

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.655.4'185:544.723+546.79

### СОРБЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ НА АМОРФНОМ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОРТОФОСФАТАХ ЦЕРИЯ(IV)

© 2023 г. Т. О. Козлова<sup>а, \*</sup>, Е. Ю. Хворостинин<sup>б</sup>, А. А. Родионова<sup>б</sup>,  
Д. Н. Васильева<sup>а, с</sup>, А. Е. Баранчиков<sup>а</sup>, В. К. Иванов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,  
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

<sup>с</sup>Национальный исследовательский университет  
“Высшая школа экономики”, ул. Мясницкая, 20, Москва, 101000 Россия

\*e-mail: taisia.shekunova@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.07.2023 г.

После доработки 17.07.2023 г.

Принята к публикации 18.07.2023 г.

Изучены сорбционные свойства аморфного гидроортофосфата церия(IV) и кристаллических фаз  $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{OH})\text{PO}_4$  в водных средах при pH 1, 4, 7 и 10 по отношению к радионуклидам  $^{243}\text{Am}(\text{III})$ ,  $^{232}\text{Th}(\text{IV})$ ,  $^{237}\text{Np}(\text{V})$  и  $^{233}, ^{238}\text{U}(\text{VI})$  в течение суток. Показано, что наибольшей степенью сорбции (до 100%) характеризуется аморфный гидроортофосфат церия(IV), при этом зависимости сорбции радионуклидов от величины pH для кристаллических соединений близки между собой: максимальные значения наблюдаются при pH 7 (до 100% для  $^{243}\text{Am}(\text{III})$ ), минимальные — при pH 10 и 1. Исключение составляет  $^{237}\text{Np}(\text{V})$ , для которого сорбция близка к нулю в диапазоне pH 1–7, а при pH 10 достигает 60%. Выдержка аморфного и кристаллических ортофосфатов церия(IV) в кислой среде приводит к количественной десорбции всех исследуемых радионуклидов в течение первых 5 ч.

**Ключевые слова:** жидкие радиоактивные отходы, сорбенты, адсорбция, фосфаты, РЗЭ

**DOI:** 10.31857/S0044457X23601207, **EDN:** ALENLR

#### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одной из важных экологических проблем остается загрязнение природных вод радионуклидами вследствие как природных, так и антропогенных процессов (выброс радиоактивных изотопов в биосферу в виде отходов предприятий по переработке ядерного топлива, в результате аварий на атомных электростанциях и др.) [1]. Извлечение радионуклидов из жидких радиоактивных отходов, утилизация и захоронение являются ключевыми для обеспечения долговременной радиационной безопасности. Для извлечения радионуклидов из водных сред используют различные методы, наиболее широко распространен сорбционный метод, который отличается относительной простотой реализации, масштабируемостью и экономичностью [2–4]. К сорбентам, с учетом необходимости их дальнейшего захоронения, предъявляется ряд требований, который включают высокую сорбционную емкость, радиационную стойкость и крайне низкую растворимость [5]. В качестве наиболее

перспективных сорбентов, пригодных для иммобилизации радионуклидов, в первую очередь, актинидов и лантанидов, рассматриваются фосфатсодержащие материалы. Так, ряд публикаций посвящен исследованиям сорбционных свойств синтетических аналогов природных фосфатных минералов  $\text{CePO}_4$  (структура монацита),  $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$  (структура чералита),  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  (структура коснарита); фосфата тория ( $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ ), фосфатов циркония ( $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ ) и ортофосфатов церия(IV) [6–12]. Сорбционные свойства последних изучены пока только для единичных аморфных или кристаллических соединений. В частности, авторы работы [13] для эффективного извлечения катионов стронция из радиоактивных водных растворов предложили использовать аморфный гидроортофосфат церия(IV) с последующей его гидротермальной обработкой. В работе [14] был разработан оригинальный метод иммобилизации радионуклидов путем *in situ* формирования аналогичного сорбента непосредственно в жидких радиоактивных средах при добавле-

нии к ним церийфосфатного раствора. В работах [15, 16] показана высокая эффективность сорбции композитных материалов на основе аморфных ортофосфатов церия(IV) и полимеров по отношению к радиоактивным изотопам  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{152} + ^{154}\text{Eu}$ . Продемонстрирована [17] возможность извлечения кристаллическим ортофосфатом калия-церия  $\text{K}_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$  катионов стронция из водных растворов в широком диапазоне pH. Обнаружено [18], что степень извлечения радионуклидов из водных растворов кристаллическим гидроортофосфатом церия(IV)  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  превышает 95% для Sr(II) и Np(V) при pH > 7, для Am(III) и U(VI) при pH > 5, для Th(IV) при pH > 2.

Таким образом, имеющиеся в литературе данные показывают высокий потенциал использования ортофосфатов церия(IV) в качестве сорбентов радионуклидов, поэтому детальный анализ их сорбционных характеристик является актуальной задачей.

В настоящей работе проведен анализ сорбционных свойств аморфного гидроортофосфата церия(IV) и кристаллических ортофосфатов церия(IV)  $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ce}(\text{OH})\text{PO}_4$ . Учитывая изоструктурность исследуемых кристаллических соединений ортофосфатам тория(IV)  $\text{NH}_4\text{Th}_2(\text{PO}_4)_3$  [19],  $(\text{NH}_4)_2\text{Th}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [19] и  $\text{Th}(\text{OH})\text{PO}_4$  [20], полученные результаты можно использовать при оценке сорбционных свойств последних, также рассматриваемых в качестве возможных матриц для иммобилизации радионуклидов [21].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез ортофосфатов церия(IV).** В качестве исходных веществ использовали  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч. д. а.),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85 мас. %, ч. д. а.),  $\text{HNO}_3$  (68 мас. %, ос. ч.), водный раствор аммиака (~25 мас. %, ч. д. а.), изопропанол (ос. ч.), дистиллированную воду.

Аморфный гидроортофосфат церия(IV) синтезировали по ранее разработанной методике [22, 23]. На первом этапе осаждением из раствора нитрата церия(III) водным раствором аммиака получали нанокристаллический диоксид церия [24]. Далее навеску  $\text{CeO}_2$  (0.1 г) растворяли в 5 мл ортофосфорной кислоты при 80°C и постоянном перемешивании. После остывания церийфосфатного раствора к нему добавляли 15 мл дистиллированной воды. Полученный гель очищали от избытка ортофосфорной кислоты многократной промывкой водой с промежуточным центрифугированием, после чего высушивали при 60°C в течение суток.

Синтез кристаллических фаз осуществляли в соответствии с ранее опубликованными методиками [25, 26]. Для получения  $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$  и

$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  к 5 мл церийфосфатного раствора добавляли 35 мл 1.5 или 3 М водного раствора аммиака соответственно. После этого реакционные смеси подвергали гидротермальной обработке при 180°C в течение 24 ч (степень заполнения автоклава ~40%). Полученные осадки многократно промывали дистиллированной водой, затем сушили при 60°C в течение 24 ч на воздухе. Для синтеза  $\text{Ce}(\text{OH})\text{PO}_4$  к 5 мл церийфосфатного раствора приливали 35 мл дистиллированной воды, полученный гель очищали от избытка ортофосфорной кислоты. Очищенный церийфосфатный гель отделяли от маточного раствора и приливали 35 мл 0.5 М водного раствора азотной кислоты. Дальнейшую обработку в гидротермальных условиях и сушку проводили аналогично синтезу  $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

**Физико-химический анализ ортофосфатов церия(IV).** Данные порошковой рентгеновской дифракции получали на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием  $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$  излучения в диапазоне углов  $2\theta$  5°–80° с шагом 0.02°  $2\theta$  и временем накопления сигнала не менее 0.2 с на точку.

Микроструктуру и химический состав образцов анализировали с помощью растрового электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40, оснащенного микрозондовым анализатором Oxford Instruments X-MAX, в диапазоне ускоряющих напряжений 1–20 кВ.

Удельную поверхность исследуемых соединений определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе АТХ-06 (Каталон, Россия) в интервале относительных давлений азота 0.05–0.25 с использованием модели Брунауэра–Эммета–Теллера по 5 точкам. Перед измерением образцы подвергали дегазации в токе азота при 120°C в течение 1 ч.

Измерения  $\zeta$ -потенциала суспензий ортофосфатов церия(IV) осуществляли с помощью анализатора размеров частиц и  $\zeta$ -потенциала Photocor Compact-Z.

**Сорбционные эксперименты.** В пластиковых флаконах объемом 50 мл готовили суспензии порошков ортофосфатов церия(IV) с концентрацией 0.27 г/л и выдерживали при постоянном перемешивании на шейкере со скоростью 250 об./мин в течение суток при комнатной температуре. В качестве фоновой электролита использовали 0.01 М  $\text{NaClO}_4$  (х. ч.). После этого переносили по 10 мл суспензий в пластиковые флаконы емкостью 20 мл и добавляли к ним аликвоту раствора радионуклида ( $^{243}\text{Am}(\text{III})$ ,  $^{232}\text{Th}(\text{IV})$ ,  $^{237}\text{Np}(\text{V})$ ,  $^{233, 238}\text{U}(\text{VI})$ ). Концентрации радионуклидов в полученных суспензиях составляли (моль/л):  $1.1 \times 10^{-7}$ ,  $1.3 \times 10^{-6}$ ,  $1.7 \times 10^{-7}$ ,  $3.0 \times 10^{-7}$  соответственно. Необходимое значение pH, равное 1, 4, 7 или 10, устанавливали с помощью разбавленных раство-

ров NaOH (х. ч.) и  $\text{HClO}_4$  (х. ч.). Полученные суспензии оставляли на сутки при постоянном перемешивании. Параллельно готовили контрольные растворы, для этого во флаконы емкостью 20 мл заливали по 10 мл раствора 0.01 М  $\text{NaClO}_4$ , добавляли аликвоты растворов, содержащих соответствующие радиоактивные изотопы и доводили pH до значения 1, 4, 7 или 10. Перемешивание контрольных растворов осуществляли совместно с исследуемыми суспензиями.

Спустя сутки отбирали по 1 мл суспензий, отделяли маточный раствор от твердой фазы центрифугированием (CM 50 Centrifuge, ELMi, Латвия) при 15000 g в течение 30 мин. Аналогичным образом центрифугировали контрольные растворы.

Концентрации радионуклидов определяли следующим образом:

$^{243}\text{Am}(\text{III})$ : растворы анализировали без дополнительной пробоподготовки с использованием гамма-спектрометра (Canberra, GC 1020, США) по линии 74.5 кэВ.

$^{233,238}\text{U}(\text{VI})$  и  $^{237}\text{Np}(\text{V})$ : 50 мкл маточного раствора переносили на стальную подложку, высушивали под инфракрасной лампой, затем прокалывали до красного каления. После остывания образцы анализировали с использованием альфа-спектрометра (Alpha Analyst, Canberra, США).

$^{232}\text{Th}(\text{IV})$ : к 900 мкл маточного раствора добавляли 100 мкл 1%-ного водного раствора Арсенazo-III (х. ч.) [27], после чего анализировали оптическое поглощение при 648 нм с использованием спектрофотометра (Unicam UV 300, ThermoSpectronic, UK).

Для исследования кинетики десорбции использовали суспензии с исходным pH 7. Их подкисляли до pH 1.3 с помощью разбавленного раствора  $\text{HClO}_4$  (х. ч.) и оставляли перемешиваться на шейкере (ЛАБ-ПУ-02, Россия) со скоростью 250 об/мин. Спустя 10 мин, 1, 2, 5 и 22 ч из суспензий отбирали аликвоты по 200–400 мкл, центрифугировали в течение 30 мин при 15000 g (CM 50 Centrifuge, ELMi, Латвия). Концентрацию радионуклидов в полученных маточных растворах определяли описанными выше способами.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограмма аморфного гидроортофосфата церия(IV) (рис. 1, кривая 1) соответствует ранее опубликованным данным и содержит выраженный уширенный максимум при  $\sim 7.5^\circ 2\theta$  [23, 28–30], который может свидетельствовать о наличии ближнего порядка в структуре данного соединения [31, 32].

Дифрактограммы кристаллических ортофосфатов церия(IV) характеризуются наборами рефлексов, соответствующих однофазным  $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ ,

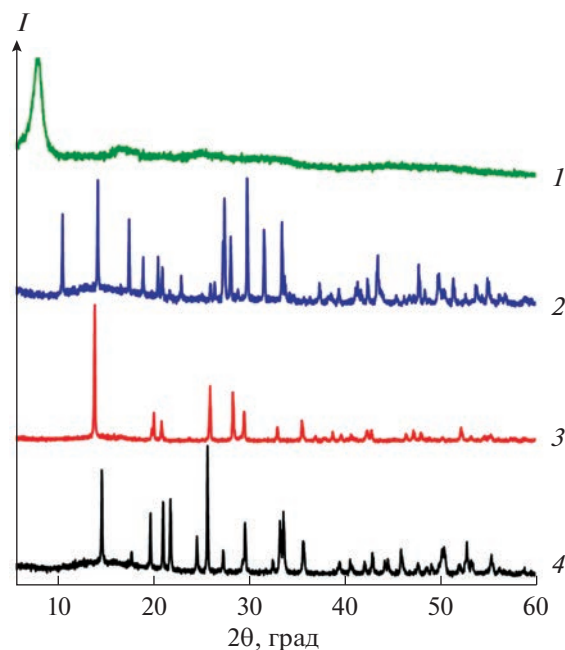
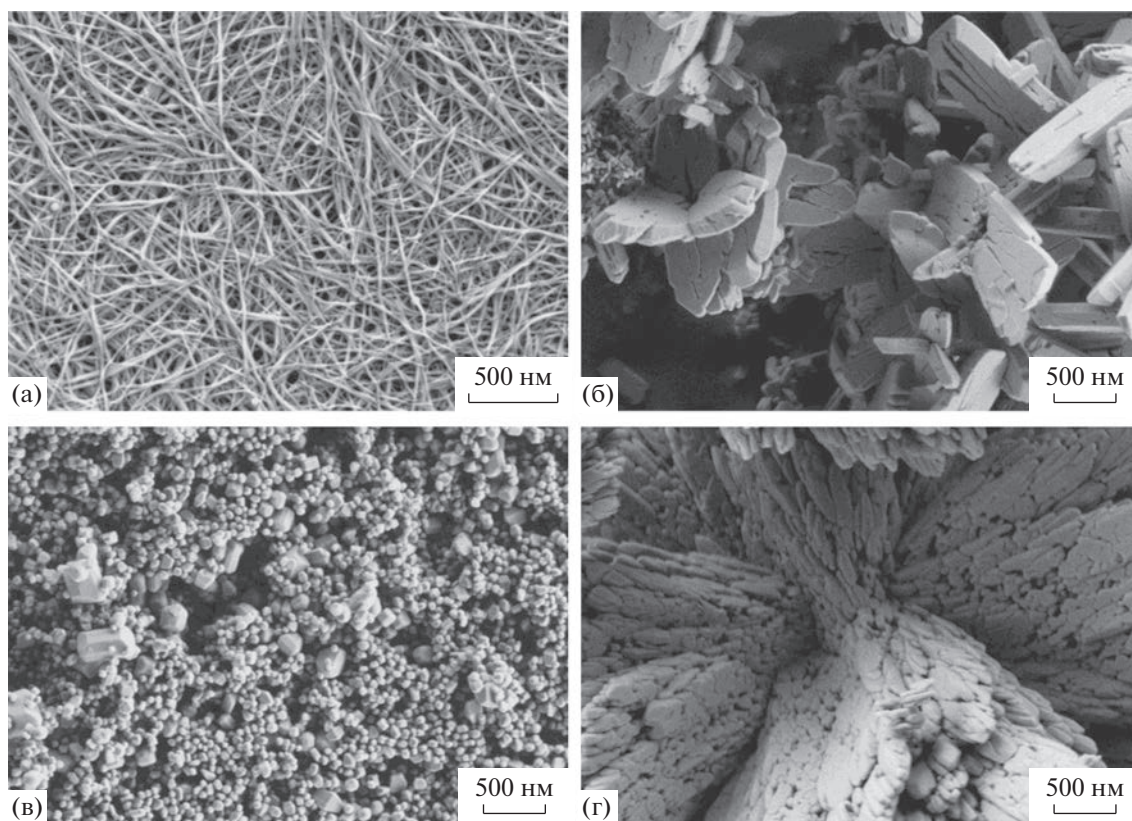


Рис. 1. Дифрактограммы: 1 – аморфного гидроортофосфата церия(IV), 2 –  $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ , 3 –  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 4 –  $\text{Ce}(\text{OH})\text{PO}_4$ .

$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ce}(\text{OH})\text{PO}_4$  (рис. 1, кривые 2 и 4) [25, 26, 33, 34].

Согласно результатам рентгеноспектрального микроанализа, соотношение Ce : P для аморфного гидроортофосфата церия(IV) составляет  $\sim 1 : 1.5$ , а в полученных кристаллических образцах близко к соответствующим стехиометрическим составам. Данные растровой электронной микроскопии представлены на рис. 2. Аморфный гидроортофосфат церия(IV) характеризуется волокнистой микроструктурой со средним диаметром волокон около 30 нм. Фазы  $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Ce}(\text{OH})\text{PO}_4$  состоят из агрегатов удлинённых микрочастиц, фаза  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  представлена частицами, имеющими форму усечённых октаэдров, размером около 100 нм.

Для оценки эффективности степени извлечения анализировали зависимость сорбции радионуклидов на полученных порошках ортофосфатов церия(IV) от pH раствора. Из представленных на рис. 3 зависимостей видно, что сорбция всех исследуемых радионуклидов аморфным гидроортофосфатом церия(IV) при значениях pH раствора 4 и выше является преимущественно количественной, при этом кристаллические ортофосфаты церия(IV) в выбранных условиях эксперимента продемонстрировали меньшую сорбционную емкость. Поскольку одним из распространенных механизмов сорбции радионуклидов на фосфатсодержащих материалах (например, гидроксипатите  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) является их связывание с



**Рис. 2.** Данные растровой электронной микроскопии: а — аморфного гидроортофосфата церия(IV), б —  $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ , в —  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , г —  $\text{Ce}(\text{OH})\text{PO}_4$ .

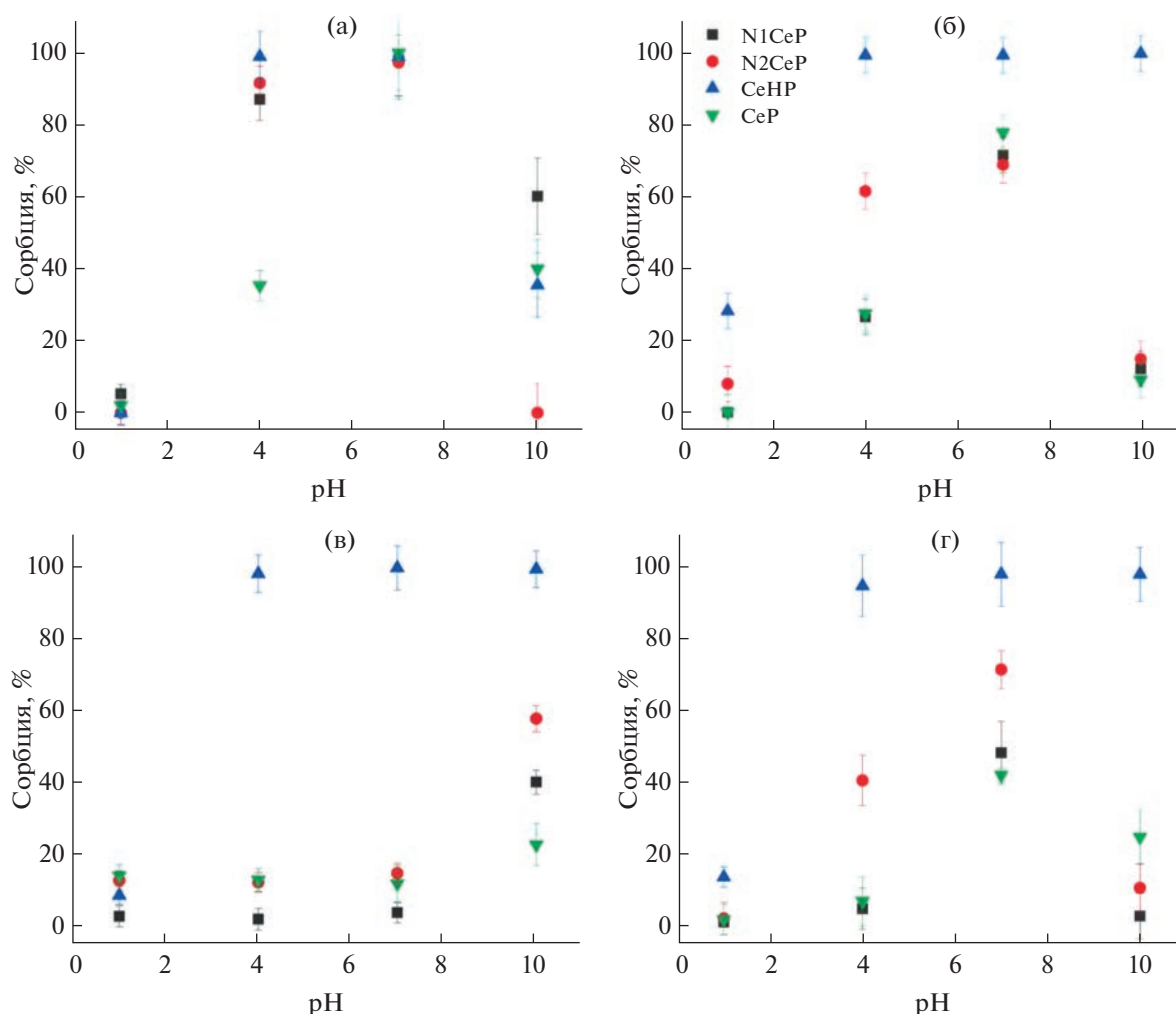
поверхностью сорбента [35], определена удельная поверхность исследуемых соединений. Для аморфного гидроортофосфата церия(IV) она составила около  $85 \text{ м}^2/\text{г}$ , для  $\text{Ce}(\text{OH})\text{PO}_4$  —  $15 \text{ м}^2/\text{г}$ , для ортофосфатов аммония-церия(IV)  $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  — менее  $5 \text{ м}^2/\text{г}$ . Существенное различие между величинами удельной поверхности аморфного и кристаллических ортофосфатов церия(IV) может являться основной причиной наблюдаемого более высокого значения сорбционной емкости аморфного гидроортофосфата церия(IV) за счет адсорбции. Ранее в работе [14] было показано, что аморфный гидроортофосфат церия(IV) способен количественно извлекать из водных растворов только Th(IV) в результате соосаждения, однако в цитируемой работе сорбент формировался непосредственно при контакте с радиоактивным раствором.

Зависимости сорбции радионуклидов от водородного показателя раствора для  $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ce}(\text{OH})\text{PO}_4$  в целом близки (рис. 3), при этом практически 100%-ная степень сорбции при pH 7 наблюдается только в экспериментах с радионуклидом  $^{243}\text{Am}(\text{III})$ . В отличие от аморфного гидроортофосфата церия(IV), максимальная сорбционная способность кристалличе-

ских соединений по отношению к  $^{243}\text{Am}(\text{III})$ ,  $^{232}\text{Th}(\text{IV})$  и  $^{233}, ^{238}\text{U}(\text{VI})$  проявляется при pH около 7. Напротив, сорбция нептуния(V) кристаллическими образцами в широком диапазоне pH (рис. 3в) характеризуется крайне низкими значениями степени сорбции (не более 20%). Такое поведение может быть связано с низким эффективным зарядом (+2.2) и большим размером иона нептунила  $\text{NpO}_2^+$  [36].

Низкая сорбция нуклидов  $^{243}\text{Am}(\text{III})$ ,  $^{232}\text{Th}(\text{IV})$  и  $^{233}, ^{238}\text{U}(\text{VI})$  кристаллическими ортофосфатами церия(IV) при значениях pH 10 может быть обусловлена как химическими свойствами собственно ортофосфатов (в частности, нельзя исключать возможность их частичного растворения и/или изменения состояния поверхности в щелочной среде [37–39]), так и влиянием pH раствора на состав и эффективный заряд аквакомплексов радионуклидов [40]. В результате измерения  $\zeta$ -потенциала суспензий исследуемых соединений обнаружено, что во всех случаях при pH раствора  $\geq 4$  поверхность аморфного и кристаллических ортофосфатов церия(IV) заряжена отрицательно. Известно, что  $^{243}\text{Am}(\text{III})$ ,  $^{232}\text{Th}(\text{IV})$  и  $^{233}, ^{238}\text{U}(\text{VI})$  в нейтральных и слабощелочных средах существуют в виде положительно заряженных ионов и/или





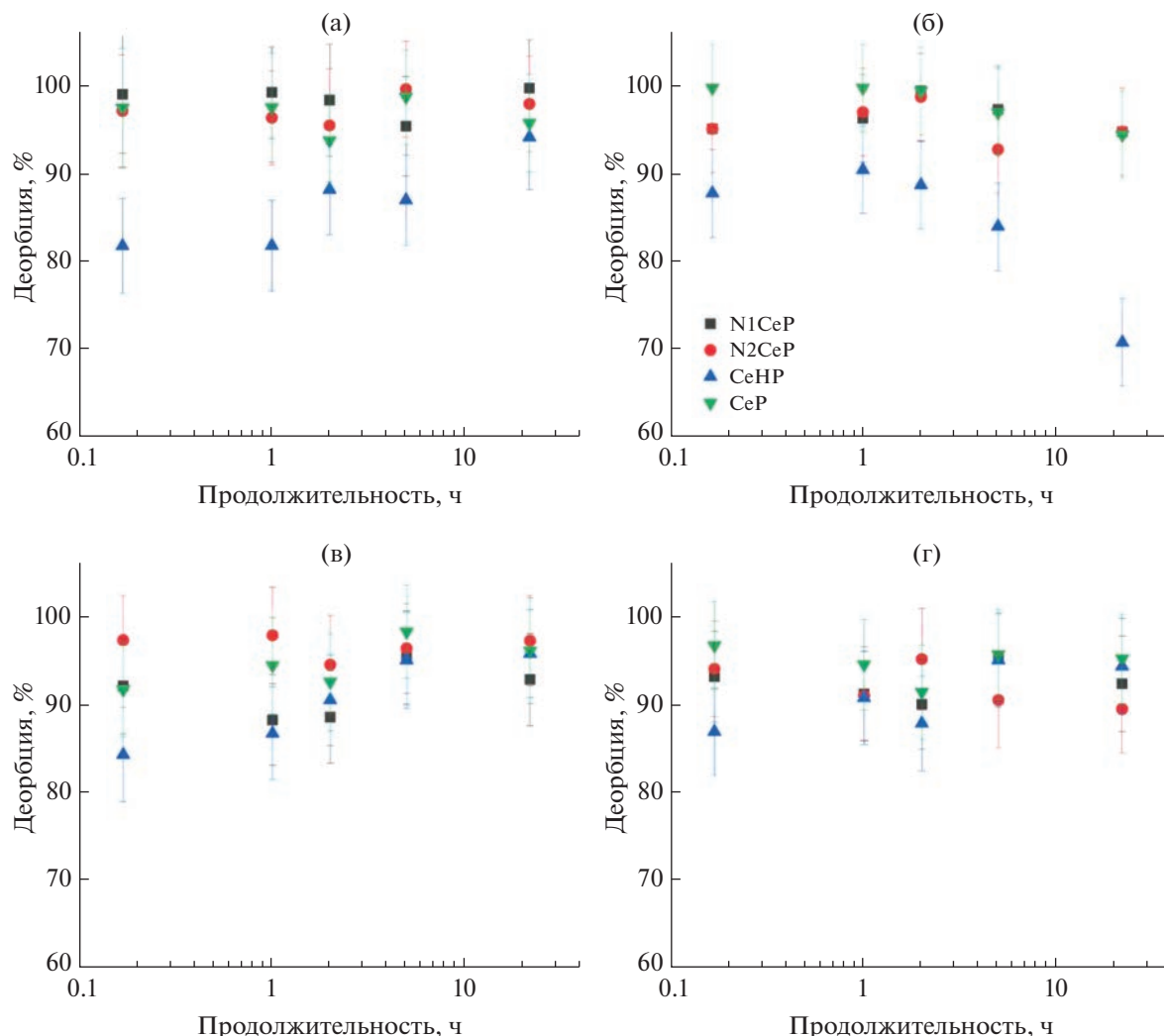
**Рис. 3.** Зависимость сорбции радионуклидов от pH суспензий порошков ортофосфатов церия(IV) (электролит 0.01 моль/л  $\text{NaClO}_4$ ) в экспериментах с: а –  $^{243}\text{Am}(\text{III})$ , б –  $^{232}\text{Th}(\text{IV})$ , в –  $^{237}\text{Np}(\text{V})$ , г –  $^{233}, ^{238}\text{U}(\text{VI})$ . Обозначения: CeHP – аморфный гидроортофосфат церия(IV), N1CeP –  $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ , N2CeP –  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , CeP –  $\text{Ce}(\text{OH})\text{PO}_4$ .

гидроксокомплексов [41–44], что с учетом отрицательно заряженной поверхности сорбентов объясняет высокую сорбцию этих радионуклидов. При более высоких значениях pH раствора основными формами существования радионуклидов в растворе становятся отрицательно заряженные комплексы, в том числе с карбонат-ионами [45–48], не склонные к связыванию с отрицательно заряженной поверхностью ортофосфатов церия(IV). Отметим, что увеличение сорбции  $^{237}\text{Np}(\text{V})$  при pH 10 (рис. 3в) является нетипичным, и по аналогии с данными [49] может быть обусловлено связыванием нептуния(V) с поверхностью сорбента в виде  $\{\text{XOH}-\text{NpO}_2(\text{OH})\}_0$ .

В качестве основных сорбционных механизмов обычно рассматривают физическую или химическую адсорбцию, ионный обмен и соосаждение [50, 51]. Учитывая различные функциональные группы в составе исследуемых соединений, а

также наличие больших каналов (размером более 3 Å) [25, 26, 33] в структурах кристаллических ортофосфатов церия(IV), можно предположить реализацию нескольких сорбционных механизмов.

Для установления механизма извлечения радионуклидов был проведен анализ кинетики их десорбции при pH 1.3, поскольку осуществление таких экспериментов традиционно реализуют в кислых растворах [52]. Кинетические зависимости десорбции радионуклидов  $^{243}\text{Am}(\text{III})$ ,  $^{232}\text{Th}(\text{IV})$ ,  $^{237}\text{Np}(\text{V})$ ,  $^{233}, ^{238}\text{U}(\text{VI})$  представлены на рис. 4, из которого видно, что в экспериментах с кристаллическими ортофосфатами церия(IV) десорбция практически полностью происходит уже в первый час, а в экспериментах с аморфным гидроортофосфатом церия(IV) этот процесс занимает до 5 ч. Примечательно, что в последнем случае зависимость степени десорбции тория(IV) с течением времени меняет свой характер (рис. 4б) – спустя



**Рис. 4.** Кинетика десорбции радионуклидов с поверхности ортофосфатов церия(IV) при pH 1.3 в экспериментах: а –  $^{243}\text{Am}(\text{III})$ , б –  $^{232}\text{Th}(\text{IV})$ , в –  $^{237}\text{Np}(\text{V})$ , г –  $^{233}, ^{238}\text{U}(\text{VI})$ . Обозначения: CeHP – аморфный гидроортофосфат церия(IV), N1CeP –  $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ , N2CeP –  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , CeP –  $\text{Ce}(\text{OH})\text{PO}_4$ .

5 ч эксперимента, в отличие от кристаллических образцов, этот показатель становится существенно меньше. Вероятно, такое поведение можно объяснить повторной сорбцией ионов или комплексов тория(IV) [53] на аморфной фазе. Это предположение косвенно подтверждается тем, что и в случае сорбционных экспериментов (рис. 3б) при pH 1 степень извлечения тория(IV) далеко не равна нулю (~30%), что указывает на возможность его сорбции даже в сильноокислой среде и согласуется с литературными данными [18]. Еще одной вероятной причиной низкой степени десорбции тория(IV) при больших временах выдержки суспензии аморфного гидроортофосфата церия(IV) при pH 1.3 может являться частичное растворение твердой фазы с последующим осаждением фосфата тория(IV). Однако вопрос химической стабильности ортофосфатов церия(IV)

в водных средах с различным pH требует дальнейшего детального изучения.

Наблюдаемая полная обратимость сорбции указывает на наиболее вероятное взаимодействие радионуклидов только с поверхностью сорбентов, что согласуется с результатами сорбционных экспериментов. На основании выводов работы [18] встраивания радионуклидов в структуру исследуемых соединений можно ожидать при их высокотемпературной обработке, приводящей к образованию соединений со структурой монацита [54–56] – малорастворимой и устойчивой к радиационному воздействию матрицы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен сравнительный анализ степени извлечения радионуклидов  $^{243}\text{Am}(\text{III})$ ,  $^{232}\text{Th}(\text{IV})$ ,

$^{237}\text{Np(V)}$  и  $^{233}, ^{238}\text{U(VI)}$  из водных сред от величины pH аморфным гидроортофосфатом церия(IV) и кристаллическими фазами  $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{OH})\text{PO}_4$ . Показано, что аморфный гидроортофосфат церия(IV), имея большую удельную поверхность ( $85 \text{ м}^2/\text{г}$ ) по сравнению с кристаллическими образцами (до  $15 \text{ м}^2/\text{г}$ ), при pH раствора  $\geq 4$  количественно сорбирует все исследованные радионуклиды в течение суток. Максимальная сорбция радионуклидов  $^{243}\text{Am(III)}$ ,  $^{232}\text{Th(IV)}$  и  $^{233}, ^{238}\text{U(VI)}$  кристаллическими фазами наблюдается при pH  $\sim 7$ , при этом наибольшее значение достигается для  $^{243}\text{Am(III)}$ , а сорбция  $^{237}\text{Np(V)}$  близка к нулю. Наблюдаемая обратимость сорбции для исследованных ортофосфатов церия(IV) в кислой среде указывает на то, что наиболее вероятно радионуклиды связываются только с поверхностью сорбентов, при этом также может иметь место и механизм соосаждения.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ молодым ученым (СП-5430.2021.2) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Эксперименты по сорбции и десорбции тория(IV) проведены в рамках выполнения государственного задания Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского. Авторы благодарят С.Ю. Котцова за анализ удельной поверхности ортофосфатов церия(IV).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chakraborty A., Pal A., Saha B.B. // Materials (Basel). 2022. V. 15. № 24. P. 8818. <https://doi.org/10.3390/ma15248818>
2. Yu S., Wang X., Tan X. et al. // Inorg. Chem. Front. 2015. V. 2. № 7. P. 593. <https://doi.org/10.1039/C4QI00221K>
3. Корнейков Р.И., Иваненко В.И., Аксенова С.В. // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 2. С. 150. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22020075>
4. Ярусова С.Б., Гордиенко П.С., Шичалин О.О. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. V. 67. № 9. P. 1251. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22090197>
5. Hyatt O. // Materials (Basel). 2019. V. 12. № 21. P. 3611. <https://doi.org/10.3390/ma12213611>
6. Neumeier S., Arinicheva Y., Ji Y. et al. // Radiochim. Acta. 2017. V. 105. № 11. P. 961. <https://doi.org/10.1515/ract-2017-2819>
7. Locock A.J. // Crystal Chemistry of Actinide Phosphates and Arsenates Struct. Chem. Inorg. Actin. Compd / Eds. Krivovichev S.V., Burns P.C., Tananaev I.G. Amsterdam: Elsevier, 2007. P. 217.
8. Orlova A.I., Ojovan M.I. // Materials (Basel). 2019. V. 12. № 16. P. 2638. <https://doi.org/10.3390/ma12162638>
9. Drot R., Lindecker C., Fourest B. et al. // New J. Chem. 1998. V. 22. № 10. P. 1105. <https://doi.org/10.1039/a803215g>
10. Wang J., Wei Y., Wang J. et al. // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 9. P. 12772. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.147>
11. Bregiroux D., Popa K., Wallez G. // J. Solid State Chem. 2015. V. 230. P. 26. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.06.010>
12. Dacheux N., Clavier N., Robisson A.C. et al. // Comptes Rendus Chim. 2004. V. 7. № 12. P. 1141. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2004.02.019>
13. Hayashi H., Ebina T., Onodera Y. et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1997. V. 70. № 7. P. 1701. <https://doi.org/10.1246/bcsj.70.1701>
14. Романчук А.Ю., Шекунова Т.О., Петров В.Г. и др. // Радиохимия. 2018. Т. 60. № 6. С. 525. <https://doi.org/10.1134/s0134347518060086>
15. Metwally S.S., El-Gammal B., Aly H.F. et al. // Sep. Sci. Technol. 2011. V. 46. № 11. P. 1808. <https://doi.org/10.1080/01496395.2011.572328>
16. El-Gammal B., Metwally S.S., Aly H.F. et al. // Desalin. Water Treat. 2012. V. 46. № 1–3. P. 124. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.677412>
17. Bevara S., Achary S.N., Patwe S.J. et al. // AIP Conf. Proc. 2016. V. 1731. P. 1. <https://doi.org/10.1063/1.4948206>
18. Романчук А.Ю., Шекунова Т.О., Ларина А.И. и др. // Радиохимия. 2019. Т. 61. № 6. С. 512. <https://doi.org/10.1134/s00338311190600121>
19. Salvadó M.A., Perterra P., Bortun A.I. et al. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 16. P. 7207. <https://doi.org/10.1021/ic800818c>
20. Brandel V., Dacheux N. // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. № 12. P. 4755. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.08.008>
21. Dacheux N., Clavier N., Wallez G. et al. // Solid State Sci. 2007. V. 9. № 7. P. 619. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.04.015>
22. Yarov K.E., Shekunova T., Baranchikov et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2018. V. 85. № 3. P. 574. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4584-3>
23. Shekunova T.O., Baranchikov A.E., Ivanova O.S. et al. // J. Non. Cryst. Solids. 2016. V. 447. P. 183. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2016.06.012>
24. Иванов В.К., Полежаева О.С., Баранчиков А.Е. и др. // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 1. С. 49. <https://doi.org/10.1134/S0020168510010103>
25. Shekunova T.O., Istomin S.Y., Mironov A. V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. № 27. P. 3242. <https://doi.org/10.1002/eqic.201801182>
26. Kozlova T.O., Mironov A.V., Istomin S.Y. et al. // Chem. A Eur. J. 2020. V. 26. № 53. P. 12188. <https://doi.org/10.1002/chem.202002527>

27. Саввин С.Б. Арсеназо III. Методы фотометрического определения редких и актинидных элементов. М.: Атомиздат, 1966. 256 с.
28. Shakshooki S.K., El-Akari F.A., El-Fituri S.M. et al. // Adv. Mater. Res. 2014. V. 856. P. 3. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.856.3>
29. Somya A., Rafiquee M.Z.A., Varshney K.G. // Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Asp. 2009. V. 336. № 1–3. P. 142. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.11.036>
30. El-Azony K.M., Ismail Aydia M., El-Mohty A.A. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2011. V. 289. № 2. P. 381. <https://doi.org/10.1007/s10967-011-1079-x>
31. Hayashi H., Torii K., Nakata S.I. // J. Mater. Chem. 1997. V. 7. № 3. P. 557. <https://doi.org/10.1039/a606397g>
32. Ishii K., Kimura Y., Yamazaki T. et al. // RSC Adv. 2017. V. 7. № 57. P. 35711. <https://doi.org/10.1039/c7ra06850f>
33. Salvado M.A., Pertierra P., Trobajo C. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. № 36. P. 10970. <https://doi.org/10.1021/ja0710297>
34. Тронев И.В., Шейченко Е.Д., Разворотнева Л.С. и др. // Журн. неорганической химии. 2023. Т. 68. № 3. С. 318. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601869>
35. Thakur P., Moore R.C., Choppin G.R. // Radiochim. Acta. 2006. V. 94. № 9–11. P. 645. <https://doi.org/10.1524/ract.2006.94.9-11.645>
36. Gao Y., Dau P.V., Parker B.F. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 12. P. 6965. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00654>
37. Козлова Т.О., Василева Д.Н., Козлов Д.А. и др. // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1687. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22600955>
38. Gausse C., Szenknect S., Qin D.W. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. V. 2016. № 28. P. 4615. <https://doi.org/10.1002/ejic.201600517>
39. Fourest B., Lagarde G., Perrone J. et al. // New J. Chem. 1999. V. 23. № 6. P. 645. <https://doi.org/10.1039/a900818g>
40. Choppin G.R. // Mar. Chem. 2006. V. 99. № 1–4. P. 83. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.03.011>
41. Tang M., Chen J., Wang P. et al. // Environ. Sci. Nano. 2018. V. 5. № 10. P. 2304. <https://doi.org/10.1039/C8EN00761F>
42. Zhijun G., Lijun N., Zuyi T. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2005. V. 266. № 2. P. 333. <https://doi.org/10.1007/s10967-005-0912-5>
43. Fröhlich D.R., Kaplan U. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2018. V. 318. № 3. P. 1785. <https://doi.org/10.1007/s10967-018-6310-6>
44. Weijuan L., Zuyi T. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2002. V. 254. № 1. P. 187. <https://doi.org/10.1023/A:1020874405480>
45. Křepelová A., Sachs S., Bernhard G. // Radiochim. Acta. 2011. V. 99. № 5. P. 253. <https://doi.org/10.1524/ract.2011.1829>
46. Chisholm-Brause C.J., Berg J.M., Matzner R.A. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2001. V. 233. № 1. P. 38. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7227>
47. Thakur P., Moore R.C., Choppin G.R. // Radiochim. Acta. 2005. V. 93. № 7. P. 385. <https://doi.org/10.1524/ract.2005.93.7.385>
48. Drot R., Simoni E. // 1999. № 15. № 14. P. 4820. <https://doi.org/10.1021/la981596v>
49. Girvin D.C., Ames L.L., Schwab A.P. et al. // J. Colloid Interface Sci. 1991. V. 141. № 1. P. 67. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(91\)90303-P](https://doi.org/10.1016/0021-9797(91)90303-P)
50. Pourret O., Bollinger J.-C., Hursthouse A. et al. // Sci. Total Environ. 2022. V. 838. P. 156545. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156545>
51. Strawn D.G. // Soil Syst. 2021. V. 5. № 1. P. 13. <https://doi.org/10.3390/soilsystems5010013>
52. Romanchuk A.Y., Gracheva N.N., Bryukhanova K.I. et al. // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. № 3. P. 303. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.05.025>
53. Katz J., Seaborg G., Morss L. // Springer Dordrecht. 1986. V. 2. 912 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-3155-8>
54. Dacheux N., Clavier N., Podor R. // Am. Mineral. 2013. V. 98. № 5–6. P. 833. <https://doi.org/10.2138/am.2013.4307>
55. Schlenz H., Heuser J., Neumann A. et al. // Z. Krist. 2013. V. 228. № 3. P. 113. <https://doi.org/10.1524/zkri.2013.1597>
56. Clavier N., Podor R., Dacheux N. // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. № 6. P. 941. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.019>