

УДК 543.426:539.16.04:556.53

*А.В. Кулинкович, В.И. Гуменюк*

## **КООПЕРАТИВНЫЙ ХАРАКТЕР ГЕНЕРАЦИИ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ РАДИОЛИЗЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ УРАНИЛОВ**

*A.V. Kulinkovich, V.I. Gumenyuk*

## **THE COOPERATIVE NATURE OF THE GENERATION PEROXY COMPOUNDS FOR RADIOLYSIS OF THE AQUEOUS SOLUTIONS URANILS**

Обоснована актуальность создания экспрессного метода контроля соединений урана в природных водах. Исследуется нелокальный перенос электронов при возбуждении ассоциатов воды широкополосным электромагнитным излучением и влияние радиолитиза на генерацию активных форм кислорода в водных растворах металлов переменной валентности. Сделан вывод о кооперативном характере генерации ион-радикалов, что связывается с электромагнитным возбуждением ион-кристаллических ассоциатов воды и их фазовой трансформацией, сопровождаемой образованием свободных радикалов.

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ ЭКСПРЕСС-КОНТРОЛЬ. ГЕНЕРАЦИЯ АКТИВНЫХ ФОРМ КИСЛОРОДА; СОЕДИНЕНИЯ УРАНА. ШИРОКОПОЛОСНОЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ. РАДИОЛИЗ ВОДЫ.

Relevance of creation of an express control method of compounds of uranium in natural waters is proved. Not local transfer of electrons at excitement of associates of water by broadband electromagnetic radiation and influence radiolysis on generation of active forms of oxygen in water solutions of metals of variable valency is investigated. The conclusion is drawn on cooperative nature of generation a radical ion that the ion-crystal associates of water and their phase transformation accompanied by formation of free radicals contacts electromagnetic excitement.

HEMILUMINESCENTNY EXPRESS CONTROL. GENERATION OF ACTIVE FORMS OF OXYGEN; COMPOUNDS OF URANIUM. BROADBAND ELECTROMAGNETIC RADIATION. RADIOLYSIS WATERS.

Развитие атомного комплекса более чем за пятидесятилетний период способствовало формированию и накоплению в России значительного ядерного потенциала. С одной стороны, создание и развитие ядерных вооружений было вынужденным шагом в ответ на противодействие США в условиях «холодной войны». С другой стороны, технологии, разрабатывающиеся для обеспечения этого комплекса, способствовали прогрессу России как в науке, так и в ведущих отраслях промышленности. В ходе развития радиационных технологий изменились экологическая и геохимическая картина мира — в природную среду поступило большое количество радионуклидов естественного и искусственного происхождения.

На территории России накоплено значительное количество радиоактивных отходов (РАО)

и отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) [1]. Территориальное распределение предприятий атомной отрасли охватывает весь бывший Советский Союз. На территориях, пострадавших в результате аварий на Чернобыльской атомной электростанции, на ядерно- и радиационно опасных объектах, а также в ряде мест утилизации кораблей и судов с ядерными энергетическими установками (ЯЭУ) сложилась неблагоприятная радиационная обстановка. Серьезную потенциальную угрозу для населения представляет также прогрессивное накопление РАО, образующихся на территории городов и промышленных центров.

К числу ведущих причин радиоактивного загрязнения территорий (с учетом масштабов влияния на здоровье населения Земли и общее состояние биосферы обширных регионов) от-



носятся глобальные выпадения продуктов ядерных взрывов, поступление радионуклидов в окружающую природную среду при производстве ядерного оружия и эксплуатации атомного флота, радиационное воздействие ядерного топливного цикла в условиях нормальной эксплуатации, в аварийных ситуациях и при выходе из эксплуатации отслуживших нормативный срок объектов использования атомной энергии, выделение радона и продуктов его эманации из земной коры в различных физико-географических условиях.

Учитывая интенсивное развитие ядерных технологий в народнохозяйственной и военно-промышленной сферах, следует ожидать значительного накопления РАО и ОЯТ в мире и стране. Согласно [2] в настоящее время на территории России имеются 213 ядерных установок различного назначения (в основном это исследовательские реакторы и атомные станции), а также 1467 пунктов хранения ядерных реакторов в народном хозяйстве и 5194 различных радиационных источников. Приемлемый уровень ядерной и радиационной безопасности обеспечен на АЭС, предприятиях по производству топлива, на объектах, где используются источники ионизирующих излучений в науке и промышленности. В других областях, к сожалению, имеется много нерешенных проблем. Самое сложное — проблемы переработки ОЯТ и захоронения РАО.

В настоящее время РАО размещаются на 69 предприятиях. В Европейской части России отходы накоплены в 21 субъекте на 42 предприятиях, на Урале — в трех субъектах на 10 предприятиях, в Сибири — в пяти субъектах на 10 предприятиях. Сравнительно небольшие объемы отходов находятся на 7 предприятиях Дальневосточного региона [2].

В стране насчитывается более 30 различных типов хранилищ твердых РАО (здания, траншеи, бункеры, емкости, открытые площадки и т.д.) и более 18 видов хранилищ жидких РАО (емкости, открытые водоемы, пульпохранилища).

Большое разнообразие типов РАО вызвало появление в предыдущие годы огромного количества специфических технологий. В России есть уникальные технологии для переработки РАО, но нет средств на реализацию соответствующих проектов. Ни одна инновационная фирма ввиду

значительной дороговизны не возьмется вкладывать деньги в эти технологии, это — государственная проблема. Ранее созданные и законсервированные хранилища не вполне соответствуют современным жестким международным требованиям безопасности. Заполнение эксплуатирующихся хранилищ РАО на некоторых АЭС составляет более 80 %, что еще более осложняет ситуацию в случае продления сроков эксплуатации станций.

Невозможно захоронение всех объемов РАО — более 600 млн м<sup>3</sup>, накопленных в стране (1171 хранилище), в специально создаваемые могильники РАО. Кроме того, не все типы накопленных отходов возможно либо экологически и экономически целесообразно извлекать из существующих хранилищ. Проектами старых хранилищ не предусматривались решения по выводу их из эксплуатации, извлечению РАО и реабилитации территорий. Старение этих объектов интенсифицирует их уязвимость под действием различных внешних и внутренних факторов.

Заслуживают особого внимания промышленные и исследовательские ядерные установки (ИЯУ). Характерная особенность этих установок — их размещение, как правило, непосредственно в жилых и производственных зонах крупных промышленных центров (Москва, Санкт-Петербург, Димитровград и др.). В частности, в Москве и Московской области до недавнего времени эксплуатировались более 50-ти ИЯУ различного назначения [2]. Оборудование и технологические системы большинства ИЯУ морально и физически изношены; нормативно-технические документы обеспечения безопасности использования этих установок либо устарели, либо отсутствуют; продолжается утечка из состава эксплуатационного персонала высококвалифицированных кадров; нет достаточного финансирования для необходимой реконструкции установок.

Анализ и оценка радиоактивного загрязнения (РЗ) окружающей природной среды России вызывают серьезную тревогу. Пространственная оценка масштабов РЗ в России непосредственно связана с реально существующими предприятиями, добывающими и перерабатывающими уран, объектами ядерного военно-промышленного комплекса (ВПК), включая полигон на

Новой Земле, и атомной энергетики, океанского атомного флота, системой пунктов захоронения радиоактивных отходов (ПЗРО), районами проведения подземных ядерных взрывов (ПЯВ) и существующими исследовательскими реакторами.

По состоянию на 01.01.2008 загрязненные радионуклидами территории (участки земель, водоемы) общей площадью 481,4 км<sup>2</sup> имеются на 25 предприятиях Росатома. Из них РЗ земли составляют 377 км<sup>2</sup> (78,3 %), а загрязненные водоемы — 104,4 км<sup>2</sup> (21,7 %). В том числе загрязнены 63,6 км<sup>2</sup> территории промплощадок, 197,9 км<sup>2</sup> территорий санитарно-защитных зон (СЗЗ) и в зонах наблюдения (ЗН) — 219,9 км<sup>2</sup>. Распределение РЗ территорий по радионуклидному составу загрязнителей: подавляющая часть территорий загрязнена радионуклидами урана-238, цезия-137, стронция-90 и кобальта-60 (97,31 %) [2].

Анализ допустимых концентраций соединений урана показывает, что предельно допустимые содержания изотопов урана составляют микроколичества [3]. Следовательно, одной из важнейших задач в решении проблем радиационной безопасности является определение загрязненности воды и почвы соединениями урана.

Ряд литературных источников [4, 5] указывают на то, что для воды и водных растворов характерны процессы кооперативного поведения, которые обусловлены особыми электрофизическими свойствами сопряженных структур связанной воды коллоидов.

Наличие кооперативных процессов в водных системах указывает на то, что в зависимости от состояния внешней среды меняется фазовое состояние водной системы, а соответственно, и характер процесса самоиндукции активных кислородных форм, который не связан с прямым ионизирующим действием излучения или наличием высокоэнергетических реакций прямого восстановления кислорода из воды.

В работе [4] авторами предложена кластерная модель воды, в основу которой положены нематически связанные состояния воды (ион-кристаллические ассоциаты). Согласно данной теории между нематической частью и поверхностной пленкой ассоциата находится структурированная жидкость с плоскими доменами кубического или тетрагонального льда, стабили-

лизированными структурным давлением адсорбированной жидкости.

Согласно работе [4] ассоциаты, принадлежащие различным фазам кристаллического состояния воды, отличаются диэлектрическими характеристиками, а их ван-дер-ваальсово взаимодействие проявляется как притяжение для спектрально подобных молекул вводимого в жидкость вещества. В свою очередь, наличие сил притяжения для протоноакцепторных веществ у ассоциата положительной полярности и протонодонорных свойств у ассоциата отрицательной полярности создает условия для направленной диффузии веществ в соответствии со знаком их дальнего действующего взаимодействия. Следовательно, разрешенными направлениями диффузии веществ в полярной жидкости являются направления к центральной части нематика и вдоль границ нематика ассоциата. Посредством дальнего действующего сил в системе постоянно устанавливается неоднородное распределение растворяемых в жидкости веществ. При этом структурированные слои, содержащие кристаллическую фазу, ведут себя как центры адсорбции, создавая избыточное насыщение растворяющимися веществами относительно свободной жидкости.

Сверхпроводящее состояние среды обладает рядом свойств, обусловленных нелинейной динамикой параметра порядка, связанной обменными процессами с внешней средой.

В работе [4] также показано, что в сверхпроводящих структурах ион-кристаллических ассоциатов воды наблюдается прыжковая электронная проводимость. Так, способность слоистых сверхпроводящих структур к взаимодействиям с магнитными полями сверхмалой напряженности (интенсивностью менее 0,1 мТл) являются основой подобия свойств воды и сверхпроводящих материалов, магнитная чувствительность которых характерна лишь для джозефсоновских эффектов.

Суть эффекта Джозефсона состоит в том, что через изолирующую прокладку между двумя сверхпроводниками может протекать бездиссипативный, сверхпроводящий ток («туннелирование электронных пар»), при этом волновые функции электронов в обоих проводниках оказываются связанными. Если же ток через туннельный переход превысит критический, то



между сверхпроводимыми «берегами» возникает разность потенциалов. При этом связь волновых функций не нарушается, а принимает форму нестационарного эффекта Джозефсона. С позиций неравновесной динамики сверхпроводник представляет собой сильнонелинейный элемент. Его важнейшая особенность состоит в том, что нелинейность вольт-амперной характеристики проявляется при очень малых значениях тока и напряжения, чем и объясняется очень высокая чувствительность к слабым сигналам.

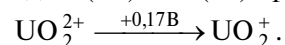
Таким образом, вода представляет собой сложную систему «ассоциированной» и «неассоциированной» («свободной») воды, причем ассоциированное состояние воды способно обладать свойствами сверхпроводников II рода. При этом в воде путем обменных взаимодействий куперовских пар и последующих химических превращений нормальных электронов энергия внешних электромагнитных полей низкой интенсивности преобразуется в энергию активных форм кислорода и обратно. Введение в водные растворы различных соединений может приводить либо к катализированию, либо к ингибированию процессов генерации активных форм кислорода в воде, что связывается со структурными перестройками ассоциатов. Изменение концентрации АФК в воде в точках фазовых превращений указывает на наличие в ней примесей в виде металлов переменной валентности в том числе и урана в воде.

В работе [6] проведено исследование влияния естественных электромагнитных полей на генерацию активных форм кислорода в водных растворах металлов переменной валентности. В ходе исследований было установлено, что зависимость изменения концентрации перекиси водорода от геомагнитного фона Земли носит куполообразный характер. При этом в невозмущенной атмосфере перекись водорода нарабатывается слабо, слабовозмущенная атмосфера соответствует пиковым значениям концентрации, а при магнитных бурях концентрация  $\text{HO}_2^{(*)}$ -ион-радикалов вновь уменьшается. В то же время возмущенное состояние атмосферы сопровождается ростом короткопериодных вариаций концентрации  $\text{HO}_2^{(*)}$ -ион-радикалов в воде. Такой характер наработки  $\text{HO}_2^{(*)}$ , по мне-

нию авторов, свидетельствует о том, что в водной среде происходит преобразование геомагнитной энергии поля Земли в энергию АФК и перекиси водорода в воде.

Анализ концентрационной зависимости  $\text{HO}_2^{(*)}$ -ион-радикалов в водных растворах уранила от водородного показателя [6] свидетельствуют о наличии в системе неравновесных процессов, характеризующихся фазовой нестабильностью (тонкая структура спектра). Подобные неравновесные процессы наработки

$\text{HO}_2^{(*)}$  наблюдаются и для других  $\alpha$ -активных элементов, например для тория, которые, как и уран, относятся к металлам переменной валентности. Такой ход зависимости концентрации перекиси водорода в растворах солей урана во многом повторяет характерные спектры поглощения U(III) и U(IV) в видимом диапазоне длин волн [7], что указывает на наличие в системе фазового перехода, так как интерпретация спектров поглощения ионов урана основана на модели электронных переходов между отдельными уровнями. При сопоставлении зависимости с потенциалами переходов ионов урана авторами установлено, что генерация перекиси водорода в воде совпадает с интервалами  $pH$  перехода одной ионной формы соединения в другую. При этом максимальная наработка пергидроксильного ион-радикала в воде при наличии в ней солей урана происходит в точке фазового перехода U(III) — U(IV) при  $pH = 2,5$ :



Увеличение концентрации  $\text{HO}_2^{(*)}$ -ион-радикалов, по мнению авторов, указывает на то, что их генерация в воде в присутствии металлов переменной валентности обусловлена динамикой обменных процессов в слабых джозефсоновских структурах связанных состояний воды. Способность подобных структур к концентрированию внешней магнитной энергии позволяет создавать в них избыточный запас химической энергии в виде кислородных ион-радикальных форм. В результате обменных процессов между связанными состояниями вещества в среде при джозефсоновских контактах часть накопленной энергии диссипирует с образованием сольватированных электронов, которые обеспечивают в воде дополнительную генерацию активных

форм кислорода. Авторы показали, что переход одной ионной формы металла переменной валентности в другую вызван фазовыми превращениями в связанных состояниях воды, сопровождающимися появлением в среде дополнительных активных форм кислорода. При этом процесс генерации пергидроксильных ион-радикалов в воде имеет осциллирующий характер.

В работе [8] проводилась оценка влияния синусоидальных электромагнитных полей на генерацию активных форм кислорода в водных растворах металлов переменной валентности по содержанию пергидроксильного ион-радикала  $\text{HO}_2^{(*)}$ . В качестве источника генерации синусоидальных электромагнитных полей использовался генератор высокочастотных сигналов Г4–117. Определение содержания пергидроксильного ион-радикала  $\text{HO}_2^{(*)}$  в обработанных и необработанных электрическим полем водных растворах сульфата уранила проводилось попеременно. В ходе исследований было установлено, что наблюдаемый характер нелинейной генерации  $\text{HO}_2^{(*)}$  в воде свидетельствует о макроскопическом квантовом поведении системы, когда поведение изолированных друг от друга объемов воды подобно синхронизированным в фазе или противофазе колебаниям контура. При этом реакция среды на воздействие не только распространяется в прошедшем времени, но и имеет место до воздействия, что, на взгляд авторов, соответствует сущности вихревого электромагнитного поля как квантовомеханической системы, квантующейся в пространстве и времени.

При исследовании влияния внутренних гравитационных волн и когерентного ИК-излучения гелий-неонового лазера на генерацию активных форм кислорода в водных растворах сульфата уранила было установлено, что действие вихревых электромагнитных волн, как и внутренних гравитационных волн, подавляет генерацию активных форм кислорода в водных растворах металлов переменной валентности. На основании полученных данных по деформации спектра кинетики хемилюминесценции  $\text{HO}_2^{(*)}$ -ион-радикалов, обрабатываемых ИК-лазерным излучением, был сделан вывод о том, что излучение ИК диапазона практически не

оказывает влияние на наработку ион-радикалов, что обусловлено значительным разбалансом частот излучения и собственных колебаний полярионной системы ассоциата. Учитывая макроскопические характеристики ассоциатов, было предположено, что резонансные частоты колебания могут находиться в диапазоне КВ-частот.

Нелокальное взаимодействие электронов в воде может осуществляться посредством туннелирования куперовских электронов внешней среды в «потенциальные ямы», образуемые электрическим полем границ раздела фаз в ассоциатах. Подобный перенос может происходить преимущественно на парамагнитный кислород ( $\text{O}_2$ ), растворенный в ассоциатах отрицательной полярности.

Экспериментальное исследование процессов, обусловленных нелокальным взаимодействием электронов в воде с электронами внешней среды, которое сопровождается образованием супероксидного  $\text{O}_2^{(*)}$ -ион-радикала, проводилось с использованием генератора электромагнитных излучений ГШ-6.

В исследовании дистиллированная вода в кварцевых кюветах располагалась в трех вариантах: вплотную к генерирующему элементу; в 20 см ортогонально к генерирующему элементу (переотраженное КВЧ-излучение); в 1,5 м от генератора с защитой от переотраженного излучения металлическим экраном (регистрируется отраженное от стен КВЧ-излучение). Объем воды в кюветах был одинаковым и составлял 30 мл, на каждое измерение отбирались 100 мкл воды. Контроль концентрации супероксидного ион-радикала  $\text{O}_2^{(*)}$  в дистиллированной воде осуществляли по методике хемилюминесцентного анализа с использованием пероксидного реактива [9, 10]. Исходная концентрация  $\text{O}_2^{(*)}$  в воде осциллирует в диапазоне  $(0,5-3,5) \cdot 10^{-6}$  моль/л (рис. 1). Вода, подверженная облучению генератора ГШ-6, во всех трех вариантах расположения кювет дает резкие всплески концентрации  $\text{O}_2^{(*)}$  (рис. 2–4).

Так, в кювете, находящейся вплотную к генератору, возникают всплески генерации  $\text{O}_2^{(*)}$  в интервалы времени 15–25 мин и 75–87 мин после начала измерений, концентрация достигает  $1,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л, малоинтенсивные всплески

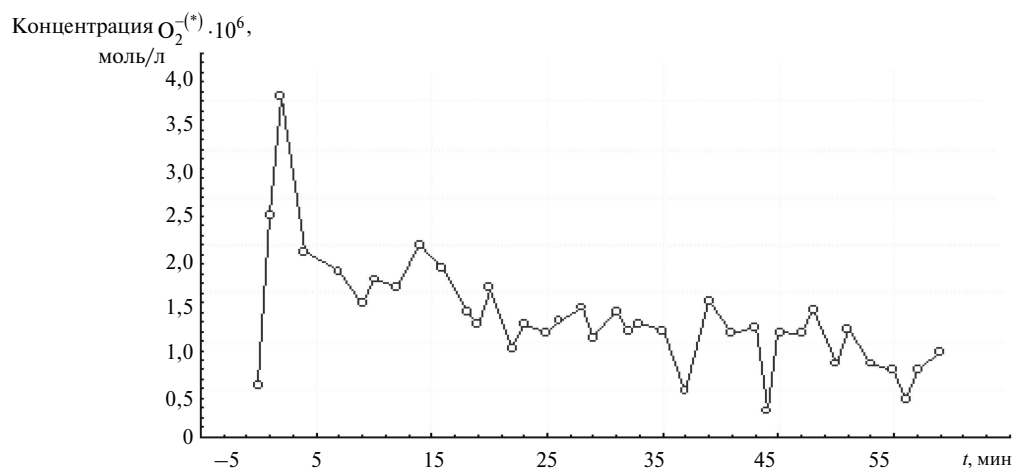


Рис. 1. Кинетика изменения концентрации  $O_2^{(*)-}$  в дистиллированной прокипяченной и отстоянной воде

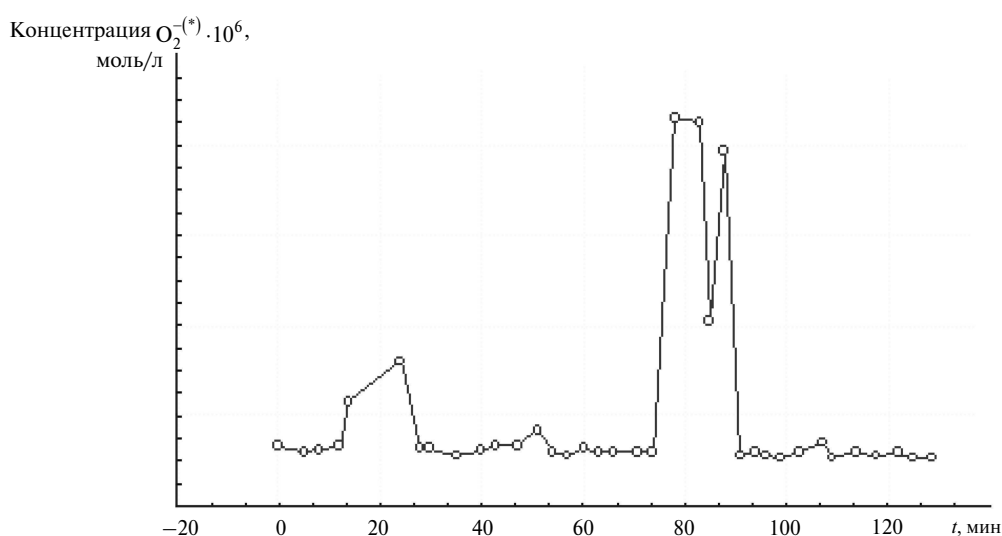


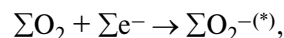
Рис. 2. Кинетическая зависимость изменения концентрации супероксидных ион-радикалов в дистиллированной прокипяченной отстоянной воде под воздействием генератора ГШ-6 (кювета кварцевая; расположение вплотную, объем воды 30 мл; начало измерений через 20 мин после включения генератора)

отмечаются на 50-й и 127-й минутах (см. рис. 2). В кювете, находящейся под действием переотраженного КВЧ-излучения, всплеск концентрации супероксидного ион-радикала достигает  $4,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л на 75–80 минуте, а малоинтенсивный всплеск — на 35–38-й минуте (см. рис. 3). В экранированной от переотраженного КВЧ-излучения кювете малоинтенсивный всплеск концентрации  $O_2^{(*)-}$ , обнаруженный на 8–12 минуте, составляет  $1,2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (рис. 4).

В промежутках между данными импульсами заметных изменений концентрации  $O_2^{(*)-}$  по сравнению с фоновыми значениями не отмечалось, хотя генератор ГШ-6 облучал кюветы непрерывно.

С учетом того, что всплески концентрации  $O_2^{(*)-}$  в воде возникают в различное время, можно говорить об активации ассоциатов отрицательной полярности электромагнитным излучением КВЧ-диапазона и о нелокальном характере вза-

имодействия активированных ассоциатов, проявляющемся в «захвате» пакетов электронов из внешней среды, который сопровождается ионизацией кислорода в составе ассоциатов отрицательной полярности согласно реакции



где суммирование означает макроскопический характер переноса электронов.

Роль КВЧ-излучения как активатора джоузефсоновской среды заключается в изменении

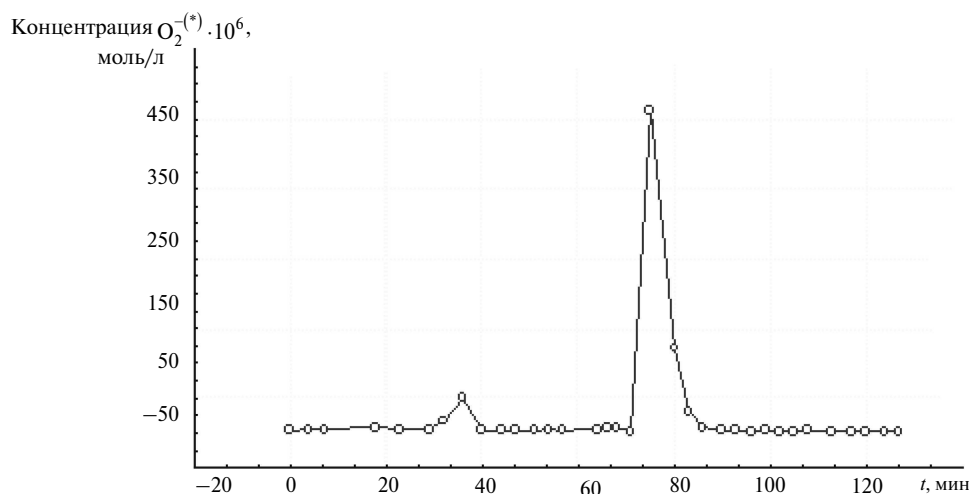


Рис. 3. Кинетическая зависимость изменения концентрации супероксидных ион-радикалов в дистиллированной прокипяченной отстоянной воде под воздействием генератора ГШ-6 (вода в 20 см от боковой поверхности генератора, кювета кварцевая, объем воды 30 мл). Измерения проводились последовательно с данными на рис. 2 с разницей в 1–1,5 мин

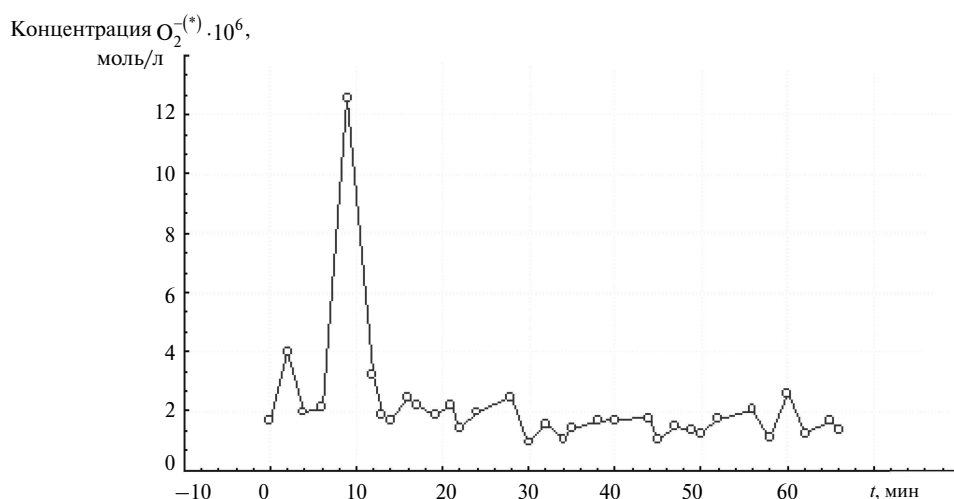


Рис. 4. Кинетическая зависимость изменения концентрации супероксидных ион-радикалов в дистиллированной прокипяченной отстоянной воде под воздействием генератора ГШ-6 (вода в 1,5 м от работающего генератора, ортогонально оси генератора; вода дополнительно экранировалась металлическим экраном; начало измерений через 20 мин после включения генератора)

магнитной энергии ассоциатов воды и связанной с этим процессом миграции зарядов.

Таким образом, преобразование рассеянной энергии в ассоциированных состояниях воды в энергию ион-радикалов осуществляется в процессах электрон-фононного и электрон-экситонного взаимодействия в сверхпроводящих структурах ассоциатов, возбуждаемых излучением в КВЧ-диапазоне, что подтверждается также данными работы [11]. Накопление геомагнитной энергии в таких структурах имеет нелокальный характер взаимодействия электронов в окружающей среде и происходит за счет квантового обмена энергией посредством электромагнитных вихрей.

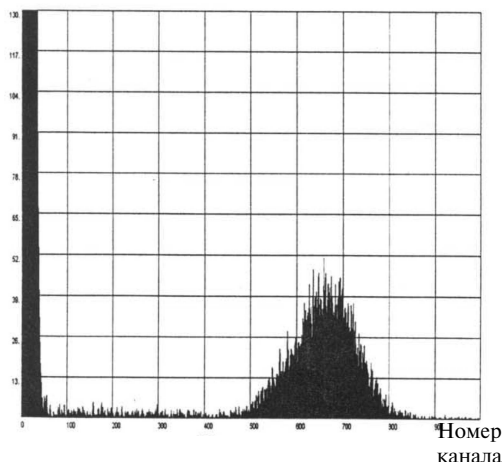
С целью оценки влияния активности ионов уранила на генерацию пергидроксильного ион-радикала  $\text{HO}_2^{(*)}$  в водных растворах были проведены исследования по изучению того, как влияет изотопный состав урана и активность его раствора на содержание активных форм кислорода в водной системе. Определение изотопного состава вводимого в раствор урана и его активация проводились в Институте ядерных исследований имени И.В. Курчатова с использованием  $\alpha$ -излучения, а измерение счетных образцов — с применением жидкостного сцинтилляционного счетчика TRI-CARB 2550 TR/AB (Canberra-Pac-card), снабженного дискриминатором альфа- и бета-импульсов и многоканальным анализатором.

Для идентификации и расчета активности изотопов использовали программу обработки спектров «Rad Spectra Dec», которая включает «сворачивание» аппаратного спектра и сравнение его с модельным, полученным расчетным путем, с обращением к библиотеке спектров отдельных изотопов. Пример исходного спектра и его расшифровки представлен на рис. 5. Основными компонентами проб, определенными статистически достоверно при данном типе анализа, являются тритий и  $^{234}\text{U}$ .

Определение содержания альфа-излучающих изотопов проводили на альфа-спектрометрическом комплексе фирмы Canberra. Счетный образец урана готовился электрохимическим осаждением его из раствора сульфата натрия-аммония при  $pH = 2,2-2,5$  на полированные диски из нержавеющей стали, которые затем служили спектрометрическими источниками.

Диаметр осаждаемого слоя составлял 12 мм, площадь —  $1,13 \text{ см}^2$ , расчетная поверхностная плотность счетного образца по урану — порядка  $12-15 \text{ мкг/см}^2$ . Следует учитывать, что реальная плотность слоя может быть несколько выше из-за возможного соосаждения титана. Измерения плотности проводились на расстоянии 14 мм от поверхности детектора с целью снижения эффекта суммирования конверсионных электронов с альфа-частицами, который проявляется в виде асимметрии правого «плеча» пика аппаратного спектра и приводит к погрешностям при аппроксимации пиков.

а)  
Импульс



б)  
Относительная  
активность

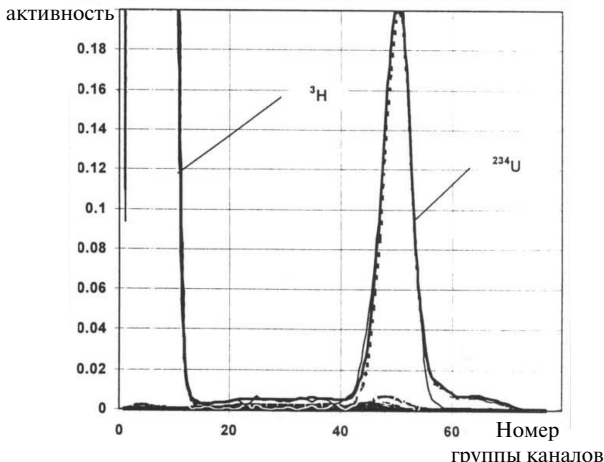


Рис. 5. Аппаратный спектр (а) и преобразованный в группы (б) при разделении на компоненты в программе «Rad Spectra Dec»



Среднее время измерения — около 150 000 с. Качество источников оценивалось по разрешению пика  $^{234}\text{U}$  на линии 4774,6 кэВ (выход — 72,4 %). Разрешение к концу измерения составляло не менее 23,3 кэВ, при этом вклад импульсов излучения  $^{234}\text{U}$  в низкоэнергетические изотопы  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$  оказался менее 0,1 % и мог быть корректно учтен (рис. 6).

Изотопные соотношения рассчитывались по площади пиков. Из-за наличия у изотопа  $^{235}\text{U}$  семи линий с заметным вкладом, которые перекрываются со всеми изотопами, присутствующими в смеси  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ , расчет проводили с использованием алгоритма, реализованного в программе «Rad Spectra Dec». Аппроксимация пиков в рамках данной программы осуществлялась сложной функцией, сочетающей асимме-

тричный гауссиан, экспоненту и гиперболу (рис. 7). Данная функция была предложена на основании исследований спектров, полученных при измерении источников  $^{210}\text{Po}$  с различным качеством. Площади пиков  $^{234}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$  рассчитывались суммированием по таблицам Excel с учетом вкладов соответствующих линий  $^{235}\text{U}$  в области интегрирования данных изотопов. При этом для  $^{235}\text{U}$  использовали расчетное значение суммы импульсов, полученное по программе «Rad Spectra Dec».

Активацию соли  $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  проводили потоком тепловых нейтронов  $\sim 10^{14}$  нейтр/см<sup>2</sup>·с в течение двух недель в исследовательском реакторе Института ядерных исследований имени И.В. Курчатова. После активации изотопный состав урана анализировали методом

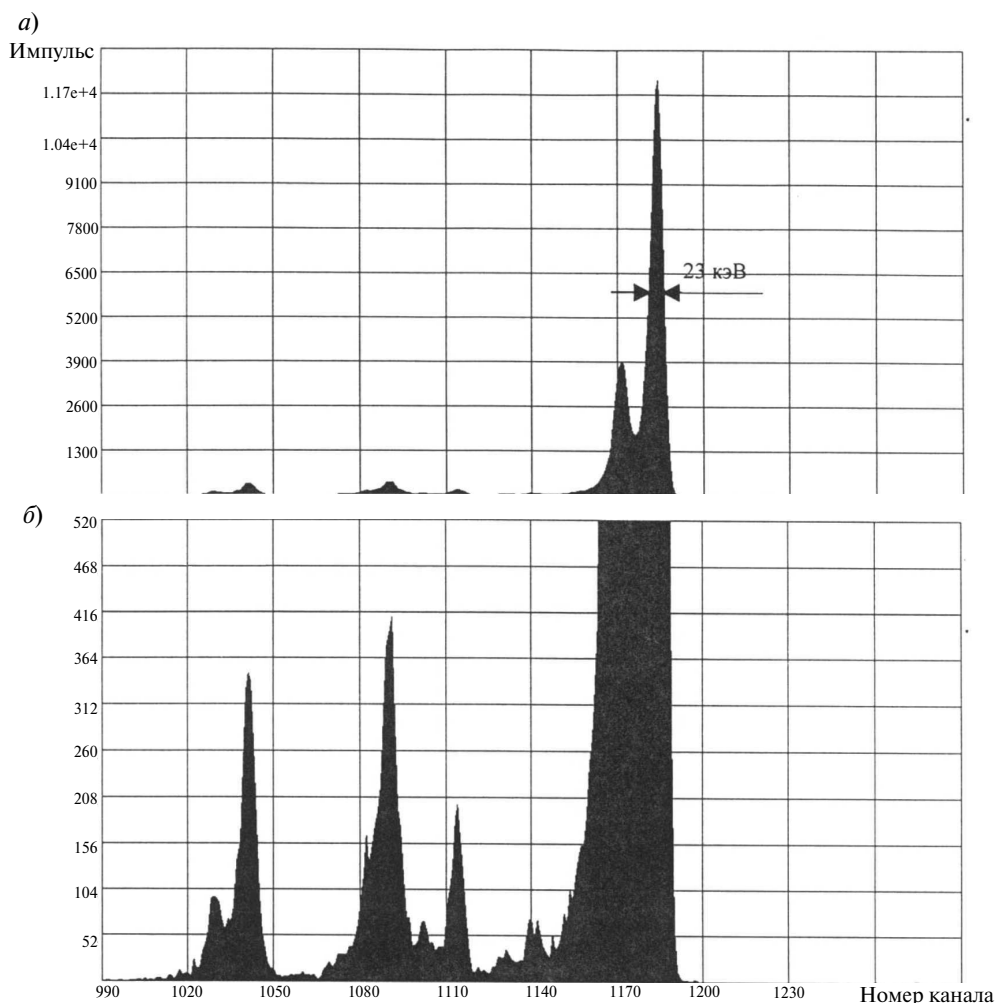


Рис. 6. Аппаратный спектр радионуклидов исследуемого образца:  
а — свернутый; б — развернутый



жидкосцинтилляционной спектроскопии и масс-спектрометрии (табл. 1 и 2). В табл. 2 представлен изотопный состав активированного урана, определенный методом масс-спектрометрии на приборе ЭМАЛ-2, который был использован для оценки влияния активности солей урана на генерацию  $\text{HO}_2^{(*)}$ -ион-радикалов в водной среде.

В табл. 3 представлены соотношения массы изотопов в активированной соли урана к исходной массе изотопов в соли урана естественного происхождения, определенные масс-спектрометрией с использованием прибора ЭМАЛ-2. Как следует из данных, представленных в таблице, после облучения процентное соотношение  $^{235}\text{U}$  к сумме изотопов урана в активированной соли по сравнению

с необлученным образцом увеличилось почти в 30 раз (с 0,715 до 21,2 % по массе), а содержание  $^{234}\text{U}$  возросло более, чем в  $10^4$  раз.

Для оценки влияния радиационного канала на наработку АФК в воде после активации  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  к водному раствору сульфата уранила были добавлены тритий и  $^{137}\text{Cs}$  с удельной объемной активностью соответственно  $1,32 \cdot 10^{-6}$  и  $5,42 \cdot 10^{-10}$  Ки/л.

В табл. 4 представлены соотношения активностей растворов исходного сульфата уранила, активированного сульфата уранила и активированного сульфата уранила с добавлением трития и  $^{137}\text{Cs}$ . Из данных таблицы следует, что после введения в состав уранила трития и цезия активность растворов возрастает на несколько порядков.

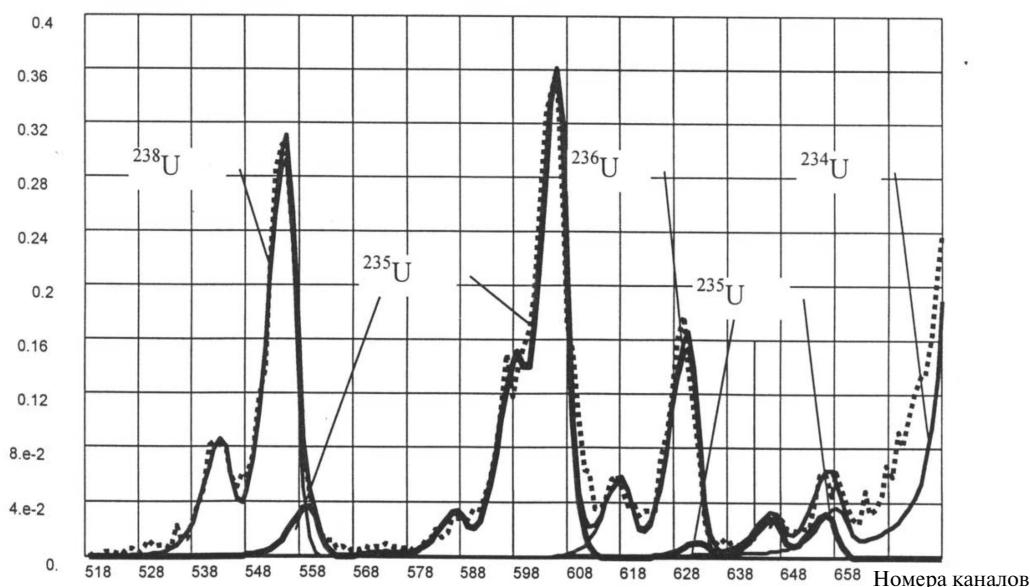


Рис. 7. Расшифрованные и свернутые в группы спектры изотопов урана с использованием алгоритма программы «Rad Spectra Dec»

Таблица 1

**Изотопный состав урана естественного происхождения, определенный методом жидкосцинтилляционной спектроскопии**

Изотоп	Энергия $\alpha$ -частиц $E_\alpha$ , МэВ	Период полураспада $T_{1/2}$ , лет	Массовое содержание, мас. %
U-234	4,76	$2,48 \cdot 10^5$	0,005
U-235	4,58	$7,13 \cdot 10^8$	0,710
U-238	4,18	$4,49 \cdot 10^9$	99,285

Таблица 2

**Изотопный состав облученного урана,  
определенный методом масс-спектрометрии**

Изотоп	Массовое содержание, мол. %	Период полураспада $T_{1/2}$ , лет
U-234	0,08	$2,445 \cdot 10^5$
U-235	21,81	$7,038 \cdot 10^8$
U-236	0,09	$2,3415 \cdot 10^7$
U-238	78,02	$4,468 \cdot 10^9$

Таблица 3

**Процентное содержание изотопов урана в активированной соли**

Изотоп	Процентное соотношение изотопов в уране	
	активированном	естественного происхождения
U-234/U-238	37,6	0,005
$1\sigma$ U-234/U-238	0,8	0,9
U-235/U-238	0,591	0,715
$1\sigma$ U-235/U-238	0,016	0,023
U-235/ $\Sigma$ U	21,2	0,71
U-238/ $\Sigma$ U	78,8	99,29

После приготовления неактивированного и активированного растворов сульфата уранила с одинаковой концентрацией по урану, равной  $7,56 \cdot 10^{-4}$  моль/л, довели до значения 2,50 водородный показатель и анализировали на хемилюминометре «ЛИК-2» в соответствии с известной методикой [9, 10].

В табл. 5 представлены данные, отражающие динамику вариации концентрации пергидроксильного ион-радикала  $\text{HO}_2^{(*)}$ , максимума хемилюминесценции ( $A_m$ ) и времени выхода  $A_m$  ( $T_{Am}$ ) водных растворов сульфата уранила. В ходе эксперимента анализировалось изменение содержания пергидроксильного ион-радикала  $\text{HO}_2^{(*)}$  во времени и характер трансформации кинетической кривой хемилюминесценции люминол-геминового реактива в присутствии анализируемого соединения. Через час после приготовления (верхняя строка табл. 5) растворы с повышенной активностью дают выход ион-радикалов на 30–50 % больший по сравнению с контрольным раствором. Однако через 24 ч ситуация меняется на противоположную — мак-

симальные значения концентрации  $\text{HO}_2^{(*)}$  ( $7,1 \cdot 10^{-7}$  моль/л) обнаруживаются в контрольном растворе. Это свидетельствует о том, что радиоактивность при малых активностях в приведенном выше случае подавляет синтез пергидроксильных ион-радикалов.

Характер процессов, протекающих в водном растворе соли урана (см. табл. 5) отчетливо прослеживается в изменении кинетических характеристик хемилюминесценции. Низкие значения амплитуды сигнала и высокое время выхода хемилюминесценции радиоактивных растворов свидетельствуют о доминировании высокосвязанных состояний пергидроксильных ион-радикалов по сравнению с контрольным. Подобный процесс происходит, когда в системе действует полевой фактор среды, обеспечивающий условия туннельного переноса электронов из ассоциатов воды, в результате которого слабосвязанная часть ион-радикалов преобразуется с возникновением высокорекционноспособных свободных радикалов, распадающихся через цепочку превращений до свободного кислорода.

Таблица 4

Соотношения активностей исходного и активированного раствора  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  с последующим добавлением изотопов трития и  $^{137}\text{Cs}$

Раствор	Изотоп	Объемная активность, Ки/л
Исходный раствор $\text{UO}_2\text{SO}_4$	$^{234}\text{U}$	$5,98 \cdot 10^{-10}$
	$^{235}\text{U}$	$2,71 \cdot 10^{-11}$
	$^{238}\text{U}$	$6,33 \cdot 10^{-10}$
	Суммарная активность	$1,26 \cdot 10^{-9}$
Активированный раствор $\text{UO}_2\text{SO}_4$	$^{234}\text{U}$	$9,01 \cdot 10^{-9}$
	$^{235}\text{U}$	$8,49 \cdot 10^{-10}$
	$^{236}\text{U}$	$1,05 \cdot 10^{-10}$
	$^{238}\text{U}$	$4,72 \cdot 10^{-10}$
	Суммарная активность	$1,04 \cdot 10^{-8}$
Активированный раствор $\text{UO}_2\text{SO}_4$ с добавлением изотопов $^3\text{H}$ и $^{137}\text{Cs}$	$^{234}\text{U}$	$9,01 \cdot 10^{-9}$
	$^{235}\text{U}$	$8,49 \cdot 10^{-10}$
	$^{236}\text{U}$	$1,05 \cdot 10^{-10}$
	$^{238}\text{U}$	$4,72 \cdot 10^{-10}$
	$^3\text{H}$	$1,32 \cdot 10^{-6}$
	$^{137}\text{Cs}$	$5,42 \cdot 10^{-10}$
	Суммарная активность	$1,33 \cdot 10^{-6}$

Таблица 5

Кинетика вариации концентрации пергидроксильного ион-радикала  $\text{HO}_2^{(*)}$  ( $C_{\text{HO}_2^{(*)}}$ ), максимума хемилюминесценции ( $A_m$ ) и времени  $A_m$  ( $T_{A_m}$ ) в водных растворах сульфата уранила

Время с начала приготовления, ч	Параметры ХЛ-реакции	Исходный раствор $\text{UO}_2\text{SO}_4$ (активность $A_{\text{уд}} = 1,26 \cdot 10^{-9}$ Ки/л)	Активированный раствор $\text{UO}_2\text{SO}_4$ (активность $A_{\text{уд}} = 1,04 \cdot 10^{-8}$ Ки/л)	Активированный раствор $\text{UO}_2\text{SO}_4$ , содержащий изотопы $^3\text{H}$ и $^{137}\text{Cs}$ (активность $A_{\text{уд}} = 1,33 \cdot 10^{-6}$ Ки/л)
1	$C_{\text{HO}_2^{(*)}}$ , моль/л	$7,03 \cdot 10^{-7}$	$1,23 \cdot 10^{-6}$	$1,07 \cdot 10^{-6}$
	$A_m$ , отн. ед.	254,3	51,5	57,3
	$T_{A_m}$ , с	0,2	1,03	0,56
5	$C_{\text{HO}_2^{(*)}}$ , моль/л	$9,43 \cdot 10^{-7}$	$7,06 \cdot 10^{-7}$	$6,17 \cdot 10^{-7}$
	$A_m$ , отн. ед.	240,7	41,7	36,8
	$T_{A_m}$ , с	0,15	0,76	0,7
24	$C_{\text{HO}_2^{(*)}}$ , моль/л	$7,1 \cdot 10^{-7}$	$5,86 \cdot 10^{-7}$	$5,79 \cdot 10^{-7}$
	$A_m$ , отн. ед.	255	41,2	35,3
	$T_{A_m}$ , с	0,17	0,7	0,83

Все изложенное свидетельствует, что радиационно-химические процессы, вызывающие генерацию ион-радикалов в водной среде, имеют кооперативный характер и связаны с электро-

магнитным возбуждением ион-кристаллических ассоциатов воды и их фазовой трансформацией, которая сопровождается образованием свободных радикалов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Булатов, В.И. Россия радиоактивная [Текст] / В.И. Булатов. Новосибирск: ЦЭРИС, 1996.— 271 с.
2. Тихонов, М.Н. Радиационная география России: системный взгляд на проблему [Текст] / М.Н. Тихонов // Сб. научных трудов Всероссийской НПК «Безопасность в чрезвычайных ситуациях». 23–24 апреля 2009 г.— СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2009.— С. 87–95.
3. Справочник помощника санитарного врача и помощника эпидемиолога / Под ред. Д.П. Никитина, А.И. Заиченко.— М.: Медицина, 1990.— 512 с.
4. Вода — космическое явление / Под ред. Ю.А. Рахманина, В.К. Кондратова / РАЕН.— М.: Изд-во РАЕН, 2002.— С. 427.
5. Ло, Ш. Наноструктуры в очень разбавленных водных растворах [Текст] / Ш. Ло, В. Ли // Российский химический журнал.— 1999. Т. 43, № 5.— С. 40–48.
6. Гуменюк, В.И. Влияние естественных электромагнитных полей на генерацию активных форм кислорода в водных растворах уранилов [Текст] / В.И. Гуменюк, А.В. Куликович // Научно-технические ведомости СПбГПУ.— 2012. № 4 (159).— С. 210–220.
7. Авраменко, С.В. Потенциальные возможности монополярного холодноплазменного генератора и экология [Текст] / С.В. Авраменко // Тез. докл.— Всеросс. научная конф. «Физико-химические потери сжигания углеводородных топлив». Москва. 20–25 мая 1998 г. С. 214.
8. Куликович, А.В. Образование активных форм кислорода в водных растворах солей урана при воздействии электромагнитных полей [Текст] / А.В. Куликович // Научно-технические ведомости СПбГПУ.— 2012. № 2-2 (147).— С. 249–258.
9. Гуменюк, В.И. Хемилюминесцентный экспресс-контроль соединений урана в природных водах [Текст] / В.И. Гуменюк, А.В. Куликович // Научно-технические ведомости СПбГПУ.— 2011. № 4 (135).— С. 178–186.
10. Гуменюк, В.И. Анализ существующих механизмов генерации активных форм кислорода в водных растворах уранилов [Текст] / В.И. Гуменюк, А.В. Куликович // Научно-технические ведомости СПбГПУ.— 2011. № 4 (135).— С. 186–193.
11. Ермолаев, Ю.М. Продольные электромагнитные волны: теория, эксперименты, перспективы применения [Текст] / Ю.М. Ермолаев, Б.Н. Родионов.— М., 2003.— 171 с.

**КУЛИКОВИЧ Алексей Викторович** — кандидат химических наук, докторант кафедры управления и защиты в чрезвычайных ситуациях института военно-технического образования и безопасности Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.  
195251, ул. Политехническая, д. 29, Санкт-Петербург, Россия  
(812) 248-91-93  
geochem@mail.ru

**ГУМЕНЮК Василий Иванович** — доктор технических наук профессор, заведующий кафедрой управления и защиты в чрезвычайных ситуациях Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.  
195251, ул. Политехническая, д. 29, Санкт-Петербург, Россия  
(812) 248-91-93  
kaf-uzchs@mail.ru