text{OH},\text{H}_2\text{O})(\text{UO}_2)_8\text{O}_{12}(\text{OH})_3]$ // *Inorg Chem. American Chemical Society*, 2016. V. 55, № 9. P. 4260–4270.
82. Leinders G. et al. Local Structure in U(IV) and U(V) Environments: The Case of U_3O_7 // *Inorg Chem. American Chemical Society*, 2020. V. 59, № 7. P. 4576–4587.
83. Siekhaus W.J., Crowhurst J. Optical Properties of a [111] UO_2 Crystal and U_3O_7 Formation at Room Temperature Investigated by Raman, Ellipsometric and Transmission Spectroscopy. 2009.
84. Palacios M.L., Taylor S.H. Characterization of Uranium Oxides Using in Situ Micro-Raman Spectroscopy // *Appl Spectrosc.* 2000. V. 54, № 9. P. 1372–1378.
85. Desgranges L. et al. Refinement of the $\alpha\text{-U}_4\text{O}_9$ crystalline structure: New insight into the $\text{U}_4\text{O}_9 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$ transformation // *Inorg Chem.* 2011. V. 50, № 13. P. 6146–6151.

86. Willis B.T.M. Structures of UO_2 , UO_{2+x} and U_4O_9 by neutron diffraction // *Journal de Physique*. EDP Sciences, 1964. V. 25, № 5. P. 431–439.
87. Loopstra B.O. The structure of beta- U_3O_8 // *Acta Cryst.* 1970. V. B26. P. 656–657.
88. Loopstra B.O., Cordfunke E.H.P. On the structure of $\alpha\text{-UO}_3$ // *Recueil*. 1966. P. 135–142.
89. Li Y. A fundamental understanding of the structures of oxygen defect clusters in UO_{2+x} , U_4O_9 and U_3O_7 : from the perspective of Tetris cubes // *Acta Mater. Acta Materialia Inc*, 2020. V. 194. P. 482–495.
90. Desgranges L. et al. Structural Changes in the Local Environment of Uranium Atoms in the Three Phases of U_4O_9 // *Inorg Chem. American Chemical Society*, 2016. V. 55, № 15. P. 7485–7491.
91. Conradson S.D. et al. Local structure and charge distribution in the $\text{UO}_2\text{-U}_4\text{O}_9$ system // *Inorg Chem.* 2004. V. 43, № 22. P. 6922–6935.
92. Andersson D.A. et al. Density functional theory calculations of UO_2 oxidation: Evolution of UO_{2+x} , U_4O_{9-y} , U_3O_7 , and U_3O_8 // *Inorg Chem. American Chemical Society*, 2013. V. 52, № 5. P. 2769–2778.
93. Soulié A. et al. Clusters of Oxygen Interstitials in UO_{2+x} and $\alpha\text{-U}_4\text{O}_9$: Structure and Arrangements // *Inorg Chem. American Chemical Society*, 2019. V. 58, № 19. P. 12678–12688.
94. Guéneau C. et al. Thermodynamic assessment of the uranium–oxygen system // *Journal of Nuclear Materials*. 2002. V. 304, № 2–3. P. 161–175.
95. Desgranges L. et al. Neutron diffraction study of the in situ oxidation of UO_2 // *Inorg Chem.* 2009. V. 48, № 16. P. 7585–7592.
96. Leinders G. et al. Assessment of the U_3O_7 Crystal Structure by X-ray and Electron Diffraction // *Inorg Chem. American Chemical Society*, 2016. V. 55, № 19. P. 9923–9936.
97. Mceachern R.J., Taylor P. A review of the oxidation of uranium dioxide at temperatures below 400°C // *Journal of Nuclear Materials*. 1998. V. 254. P. 87–121.
98. Leinders G. et al. Low-Temperature Oxidation of Fine UO_2 Powders: A Process of Nanosized Domain Development // *Inorg Chem. American Chemical Society*, 2016. V. 55, № 8. P. 3915–3927.
99. Rousseau G. et al. A detailed study of UO_2 to U_3O_8 oxidation phases and the associated rate-limiting steps // *Journal of Nuclear Materials*. 2006. V. 355, № 1–3. P. 10–20.
100. Loopstra B.O. The Phase Transition in $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ at 210°C // *J. Appl. Cryst.* 1970. V. 3. P. 94.
101. Wheeler V.J., Dell R.M., Wait E. Uranium trioxide and the UO_3 hydrates // *J. Inorg. Nucl. Chem. McGraw-Hill*, 1964. V. 26. P. 1829.
102. Debets P.C. The structure of beta- UO_3 // *Acta Cryst.* 1955. V. 18. P. 589–593.
103. Stanley Siegel. The Crystal Structure of Trigonal U_3O_8 // *Acta Cryst.* 1955. V. 8. P. 617.
104. Weller M.T., Dickens P.G., Penny D.J. The structure of delta- UO_3 // *Polyhedron*. 1988. V. 7, № 3. P. 243–244.
105. Kvashnina K.O., de Groot F.M.F. Invisible structures in the X-ray absorption spectra of actinides // *J Electron Spectros Relat Phenomena. Elsevier*, 2014. V. 194. P. 88–93.

106. Kvashnina K.O. et al. Chemical state of complex uranium oxides // *Phys Rev Lett. American Physical Society*, 2013. V. 111, № 25. P. 2530021–2530025.
107. Onofri C. et al. Evolution of extended defects in polycrystalline UO_2 under heavy ion irradiation: Combined TEM, XRD and Raman study // *Nucl Instrum Methods Phys Res B. Elsevier*, 2016. V. 374. P. 51–57.
108. Manara D., Renker B. Raman spectra of stoichiometric and hyperstoichiometric uranium dioxide // *Journal of Nuclear Materials*. 2003. V. 321, № 2–3. P. 233–237.
109. Graves P.R. Raman Microprobe Spectroscopy of Uranium Dioxide Single Crystals and Ion Implanted Polycrystals // *Appl Spectrosc*. 1990. V. 44. P. 1665–1667.
110. Geisler T. et al. A Raman spectroscopic study of high-uranium zircon from the Chernobyl “lava” // *European Journal of Mineralogy. Schweizerbart*, 2006. V. 17, № 6. P. 883–894.
111. He H., Shoesmith D. Raman spectroscopic studies of defect structures and phase transition in hyper-stoichiometric UO_{2+x} // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2010. V. 12, № 28. P. 8108–8117.
112. Stefaniak E.A. et al. Recognition of uranium oxides in soil particulate matter by means of μ -Raman spectrometry // *Journal of Nuclear Materials. Elsevier BV*, 2008. V. 381, № 3. P. 278–283.
113. Elorrieta J.M. et al. A detailed Raman and X-ray study of UO_{2+x} oxides and related structure transitions // *Physical Chemistry Chemical Physics. Royal Society of Chemistry*, 2016. V. 18, № 40. P. 28209–28216.
114. Jeon S.C. et al. Stimulation of densification during the reduction of U_3O_8 to UO_2 by atmosphere control // *Ceram Int. Elsevier Ltd*, 2019. V. 45, № 6. P. 6863–6868.
115. Pointurier F., Marie O. Identification of the chemical forms of uranium compounds in micrometer-size particles by means of micro-Raman spectrometry and scanning electron microscope // *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc*. 2010. V. 65, № 9–10. P. 797–804.
116. Hoekstra H.R., Santorot A., Siegel S. The low temperature oxidation of UO_2 and U_4O_9 // *J. Inorg. Nucl. Chem. Pergamon Press Ltd*, 1961. V. 18. P. 166–178.
117. Hoekstra H.R., Siegel S. The uranium trioxide - water system // *J. Inorg. Nucl. Chem. Pergamon Press*, 1973. V. 35. P. 761–779.
118. Roeper D.F. et al. Development of an environmentally friendly protective coating for the depleted uranium-0.75 wt.% titanium alloy: Part II: Coating formation and evaluation // *Electrochim Acta*. 2005. V. 51, № 3. P. 545–552.
119. Guimbretière G. et al. Determination of in-depth damaged profile by Raman line scan in a pre-cut He 2 irradiated UO_2 // *Appl Phys Lett*. 2012. V. 100, № 25. P. 2519141–2519144.
120. Senanayake S.D. et al. The reaction of water on polycrystalline UO_2 : Pathways to surface and bulk oxidation // *Journal of Nuclear Materials*. 2005. V. 342, № 1–3. P. 179–187.
121. Kvashnina K.O., Kvashnin Y.O., Butorin S.M. Role of resonant inelastic X-ray scattering in high-resolution core-level spectroscopy of actinide materials // *J Electron Spectros Relat Phenomena. Elsevier B.V.*, 2014. V. 194. P. 27–36.

122. Steward S.A., Mones E.T. Comparison and Modeling of Aqueous Dissolution Rates of Various Uranium Oxides // Materials Research Society Fall Meeting. 1996.
123. Steward S.A., Weed H.C. Modeling of UO₂ aqueous dissolution over a wide range of conditions // Mat. Res. Soc. 1994. P. 409–416.
124. Torrero M.E. et al. Kinetics of Corrosion and Dissolution of Uranium Dioxide as a Function of pH. 1997.
125. Narcís Gay Villaret. Kinetics of UO₂ dissolution under highly alkaline conditions: application of a thin film continuous flow-through reactor. 2019.
126. Ulrich K.U. et al. Comparative dissolution kinetics of biogenic and chemogenic uraninite under oxidizing conditions in the presence of carbonate // Geochim Cosmochim Acta. 2009. V. 73, № 20. P. 6065–6083.
127. Konoplev A. V et al. Behaviour of Long-lived Chernobyl Radionuclides in a Soil-Water System Speciation of Radionuclides in the Environment // Analyst. 1992. V. 117. P. 1041–1047.
128. Kashparov V.A. et al. Kinetics of fuel particle weathering and ⁹⁰Sr mobility in the Chernobyl exclusion zone // Health Phys. 1999. P. 251–259.
129. Karsner H.T., Reimann S.P., Brooks S.C. Studies of uranium poisoning. II. The solubility of uranium oxide in artificial and human gastric juice // Studies of uranium poisoning. 1918. P. 163–168.
130. Gerstmann U.C. et al. Investigations on the solubility of corrosion products on depleted uranium projectiles by simulated body fluids and the consequences on dose assessment // Radiat Environ Biophys. 2008. V. 47, № 2. P. 205–212.
131. Stockwell D.R., Bentley K.W., Kerr C.B. In vitro dissolution characteristics of uranium oxides // Radiat Eff. Informa UK Limited, 1986. V. 97, № 1–2. P. 91–100.
132. Dias Da Cunha K.M. et al. Uranium oxide solubility in simulated lung fluids // J Occup Environ Hyg. 2011. V. 8, № 6. P. D51–D56.
133. Cooke N., Holt F.B. The solubility of some uranium compounds in simulated lung fluid // Health Phys. HeaZth Physics Pergamon Press, 1974. V. 27. P. 69–77.
134. Забродский В.Н. и др. Оценка концентрации топливных частиц, выпавших на территорию Белорусской части Чернобыльской зоны отчуждения // Радиационная биология. Радиозэкология. Pleiades Publishing Ltd, 2018. V. 58, № 4. P. 395–405.
135. Бондарьков Д.М. et al. Исследование концентрации радионуклидов в топливосодержащих образцах из объекта “Укрытие” // Проблеми безпеки атомних електростанцій і Чорнобиля. 2014. V. 23. P. 102–107.
136. Lind O.C. et al. Radioactive particle characterisation by means of synchrotron radiation-based X-ray micro beam techniques Synchrotron-based 2D and 3D chemical imaging View project Centre for Environmental Radioactivity (CERAD) View project. 2002.
137. Salbu B., Lind O.C. Analytical techniques for charactering radioactive particles deposited in the environment // J Environ Radioact. Elsevier Ltd, 2020. V. 211.

138. Cole J.M. et al. Phosphor imaging as a tool for in situ mapping of ppm levels of uranium and thorium in rocks and minerals // *Chem Geol*. 2003. V. 193. P. 127–136.
139. Upham L. V., Englert D.F. Radionuclide imaging // *Handbook of Radioactivity Analysis*. 1998. P. 647–692.
140. Johnston R.F., Pickett S.C., Barker D.L. Autoradiography using storage phosphor technology // *Electrophoresis*. 1990. V. 11, № 5. P. 355–360.
141. Tracht S.E. et al. Detection of Radionuclides in Capillary Electrophoresis Using a Phosphor-Imaging Detector // *Anal. Chem*. 1996. V. 68. P. 3922–3927.
142. Zeissler C.J., Wight S.A., Lindstrom R.M. Detection and Characterization of Radioactive Particles // *Appl. Radiat. Isot*. 1998. V. 49. P. 1091–1097.
143. Parsons-Davis T. et al. Application of modern autoradiography to nuclear forensic analysis // *Forensic Sci Int*. Elsevier Ireland Ltd, 2018. V. 286. P. 223–232.
144. Sisefsky Jan. Debris from tests of nuclear weapons // *Science (1979)*. 1961. V. 133. P. 735–740.
145. Lind O.C. et al. Radioactive particle characterisation by means of synchrotron radiation-based X-ray micro beam techniques Synchrotron-based 2D and 3D chemical imaging View project Centre for Environmental Radioactivity View project // *CERAD*. 2002.
146. Rufer D., Preusser F. Potential of autoradiography to detect spatially resolved radiation patterns in the context of trapped charge dating // *Geochronometria*. 2009. V. 34, № 1. P. 1–13.
147. Флегентов В. А. и др. Применение абсолютно калиброванных фотолюминесцентных детекторов Image Plate для измерения спектров рентгеновского излучения лазерной плазмы // *Применение мощных лазеров в исследованиях горячей и плотной плазмы*. 2016.
148. Takahashi J. et al. Six-year monitoring of the vertical distribution of radiocesium in three forest soils after the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident // *J Environ Radioact*. Elsevier Ltd, 2019. V. 210.
149. Schweizer S. Physics and Current Understanding of X-Ray Storage Phosphors // *Physica status solidi*. Wiley, 2001. V. 187, № 2. P. 335–393.
150. Zeissler C.J., Lindstrom A.P. Spectral measurements of imaging plate backgrounds, alpha-particles and beta-particles // *Nucl Instrum Methods Phys Res A*. 2010. V. 624, № 1. P. 92–100.
151. Zeissler C.J., Lindstrom R.M., Mckinley J.P. Radioactive particle analysis by digital autoradiography // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2001. V. 248, № 2. 407–412 p.
152. Gonzalez A.L. et al. Energy response of an imaging plate exposed to standard beta sources // *Applied Radiation and Isotopes*. 2002. V. 57. P. 875–882.
153. Ohuchi H., Yamadera A. Dependence of fading patterns of photo-stimulated luminescence from imaging plates on radiation, energy, and image reader // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. 2002. V. 490. P. 573–582.
154. Ohuchi H., Yamadera A., Nakamura T. Functional equation for the fading correction of imaging plates // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. 2000. V. 450. P. 343–352.

155. Suzuki T. et al. Characteristics and correction of the fading of imaging plate // *J Nucl Sci Technol*. 1997. V. 34, № 5. P. 461–465.
156. Chen B., Zhuo W., Kong Y. Identification and counting of alpha tracks by using an imaging plate // *Radiat Meas*. 2011. V. 46, № 3. P. 371–374.
157. Ikehara R. et al. Novel Method of Quantifying Radioactive Cesium-Rich Microparticles (CsMPs) in the Environment from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant // *Environ Sci Technol*. American Chemical Society, 2018. V. 52, № 11. P. 6390–6398.
158. Ikehara R. et al. Abundance and distribution of radioactive cesium-rich microparticles released from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant into the environment // *Chemosphere*. Elsevier Ltd, 2020. V. 241.
159. Mori C. et al. Detection of extremely low level radioactivity with imaging plate // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. 1994. V. 339. P. 278–281.
160. Fewes A.P., Henshaw D.L. Alpha-particle autoradiography in CR-39: a technique for quantitative assessment of alpha-emitters in biological tissue // *Phys. Med. Biol*. 1983. V. 28, № 5. P. 459–474.
161. El Ghazaly M. On alpha particle spectroscopy based on the over-etched track length in PADC (CR-39 detector) // *Radiation Effects and Defects in Solids*. 2012. V. 167, № 6. P. 421–427.
162. Оніщук Ю., Горбачов С., Юрченко С. Застосування штучних нейронних мереж для спектрометрії альфа частнок у пластиковому детекторі CR-39.
163. Bondarenko O.A. et al. Performance of alpha particle spectroscopy using a TASTRAK TM detector // *Radiat Meas*. 1996. V. 26, № 1. P. 59–64.
164. Nikezic D., Yu K.N. Incidence characteristics of alpha particles on detectors irradiated in a radon + progeny atmosphere // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2002. V. 187. P. 492–498.
165. Espinosa G., Silva R.J. Alpha-particle analysis of a triple isotope ^{239}Pu - ^{241}Am - ^{244}Cm source by nuclear track methodology // *J Radioanal Nucl Chem*. 2001. V. 248, № 3. P. 575–578.
166. Weiss M. et al. Nondestructive Extraction and Speciation Analysis of Nuclear Fuel Particles from Environmental Samples. 2019.
167. Raiwa M. et al. Non-destructive isotope analysis of micrometer sized hot particles from the Chernobyl environment by rL-SNMS. 2019.
168. Gorlachev I.D. et al. Research and systematization of “hot” particles in the soils of Semipalatinst Test Site // *Actualnye voprosy radioecologii Kazakchстана* (in Russian). Kurchatov, 2011. V. 3. P. 11–58.
169. Zheltonozhskii V.A. et al. Radionuclide composition of fragments of lava-like fuel-containing materials from the CNPP fourth unit // *Radiochemistry*. 2011. V. 53, № 5. P. 550–554.
170. Kaltofen M., Gundersen A. Radioactively-hot particles detected in dusts and soils from Northern Japan by combination of gamma spectrometry, autoradiography, and SEM/EDS analysis and implications in radiation risk assessment // *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V., 2017. V. 607–608. P. 1065–1072.

171. Zheltonozhskii V.A., Zheltonozhskaya M. V., Kulich N. V. Studies of the radionuclide content of fuel particles sampled from the Chernobyl nuclear power plant's no. 4 reactor unit // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2012. V. 76, № 10. P. 1106–1108.
172. Pazukhin E.M., Borovoi A.A. The Ratio of Plutonium Isotopes Depending on the Burnup of the Fuel from the Fourth Block of the Chernobyl Nuclear Power Plant // Translated from *Radiokhimiya*. 2003. V. 45, № 2. P. 191–192.
173. Bondarkov M. et al. Half-lives of self-purification for various isotopes in soils of the Chernobyl Exclusion Zone // *Radioprotection*. 2009. V. 44, № 5. P. 909–911.
174. Jaracz P. et al. Calculations and Measurements of ^{154}Eu and ^{155}Eu in “Fuel-Like” Hot Particles from Chernobyl Fallout // *J. Environ. Radioactivity*. 1995. V. 26. P. 83–97.
175. Charlesworth M.E., Service M., Gibson C.E. The distribution and transport of Sellafield derived ^{137}Cs and ^{241}Am to western Irish Sea sediments // *Science of the Total Environment*. 2006. V. 354, № 1. P. 83–92.
176. Boulyga S.F. et al. Depth profiling of Pu, ^{241}Am and ^{137}Cs in soils from southern Belarus measured by ICP-MS and α and γ spectrometry // *Journal of Environmental Monitoring*. 2003. V. 5, № 4. P. 661–666.
177. Lee S.H. et al. Distribution characteristics of ^{137}Cs , Pu isotopes and ^{241}Am in soil in Korea // *Applied Radiation and Isotopes*. 2013. V. 81. P. 315–320.
178. Molero J. et al. Vertical Distribution of Radiocaesium, Plutonium and Americium in the Catalan Sea (Northwestern Mediterranean) // *J. Environ. Radioactivity*. Elsevier Science Limited, 1995. V. 26. P. 205–207.
179. Makarova T.P., Bibichev B.A., Domkin V.D. Destructive analysis of the nuclide composition of spent fuel of WWER-440, WWER-1000, and RBMK-1000 reactors // *Radiochemistry*. 2008. V. 50, № 4. P. 414–426.
180. Raiwa M. et al. Actinide imaging in environmental hot particles from Chernobyl by rapid spatially resolved resonant laser secondary neutral mass spectrometry // *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc*. Elsevier B.V., 2022. V. 190.
181. Tamborini G. et al. Application of secondary ion mass spectrometry to the identification of single particles of uranium and their isotopic measurement // *Spectrochimica Acta Part B*. 1998. V. 53. P. 1289–1302.
182. Esaka F. et al. Particle isolation for analysis of uranium minor isotopes in individual particles by secondary ion mass spectrometry // *Talanta*. Elsevier, 2007. V. 71, № 3. P. 1011–1015.
183. Tamborini G. SIMS analysis of uranium and actinides in microparticles of different origin // *Microchimica Acta*. Springer New York, 2004. V. 145, № 1–4. P. 237–242.
184. Simons D.S., Fassett J.D. Measurement of uranium-236 in particles by secondary ion mass spectrometry // *J Anal At Spectrom*. Royal Society of Chemistry, 2017. V. 32, № 2. P. 393–401.
185. Mironov V.P. et al. Determination of uranium concentration and burn-up of irradiated reactor fuel in contaminated areas in Belarus using uranium isotopic ratios in soil samples // *Radiochim. Acta*. 2005. V. 93. P. 781–784.

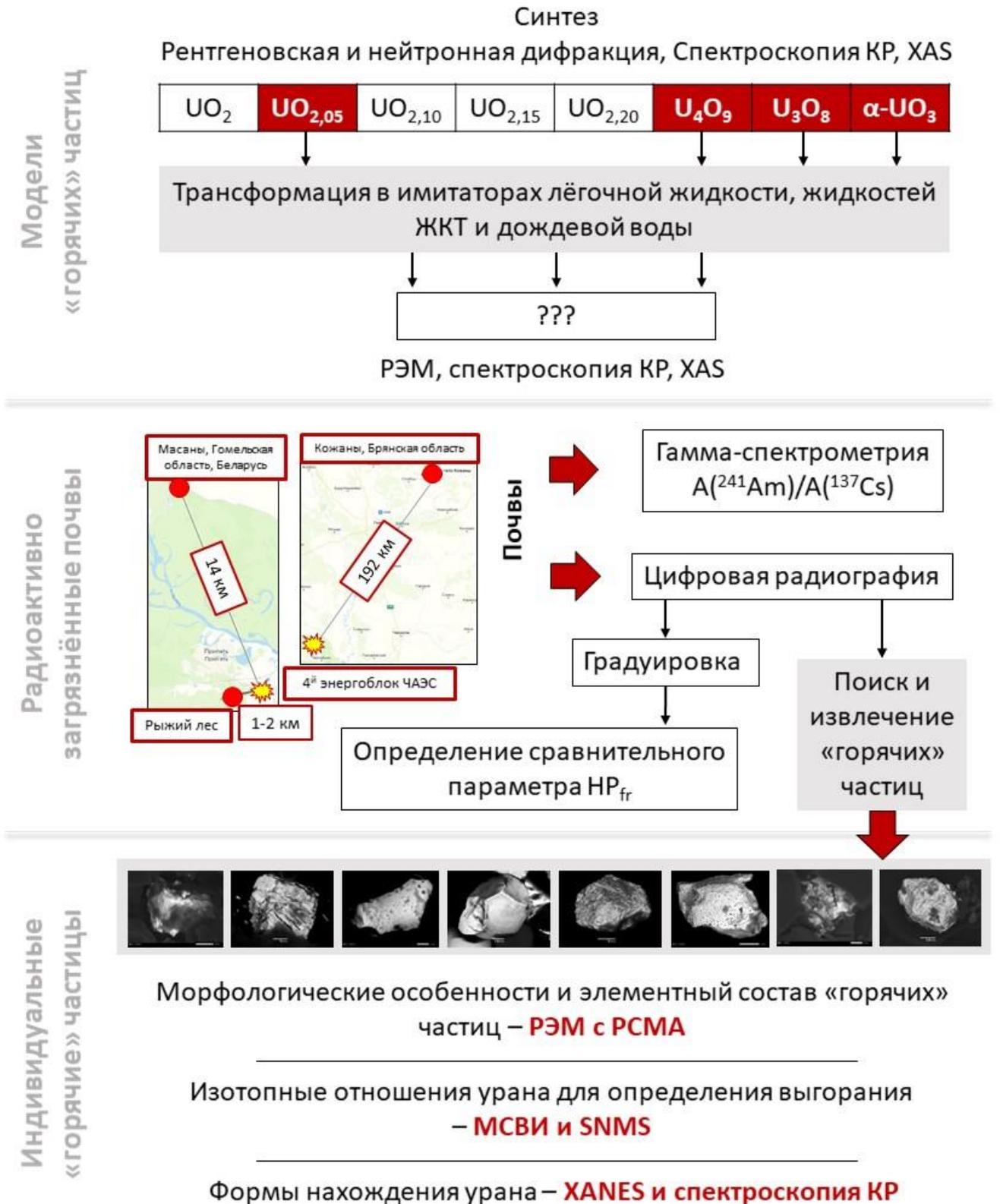
186. Fallon C.M. et al. Isotopic and Compositional Variations in Single Nuclear Fuel Pellet Particles Analyzed by Nanoscale Secondary Ion Mass Spectrometry // ACS Omega. American Chemical Society, 2020. V. 5, № 1. P. 296–303.
187. Snigirev A. et al. A compound refractive lens for focusing high-energy X-rays // Nature. 1996. V. 384. P. 49–51.
188. Baez A. V. A Study in Diffraction Microscopy with Special Reference to X-Rays: the problem of focusing X-Rays // J Opt Soc Am. 1952. V. 42.
189. Kirkpatrick P., Baez A.V. Formation of Optical Images by X-Rays // J Opt Soc Am. 1948. V. 38. P. 766–774.
190. Abe Y. et al. Detection of uranium and chemical state analysis of individual radioactive microparticles emitted from the Fukushima nuclear accident using multiple synchrotron radiation X-ray analyses // Anal Chem. American Chemical Society, 2014. V. 86, № 17. P. 8521–8525.
191. Batuk O.N. et al. Multiscale speciation of U and Pu at Chernobyl, Hanford, Los Alamos, McGuire AFB, Mayak, and Rocky Flats // Environ Sci Technol. American Chemical Society, 2015. V. 49, № 11. P. 6474–6484.
192. Bevan D.J.M., Grey I.E., Willis B.T.M. The Crystal Structure of beta-U₄O₉-y // J Solid State Chem. 1986. V. 61. P. 1–7.
193. Cordfunke E.H.P. UO₃: its preparation and thermal stability // Nucl. Chem. 1961. V. 23. P. 285.
194. Ansoborlo E. et al. In Vitro Chemical and Cellular Tests Applied to Uranium Trioxide with Different Hydration States // Environ Health Perspect. 1992. V. 97. P. 139–143.
195. Eidson A.F., Mewhinney J.A. In vitro dissolution of respirable aerosols of industrial uranium and plutonium mixed-oxide nuclear fuels // Health Phys. 1983. V. 45, № 6. P. 1023–1037.
196. Conway M. et al. In-vitro analysis of the dissolution kinetics and systemic availability of plutonium ingested in the form of “hot” particles from the Semipalatinsk NTS // Applied Radiation and Isotopes. 2009. V. 67, № 5. P. 884–888.
197. Gamble J.L. Physiology and pathology of extracellular fluid // Chemical anatomy. 1941.
198. Ravel B., Newville M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT // Journal of Synchrotron Radiation. 2005. V. 12, № 4. P. 537–541.
199. Marcin Wojdyra. Fityk: a general-purpose peak fitting program // J Appl Crystallogr. 2010. V. 43, № 5. P. 1126–1128.
200. Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y. v. Structural Materials Science end-station at the Kurchatov Synchrotron Radiation Source: Recent instrumentation upgrades and experimental results // Nucl Instrum Methods Phys Res A. 2009. V. 603, № 1–2. P. 95–98.
201. Scheinost A.C. et al. ROBL-II at ESRF: A synchrotron toolbox for actinide research // J Synchrotron Radiat. International Union of Crystallography, 2021. Vol. 28. P. 333–349.

202. Kvashnina K.O., Scheinost A.C. A Johann-type X-ray emission spectrometer at the Rossendorf beamline // *J Synchrotron Radiat. International Union of Crystallography*, 2016. V. 23, № 3. P. 836–841.
203. Rehr J.J., Albers R.C., Zabinsky S.I. High-Order Multiple-Scattering Calculations of X-Ray-Absorption Fine Structure // *Phys Rev Lett*. 1992. V. 69, № 23. P. 3397–3400.
204. Rossberg A. et al. Identification of uranyl surface complexes on ferrihydrite: Advanced EXAFS data analysis and CD-music modeling // *Environ Sci Technol*. 2009. V. 43, № 5. P. 1400–1406.
205. Pidchenko I. et al. Uranium Redox Transformations after U(VI) Coprecipitation with Magnetite Nanoparticles // *Environ Sci Technol. American Chemical Society*, 2017. V. 51, № 4. P. 2217–2225.
206. Raiwa M. et al. Actinide imaging in environmental hot particles from Chernobyl by rapid spatially resolved resonant laser secondary neutral mass spectrometry // *Spectrochimica Acta - Part B. Elsevier B.V.*, 2022. V. 190.
207. Schoenes J. Recent Spectroscopic Studies of UO // *J. Chem. SOC., Faraday Trans. 2*. 1987. V. 83. P. 1205–1213.
208. Elorrieta J.M. et al. Temperature dependence of the Raman spectrum of UO₂ // *Journal of Nuclear Materials. Elsevier B.V.*, 2018. Vol. 503. P. 191–194.
209. Enriquez E. et al. Structural and Optical Properties of Phase-Pure UO₂, α -U₃O₈, and α -UO₃ Epitaxial Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition // *ACS Appl Mater Interfaces. American Chemical Society*, 2020. V. 12, № 31. P. 35232–35241.
210. Sanyal K. et al. Direct Determination of Oxidation States of Uranium in Mixed-Valent Uranium Oxides Using Total Reflection X-ray Fluorescence X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy // *Anal Chem. American Chemical Society*, 2017. V. 89, № 1. P. 871–876.
211. Petiau J. et al. Delocalized versus localized unoccupied 5 f states and the uranium site structure in uranium oxides and glasses probed by x-ray-absorption near-edge structure // *Physical Review*. 1986. V. 34, № 10. P. 7350–7361.
212. Hudson E.A. et al. Multiple-scattering calculations of the uranium L₃-edge x-ray-absorption near-edge structure // *Phys Rev B*. 1995. V. 52. P. 13815–13826.
213. Petiau J. et al. Localization of 5f states in various uranium and thorium oxides and glasses // *Journal de Physique Colloques*. 1986. № C8. P. 47.
214. Jones D.J. et al. The structural determination of fluorite-type oxygen excess uranium oxides using EXAFS spectroscopy // *J Chem Phys*. 1986. V. 84, № 11. P. 6075–6082.
215. Conradson S.D. et al. Charge distribution and local structure and speciation in the UO_{2+x} and PuO_{2+x} binary oxides for x ≤ 0.25 // *Journal of Solid State Chemistry. Academic Press Inc.*, 2005. V. 178, № 2 SPEC. ISS. P. 521–535.
216. Patterson M.L., Weaver M.J. Adsorption and Oxidation of Ethylene at Gold Electrodes As Examined by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy // *Trans. Faraday SOC*. 1985. V. 89. P. 297.
217. Torrero M.E. et al. Kinetics of Corrosion and Dissolution of Uranium Dioxide as a Function of pH // *J Chem Kinet*. 1997. V. 29. P. 261–267.

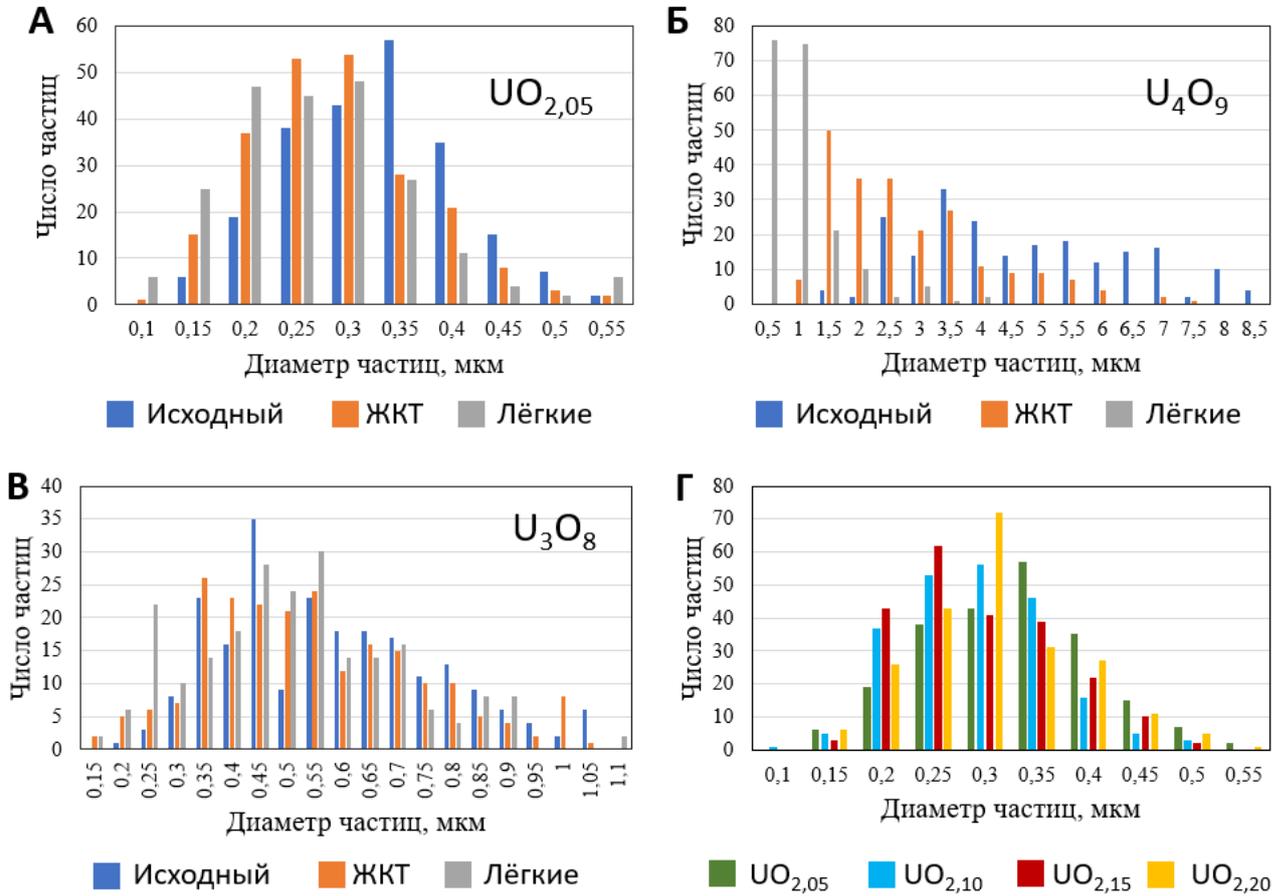
218. Pierce E.M. et al. Experimental determination of $\text{UO}_{2(\text{cr})}$ dissolution kinetics: Effects of solution saturation state and pH // *Journal of Nuclear Materials*. 2005. V. 345, № 2–3. P. 206–218.
219. Smith S.C. et al. Dissolution of uranium oxides under alkaline oxidizing conditions // *J Radioanal Nucl Chem*. 2009. V. 282, № 2. P. 617–621.
220. Raiwa M. Zerstörungsfreie Analyse von Kernbrennstoffpartikeln aus der Sperrzone Tschernobyls. Hannover: Gottfried Wilhelm Leibniz Universität, 2022.
221. Gerber E. et al. Insight into the structure-property relationship of UO_2 nanoparticles // *Inorg Chem Front*. Royal Society of Chemistry, 2021. V. 8, № 4. P. 1102–1110.
222. Kvashnina K.O., Butorin S.M. High-energy resolution X-ray spectroscopy at actinide M4,5 and ligand K edges: what we know, what we want to know, and what we can know // *Chemical Communications*. Royal Society of Chemistry, 2022. V. 58, № 3. P. 327–342.
223. Frost R.L., Čejka J., Weier M.L. Raman spectroscopic study of the uranyl oxyhydroxide hydrates: Becquerelite, billietite, curite, schoepite and vandendriesscheite // *Journal of Raman Spectroscopy*. John Wiley and Sons Ltd, 2007. V. 38, № 4. P. 460–466.
224. Kashparov V.A. Hot Particles at Chernobyl // *Special Issue of ESPR Devoted to Chernobyl Problems*. 2003.
225. Burns P.C., Finch R.J. Uranium: mineralogy, geochemistry and the environment. Mineralogical Society of America, 1999. 679 p.

Приложение

III. Схема эксперимента

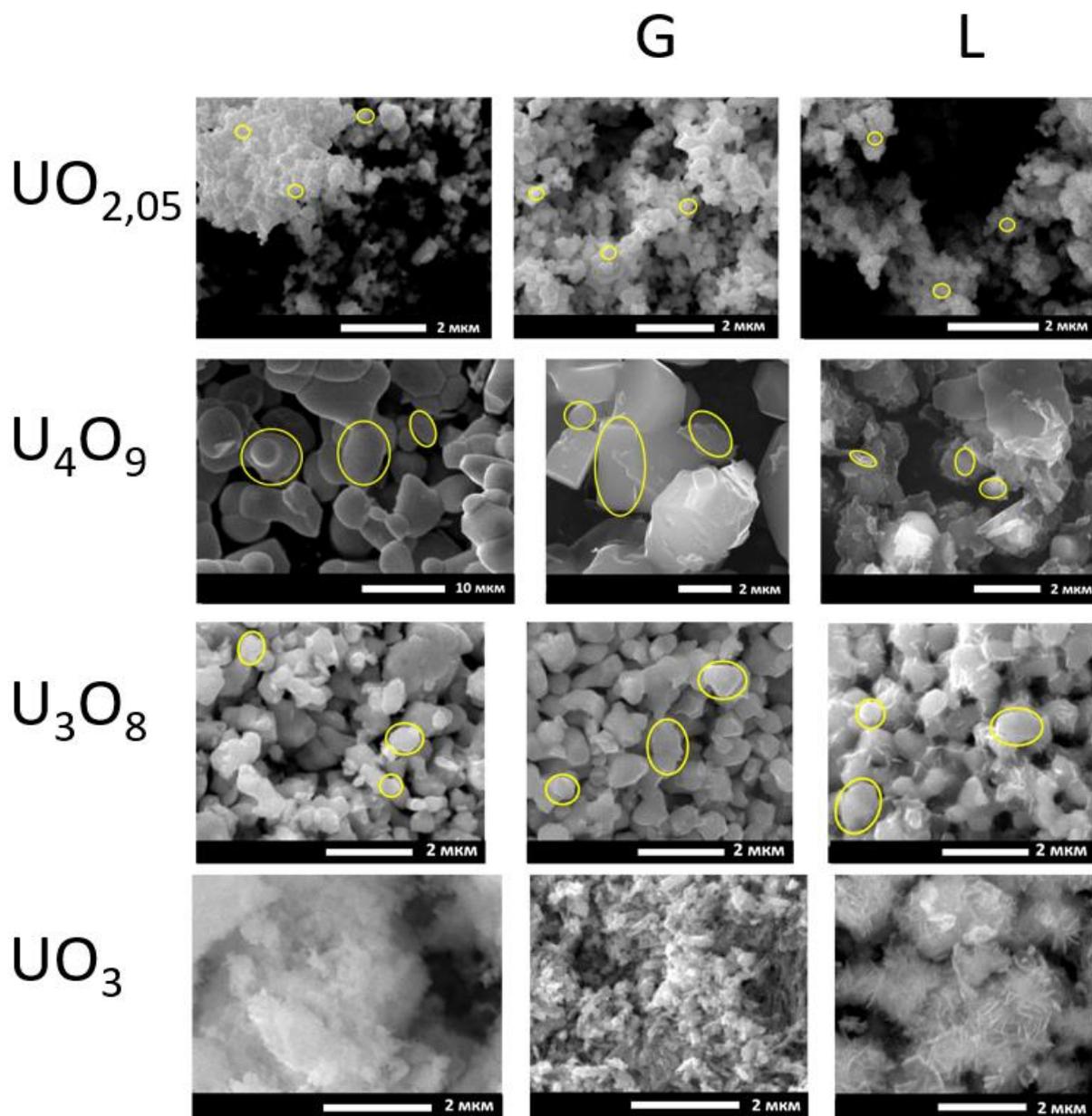


П2. Распределение микрочастиц оксидов урана (А) $UO_{2,05}$; (Б) U_4O_9 ; (В) U_3O_8 по диаметрам до и после проведения экспериментов по растворению в жидкостях ЖКТ и лёгочной жидкости. (Г) Распределение микрочастиц оксидов урана при последовательном насыщении флюоритоподобной решетки кислородом.

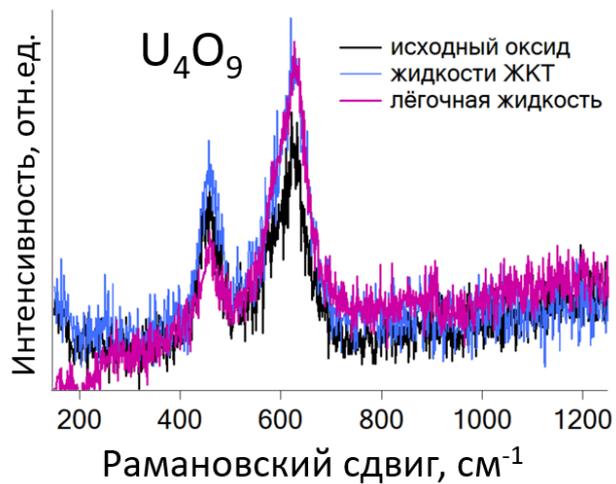
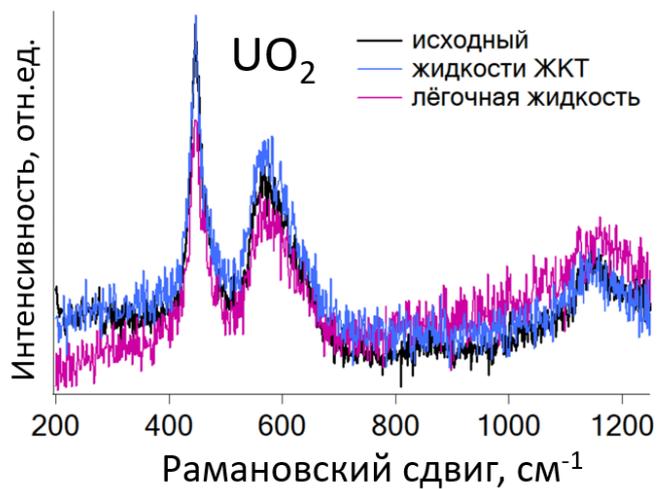


ПЗ. Примеры РЭМ-изображений оксидов урана до и после эксперимента по растворению.

G обозначает оксиды после выдерживания в растворах-имитаторах жидкостей желудочно-кишечного тракта, L обозначает оксиды после выдерживания в имитаторе легочной жидкости.



П4. Спектры комбинационного рассеяния UO_2 и U_4O_9 до и после выдерживания в имитаторах легочной жидкости (L) и жидкостях ЖКТ (G).



Работа была выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант №19-73-20051, грант №23-73-30006), Министерства образования и науки Российской Федерации (грант № 075-15-2022-1107) и Программы развития МГУ (γ -спектрометрия).

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю к.н.х. Власовой Ирине Энгельсовне за помощь в постановке задач, поддержку, ценные советы, интерес к работе и вдохновение на всех этапах работы.

Огромную благодарность автор выражает всему коллективу кафедры радиохимии МГУ и ее заведующему д.х.н., профессору, академику, вице-президенту РАН Степану Николаевичу Калмыкову за содействие и поддержку на всех этапах работы и обучения.

Особую благодарность автор выражает ученому секретарю диссертационного совета МГУ.014.6 к.х.н. Северину Александру Валерьевичу и официальным оппонентам д.х.н. Кулюхину Сергею Алексеевичу, д.б.н. Лукашенко Сергею Николаевичу, д.г.–м.н. Петрову Владиславу Александровичу.

Автор благодарит д.ф.-м.н. Квашнину Кристину Олеговну за руководство в отдельных экспериментальных исследованиях, полезные обсуждения и важные замечания, научный коллектив линии ROBL BM20 центра синхротронного излучения ESRF за помощь в проведении экспериментов по спектроскопии рентгеновского поглощения; коллектив института радиозологии и радиационной защиты Университета Лейбница в Ганновере: Prof. Dr. Clemens Walther, Dr. Martin Weiss и Paul Hanemann за помощь в получении и интерпретации данных масс-спектрометрии вторичных ионов; к.г.–м.н. Япаскурта Василия Олеговича, д.ф.–м.н. Ширяева Андрея Альбертовича, к.ф.-м.н. Сарайкина Владимира Васильевича, к.ф.-м.н. Артёмова Владимира Викторовича, к.ф.-м.н. Тригуба Александра Леонидовича, Новичкова Даниила Андреевича, к.ф.–м.н. Аверина Алексея Александровича, к.т.н. Стебелькова Владимира Альвиановича, к.х.н. Романчук Анну Юрьевну, к.х.н. Неволлина Юрия Михайловича и Крот Анну Дмитриевну за помощь в проведении отдельных экспериментов, измерений и интерпретации результатов; к.т.н. Желтоножскую Марину Викторовну, к.г.н. Кузьменкову Наталью Викторовну, к.с.–х.н. Никитина Александра Николаевича за предоставление проб и помощь в организации экспедиций; преподавательский коллектив кафедры радиохимии: д.ф.-м.н. Преснякова Игоря Александровича, д.х.н. Орлову Марину Алексеевну, д.х.н. Чернышеву Марию Григорьевну, к.х.н. Гопина Александра Викторовича, к.х.н. Соболева Алексея Валерьевича, к.х.н. Бадуна Геннадия Александровича, Дубовую Ольгу Валерьевну, к.х.н. Афиногенова Алексея Максимовича, к.х.н. Петрова Владимира Геннадиевича, к.х.н. Федотову Александру Константиновну за ценные советы и поддержку на всех этапах работы и обучения; студентов Чересленко Евгению, Смирнову Александру, Строганова Николая, Зубкову Владиславу, Серую Софью за помощь в синтезе и получении данных; д.х.н. Федосеева Александра Михайловича, к.х.н. Смирнову Анастасию Андреевну, к.х.н. Матвеева Петра Игоревича, к.г.–м.н. Торопова Андрея Сергеевича, Титченко Николая Андреевича, Хабирову Софью Юрьевну, Иванову Татьяну Александровну за поддержку и помощь.

Автор выражает особую благодарность своей семье, друзьям и близким за всестороннюю поддержку.