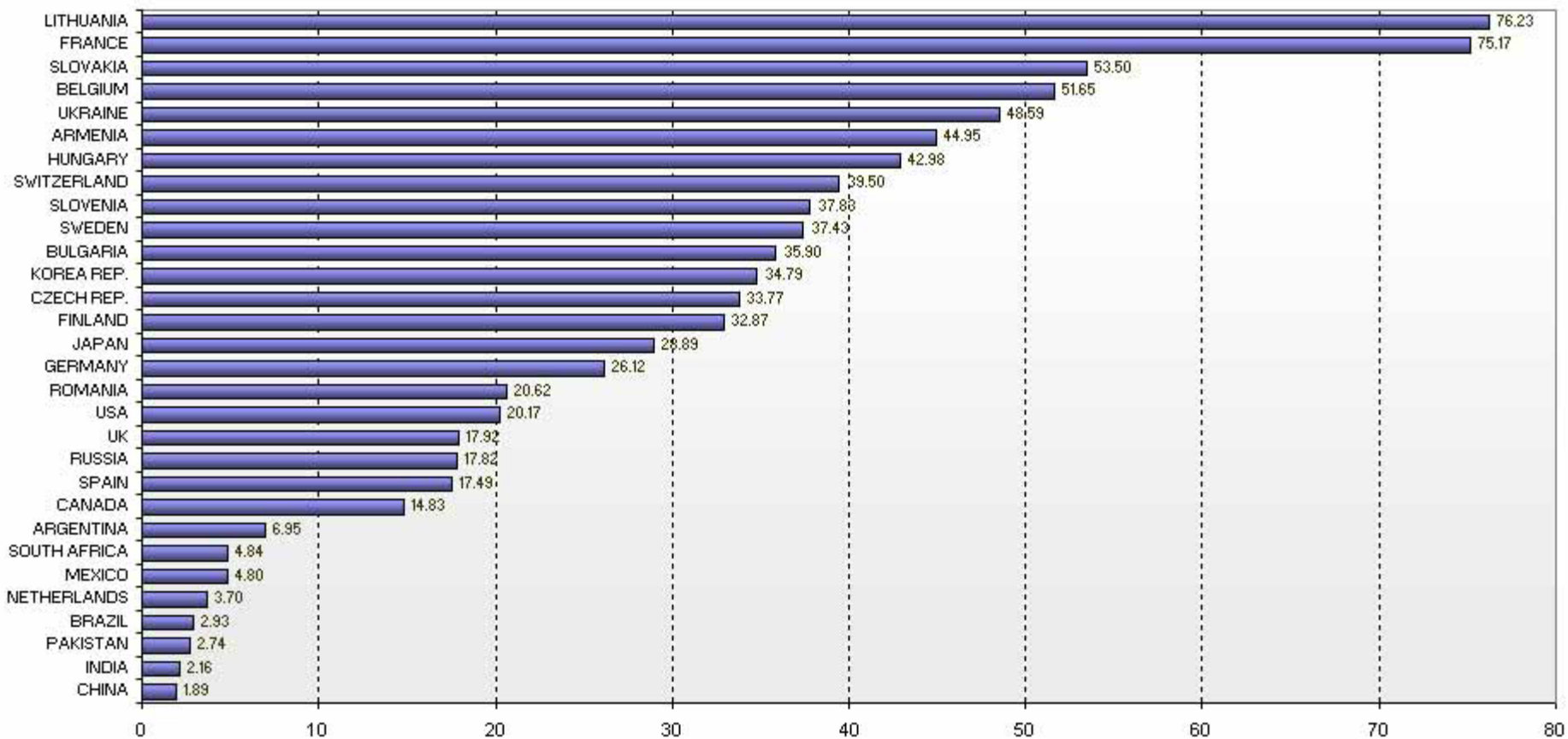


Химия актинидов

к.х.н., доц. Петров Владимир Геннадиевич

Nuclear Share in Electricity Generation in 2009



Note: The nuclear share in Taiwan, China was 20.7%

[%]

Nuclear Waste generation (SF stored)

Region	1997	2005
Western Europe	34.2	40.1
Asia & Africa	12.5	27.6
Eastern Europe	18.0	31.1
N&S America	64.6	91.3
TOTAL WORLD	129.3	190.1

(In Ktonnes of heavy metal)

Source: Radioactive Waste Management: Status and Trends. IAEA/WMDB/ST/2, Sept., 2002

Положение в периодической таблице элементов

IUPAC Periodic Table of the Elements

Key:
 atomic number
Symbol
 name
 standard atomic weight

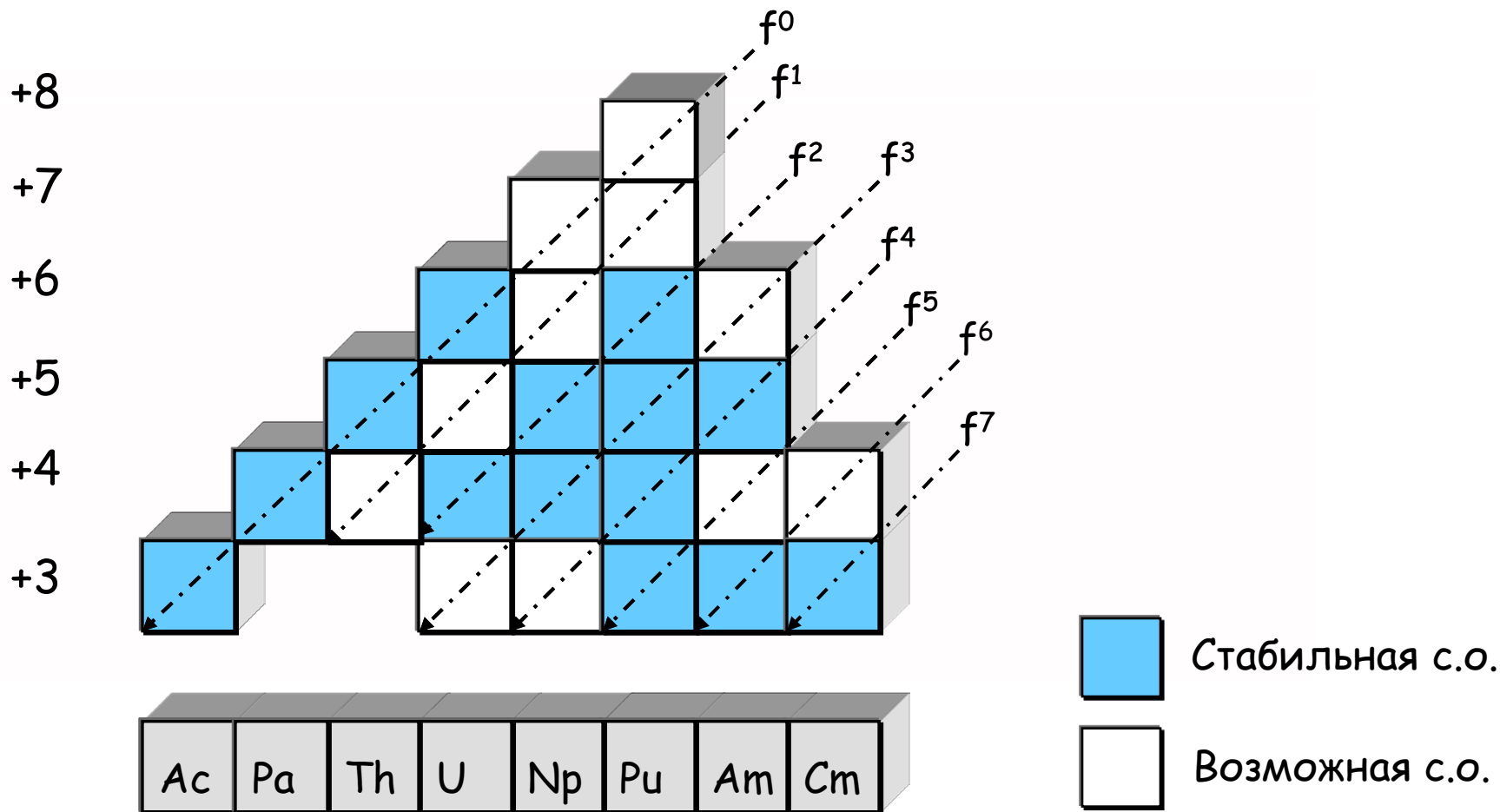
1 H hydrogen [1.007, 1.009]											2 He helium 4.003						
3 Li lithium [6.938, 6.997]	4 Be beryllium 9.012											5 B boron [10.80, 10.83]	6 C carbon [12.00, 12.02]	7 N nitrogen [14.00, 14.01]	8 O oxygen [15.99, 16.00]	9 F fluorine 19.00	10 Ne neon 20.18
11 Na sodium 22.99	12 Mg magnesium [24.30, 24.31]											13 Al aluminium 26.98	14 Si silicon [28.08, 28.09]	15 P phosphorus 30.97	16 S sulfur [32.05, 32.06]	17 Cl chlorine [35.44, 35.46]	18 Ar argon 39.95
19 K potassium 39.10	20 Ca calcium 40.08	21 Sc scandium 44.96	22 Ti titanium 47.87	23 V vanadium 50.94	24 Cr chromium 52.00	25 Mn manganese 54.94	26 Fe iron 55.85	27 Co cobalt 58.93	28 Ni nickel 58.69	29 Cu copper 63.55	30 Zn zinc 65.38(2)	31 Ga gallium 69.72	32 Ge germanium 72.63	33 As arsenic 74.92	34 Se selenium 78.96(3)	35 Br bromine [79.90, 79.91]	36 Kr krypton 83.80
37 Rb rubidium 85.47	38 Sr strontium 87.62	39 Y yttrium 88.91	40 Zr zirconium 91.22	41 Nb niobium 92.91	42 Mo molybdenum 95.96(2)	43 Tc technetium	44 Ru ruthenium 101.1	45 Rh rhodium 102.9	46 Pd palladium 106.4	47 Ag silver 107.9	48 Cd cadmium 112.4	49 In indium 114.8	50 Sn tin 118.7	51 Sb antimony 121.8	52 Te tellurium 127.6	53 I iodine 126.9	54 Xe xenon 131.3
55 Cs caesium 132.9	56 Ba barium 137.3	57-71 lanthanoids	72 Hf hafnium 178.5	73 Ta tantalum 180.9	74 W tungsten 183.8	75 Re rhenium 186.2	76 Os osmium 190.2	77 Ir iridium 192.2	78 Pt platinum 195.1	79 Au gold 197.0	80 Hg mercury 200.6	81 Tl thallium [204.3, 204.4]	82 Pb lead 207.2	83 Bi bismuth 209.0	84 Po polonium	85 At astatine	86 Rn radon
87 Fr francium	88 Ra radium	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium	105 Db dubnium	106 Sg seaborgium	107 Bh bohrium	108 Hs hassium	109 Mt meitnerium	110 Ds darmstadtium	111 Rg roentgenium	112 Cn copernicium			114 Fl flerovium			116 Lv livermorium
			57 La lanthanum 138.9	58 Ce cerium 140.1	59 Pr praseodymium 140.9	60 Nd neodymium 144.2	61 Pm promethium	62 Sm samarium 150.4	63 Eu europium 152.0	64 Gd gadolinium 157.3	65 Tb terbium 158.9	66 Dy dysprosium 162.5	67 Ho holmium 164.9	68 Er erbium 167.3	69 Tm thulium 168.9	70 Yb ytterbium 173.1	71 Lu lutetium 175.0
			89 Ac actinium 227.0	90 Th thorium 232.0	91 Pa protactinium 231.0	92 U uranium 238.0	93 Np neptunium	94 Pu plutonium	95 Am americium	96 Cm curium	97 Bk berkelium	98 Cf californium	99 Es einsteinium	100 Fm fermium	101 Md mendelevium	102 No nobelium	103 Lr lawrencium

PERIODIC TABLE - BEFORE WORLD WAR II

1 H																	2 He	
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	(43)	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57-71 La-Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	(85)	86 Rn	
(87)	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	(93)	(94)	(95)	(96)	(97)	(98)	(99)	(100)					
		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	(61)	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		

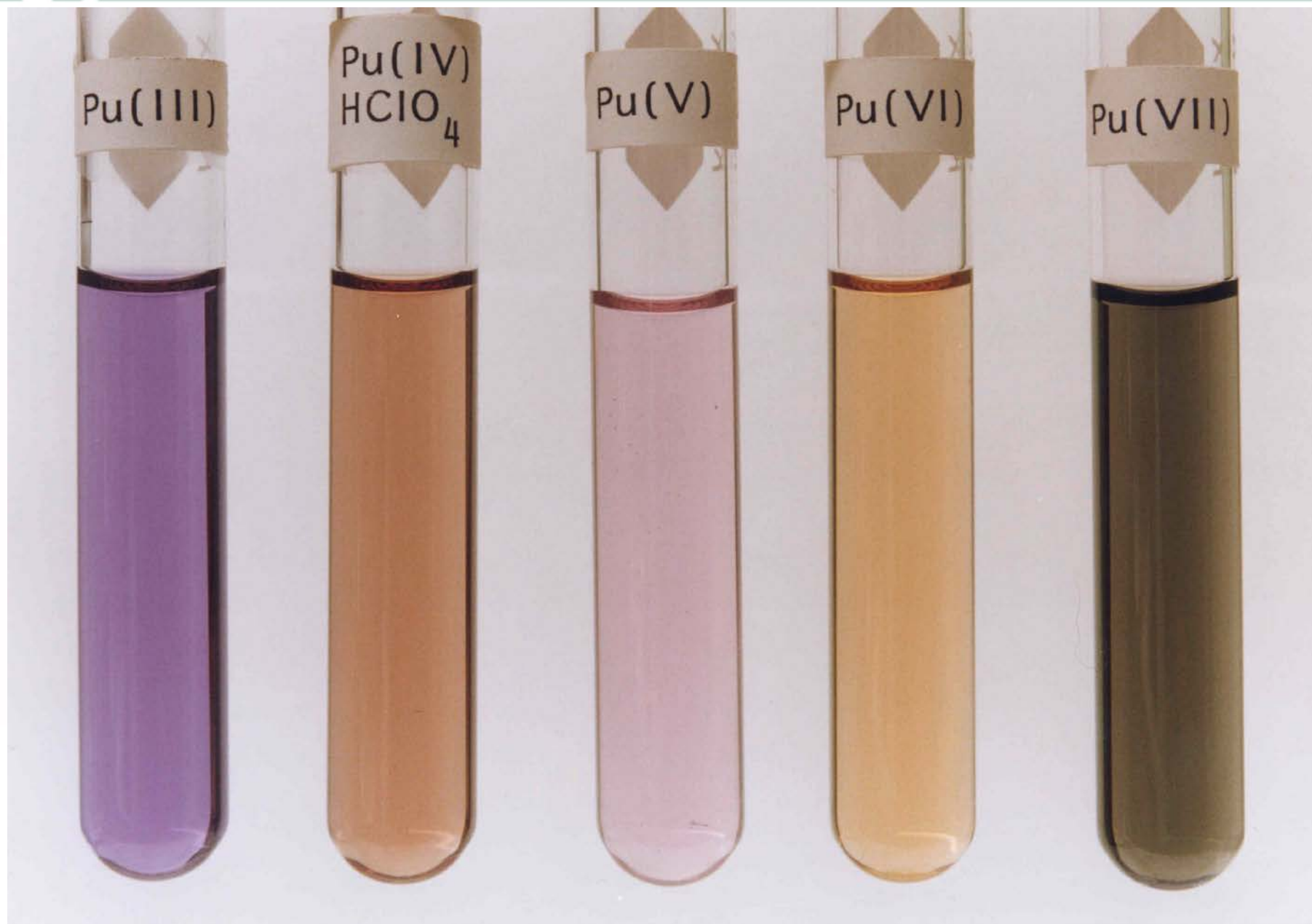
Элемент	Электронная конфигурация нейтрального атома	Степень окисления в водных растворах				
		II (An^{2+})	III (An^{3+})	IV (An^{4+})	V (AnO_2^+)	VI (AnO_2^{2+})
Ac	$[Rn]7s^26d^1$		[Rn]			
Th	$[Rn]7s^26d^2$			[Rn]		
Pa	$[Rn]7s^26d^15f^2$			[Rn] $5f^1$	[Rn]	
U	$[Rn]7s^26d^15f^3$		[Rn] $5f^3$	[Rn] $5f^2$	[Rn] $5f^1$	[Rn]
Np	$[Rn]7s^26d^15f^4$		[Rn] $5f^4$	[Rn] $5f^3$	[Rn] $5f^2$	[Rn] $5f^1$
Pu	$[Rn]7s^25f^6$		[Rn] $5f^5$	[Rn] $5f^4$	[Rn] $5f^3$	[Rn] $5f^2$
Am	$[Rn]7s^25f^7$		[Rn] $5f^6$	[Rn] $5f^5$	[Rn] $5f^4$	[Rn] $5f^3$
Cm	$[Rn]7s^26d^15f^7$		[Rn] $5f^7$	[Rn] $5f^6$		
Bk	$[Rn]7s^25f^9$		[Rn] $5f^8$	[Rn] $5f^7$		
Cf	$[Rn]7s^25f^{10}$		[Rn] $5f^9$	[Rn] $5f^8$		
Es	$[Rn]7s^25f^{11}$		[Rn] $5f^{10}$			
Fm	$[Rn]7s^25f^{12}$	[Rn] $5f^{12}$	[Rn] $5f^{11}$			
Md	$[Rn]7s^25f^{13}$	[Rn] $5f^{13}$	[Rn] $5f^{12}$			
No	$[Rn]7s^25f^{14}$	[Rn] $5f^{14}$	[Rn] $5f^{13}$			
Lr	$[Rn]7s^26d^15f^{14}$ or $[Rn]7s^25f^{14}7p^1$		[Rn] $5f^{14}$			

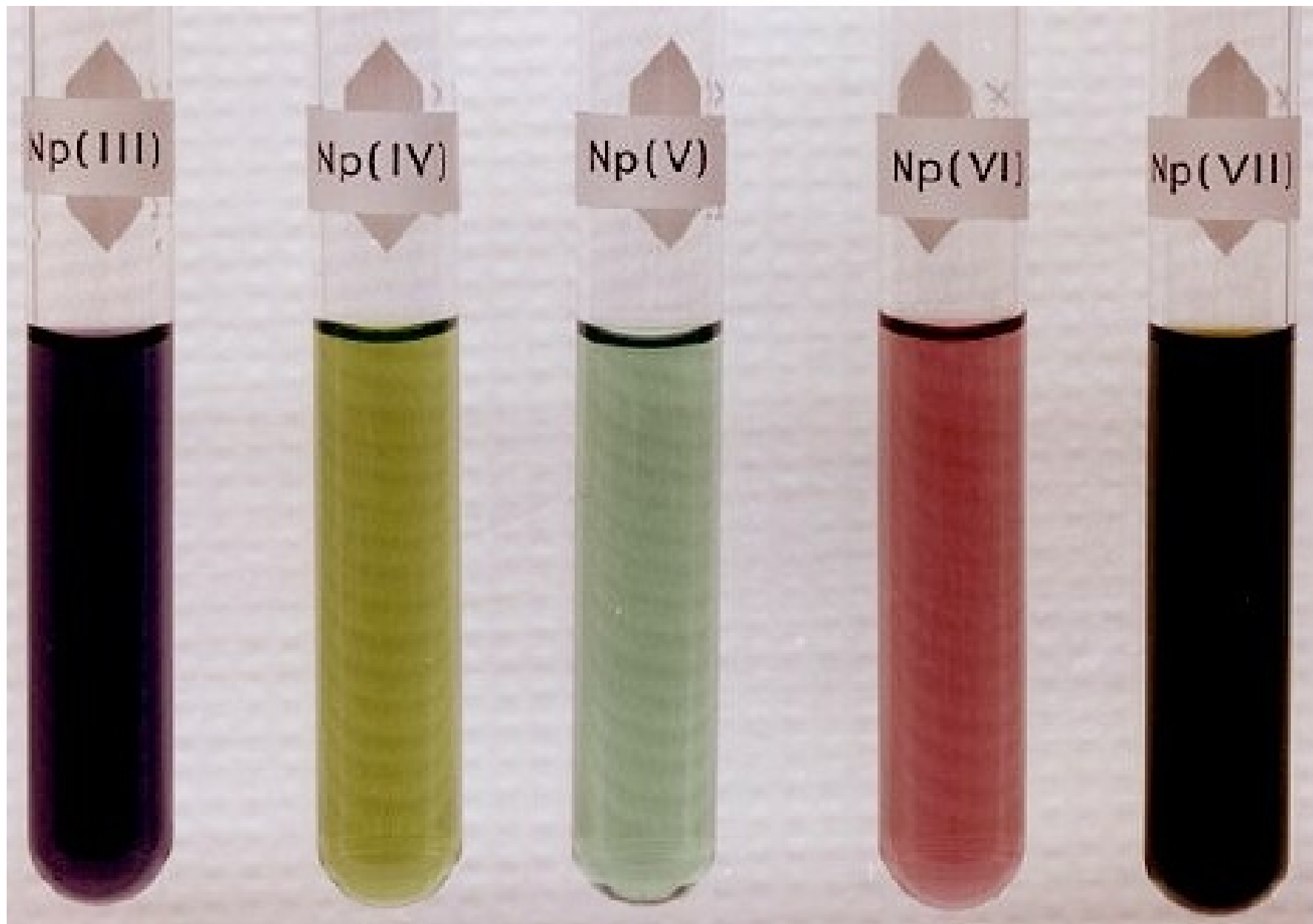
Степени окисления актинилов в водных растворах и их электронная конфигурация (f-электроны)



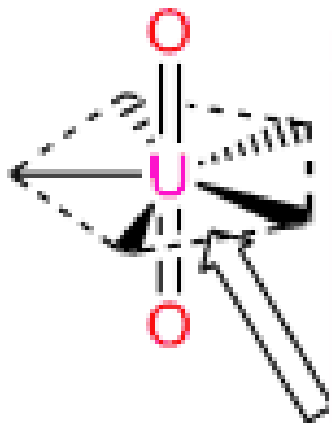
Степени окисления актинидов в водных растворах

Атомный номер	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Элемент	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Степени окисления													1?		
		<u>2</u>					<u>2</u>			<u>2</u>	<u>2</u>	2	2	2	
	3	<u>3</u>	<u>3</u>	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4?				
			5	5	5	5	5	5?		5?					
				6	6	6	6	6?							
					7	7	7?								
						8?									
	<p>Жирный = наиболее стабильная с.о. <u>Подчеркнутый</u> = нестабильная с.о. ?=неподтвержденная</p>														

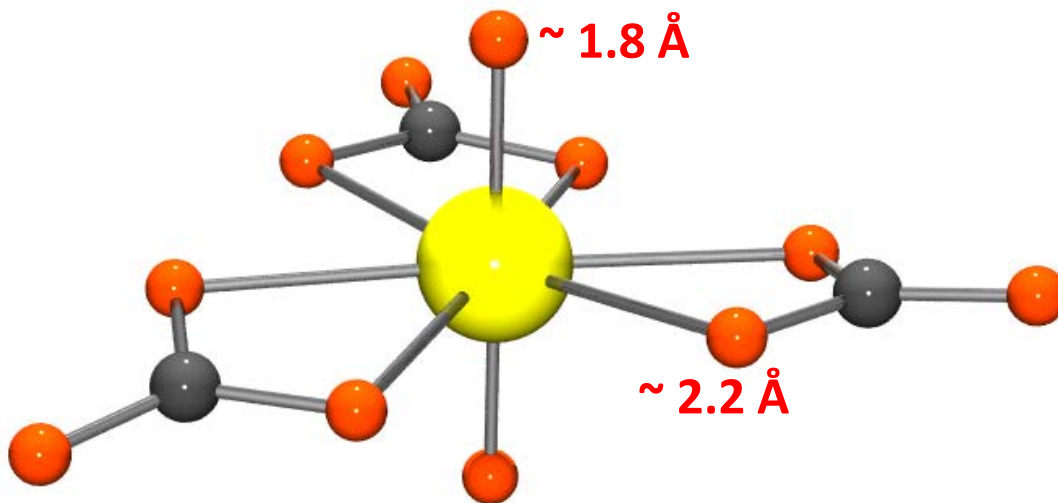




Строение «ил»-ных катионов



Экваториальная плоскость



VI: AnO_2^{2+} - актинил (уранил, плутонил, нептунил...)

V: AnO_2^+ - актиноил (ураноил, плутоноил, нептуноил...)

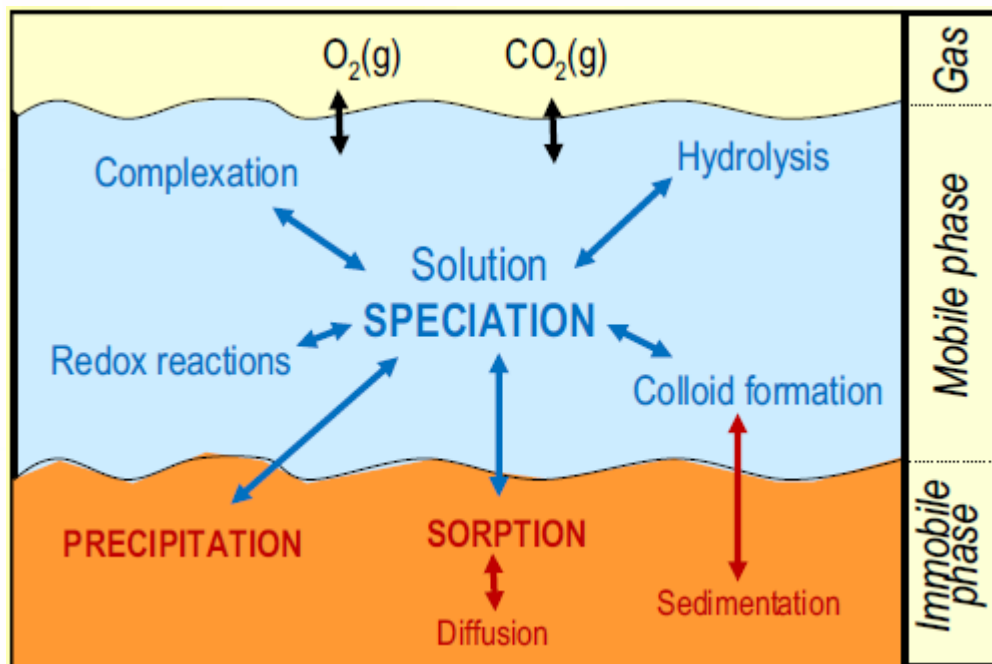
Эффективный заряд иона

Ион актинида	AnO_2^{2+} An(VI)	AnO_2^+ An(V)	An^{4+} An(IV)	An^{3+} An(III)
Номинальный заряд	+2	+1	+4	+3
Эффективный заряд	+3.2-2.9	+2.2	+4	+3

Относительная устойчивость комплексов

- $An(IV) > An(VI) \approx An(III) > An(V)$
- $U(VI) > Np(VI) > Pu(VI) > Np(V)$

Параметры, влияющие на физико-химическое поведение актинидов



- pH
- Давление O_2 и CO_2
 - ОВ потенциал
 - Лиганды
 - Ионная сила
- Органические в-ва
 - Температура

Table 2
List of Some Hard and Soft Acids and Bases

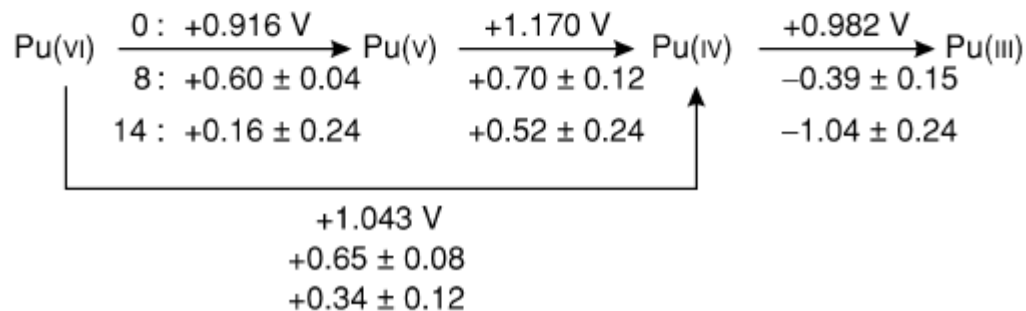
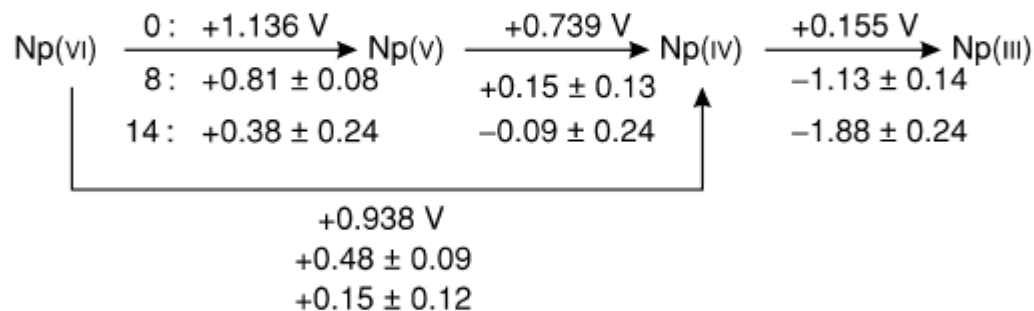
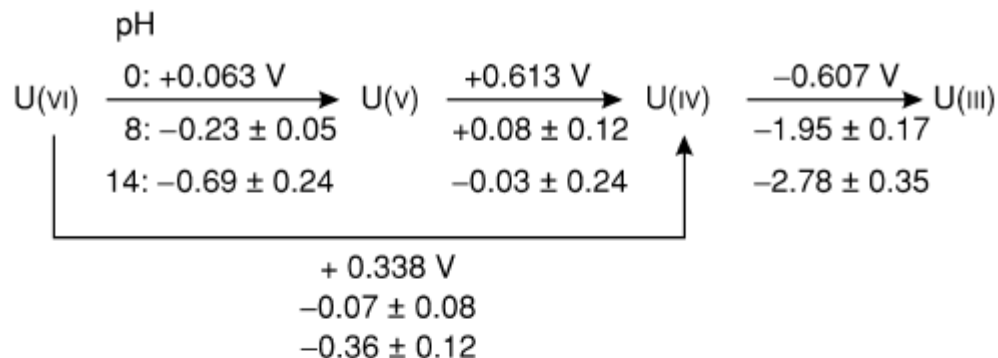
A. Acids

i. Hard.	+1 ions	H, Li to Cs
	+2 ions	Mg to Ba, Fe, Co, Mn
	+3 ions	Fe, Cr, Ga, In, Sc, Y, Ln, An
	+4 ions	Ti, Zr, Hf, Ln, An
	-yl ions	VO^{2+} , MoO_3 , AnO_2 , Mn(VII)O_4^{1-}
ii. Borderline.	+2 ions	Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Pb
	+3 ions	Sb, Bi, Rh, Ir, Ru, Os
iii. Soft.	Neutral	BH_3
	+1 ions	Cu, Ag, Au, Hg, CH_3Hg ,
	+2 ions	Cd, Hg, Pd, Pt

B. Bases

i. Hard.	Neutral	H_2O , ROH, NH_3 , RNH_2 , N_2H_4 , R_2O , R_3PO , $(\text{RO})_3\text{PO}$
	-1 ions	OH, RO, RCO_2 , NO_3 , ClO_4 , F, Cl
	-2 ions	O, $\text{R}(\text{CO}_2)_2$, CO_3 , SO_4
	-3 ions	PO_4
ii. Borderline.	Neutral	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
	-1 ions	N_3 , NO_2 , Br
	-2 ions	SO_3
iii. Soft.	Neutral	C_2H_4 , C_6H_6 , CO, R_3P , $(\text{RO})_3\text{P}$, R_3As , R_2S
	-1 ions	H, CN, SCN, RS, I
	-2 ions	S_2O_3

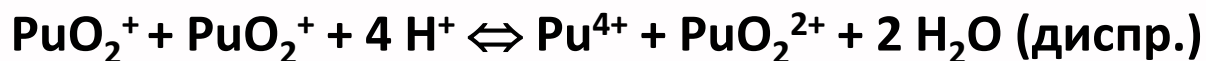
Окислительно-восстановительные свойства



Наблюдаемые в природных водах степени окисления

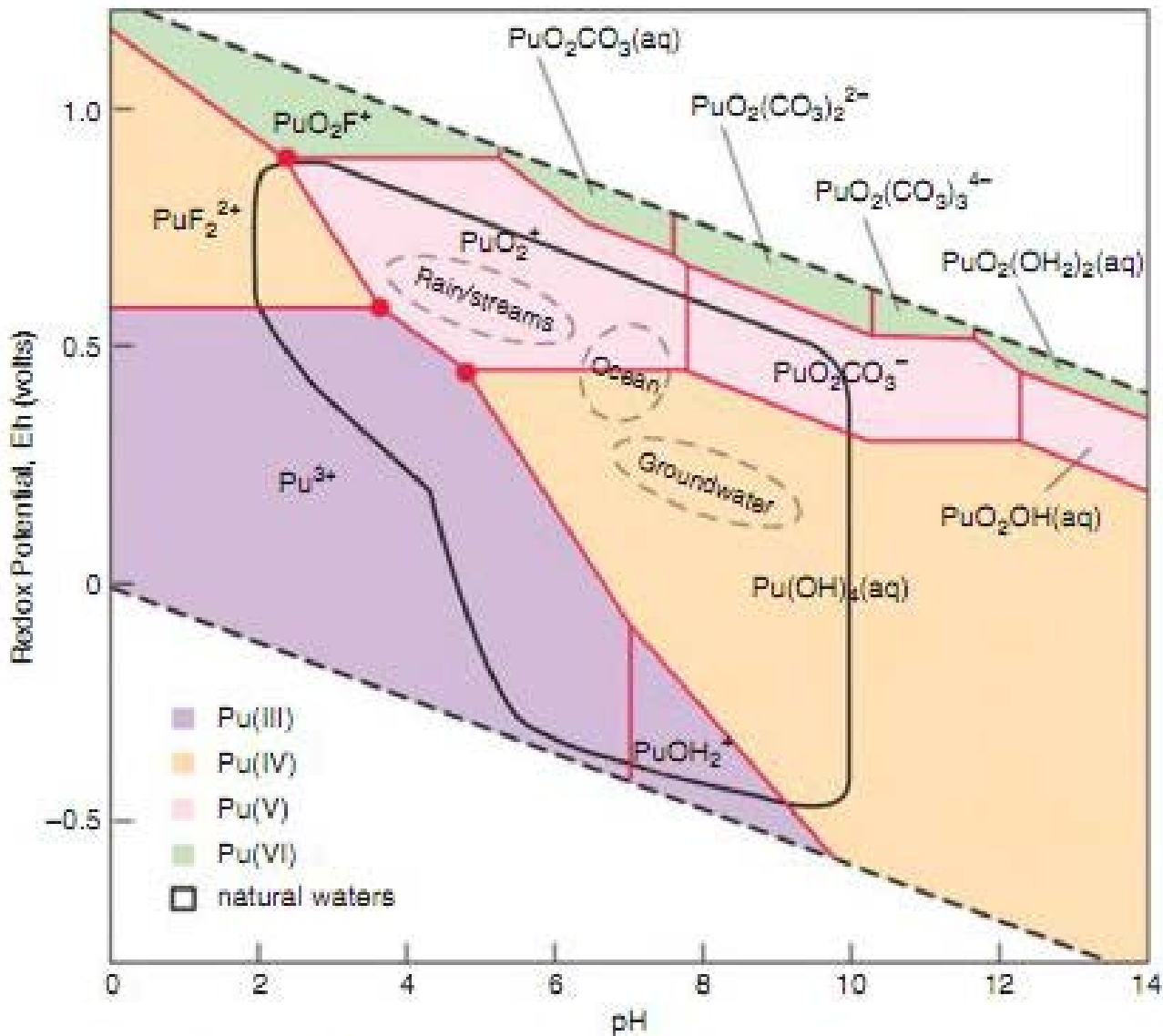
- Уран: IV, V, VI
- Нептуний: III, IV, V, VI
- Плутоний: III, IV, V, VI

– Зависимость от pH:

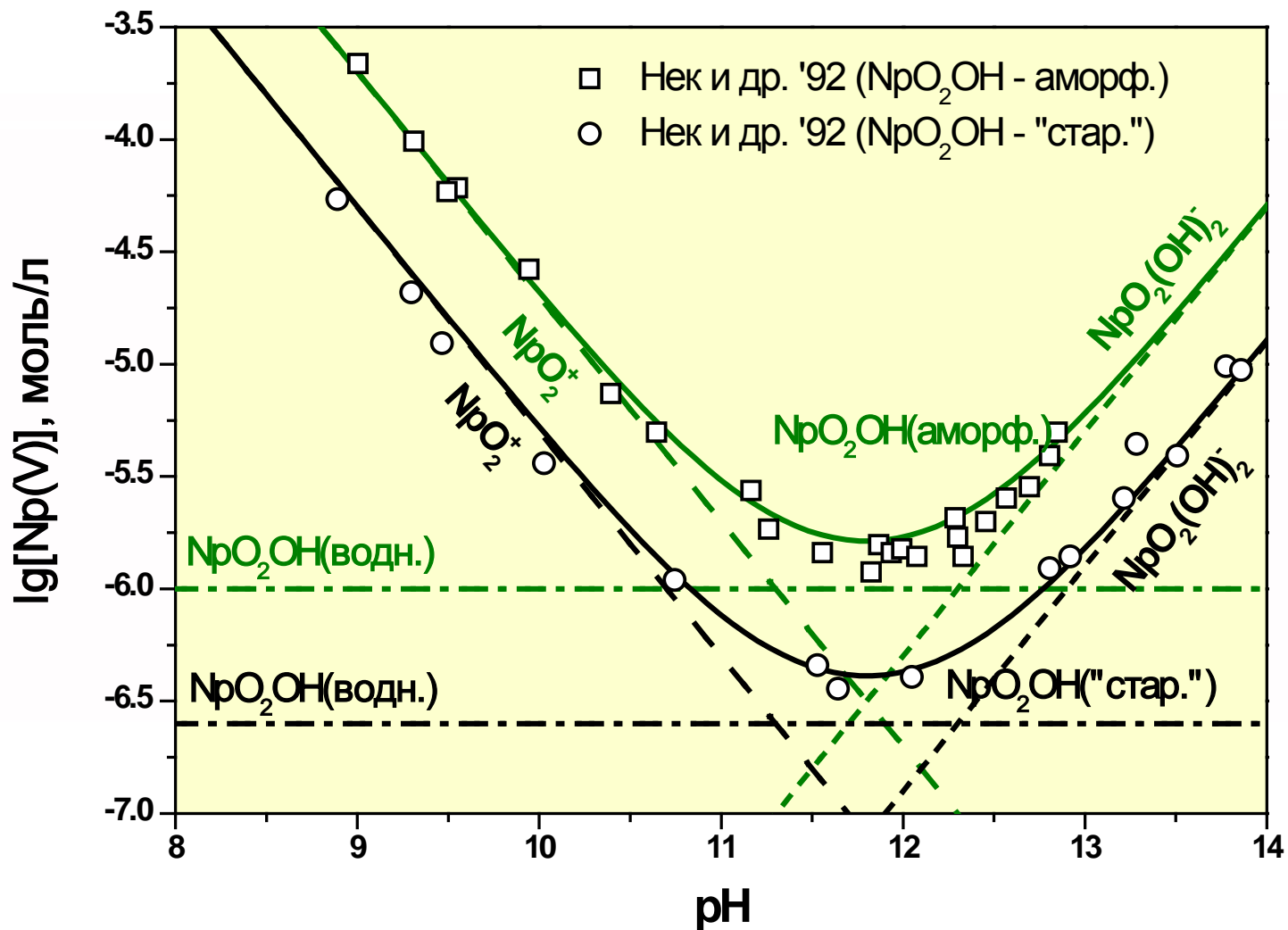


- Америций: III
 - более высокие с.о. образуются только под действием сильных окислителей или радиолиза

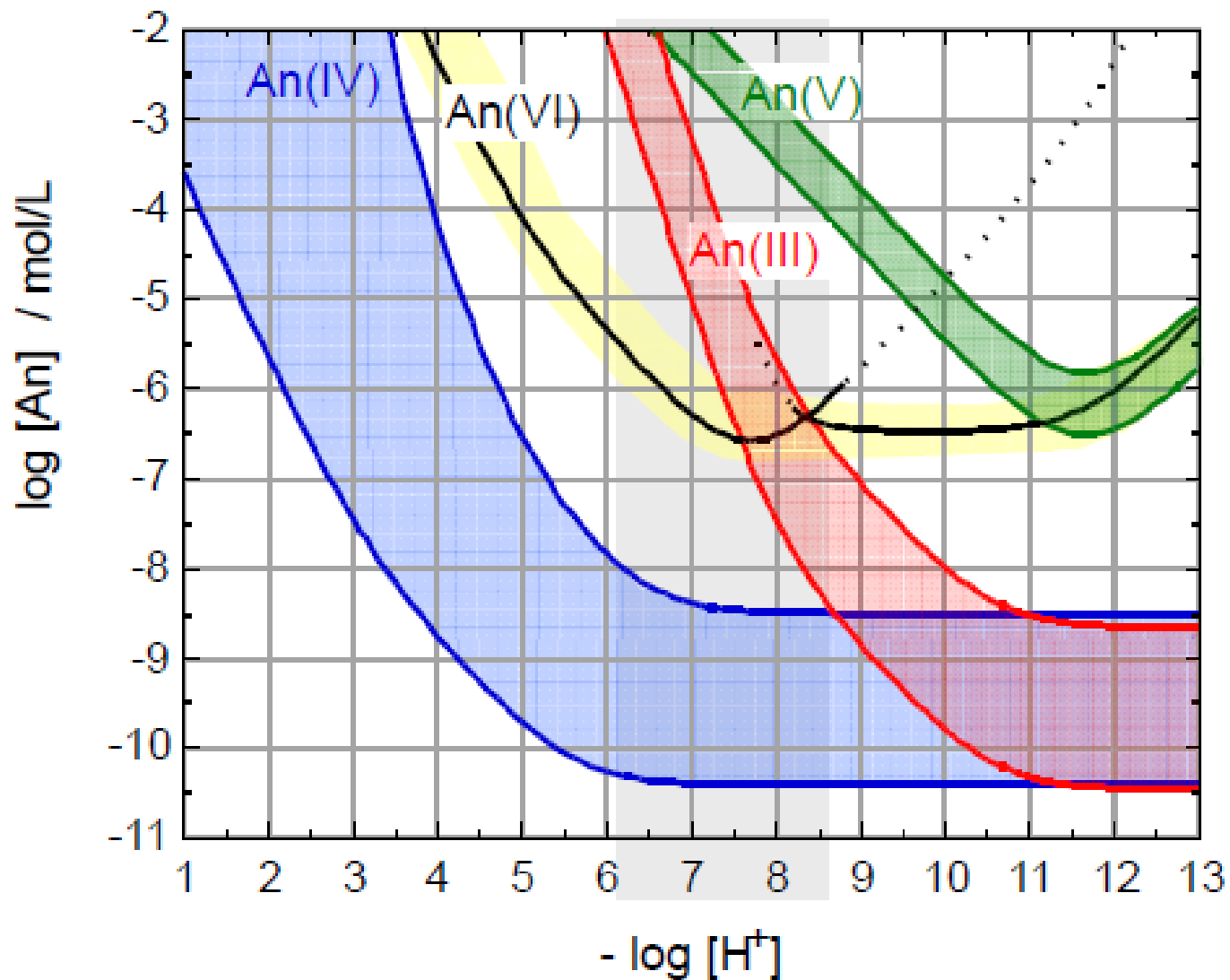
Наблюдаемые в природных водах степени окисления



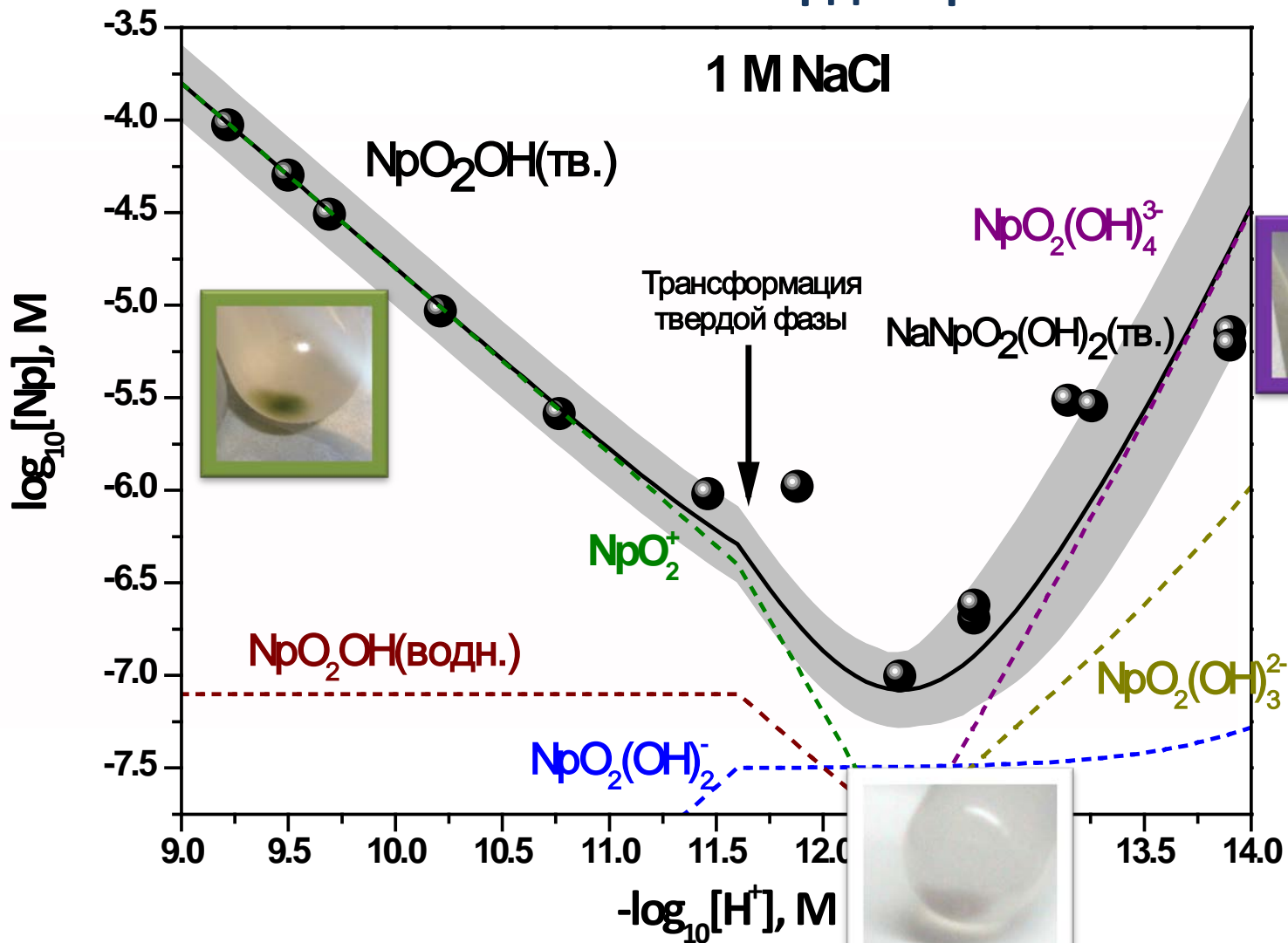
Растворимость Влияние pH и кристалличности



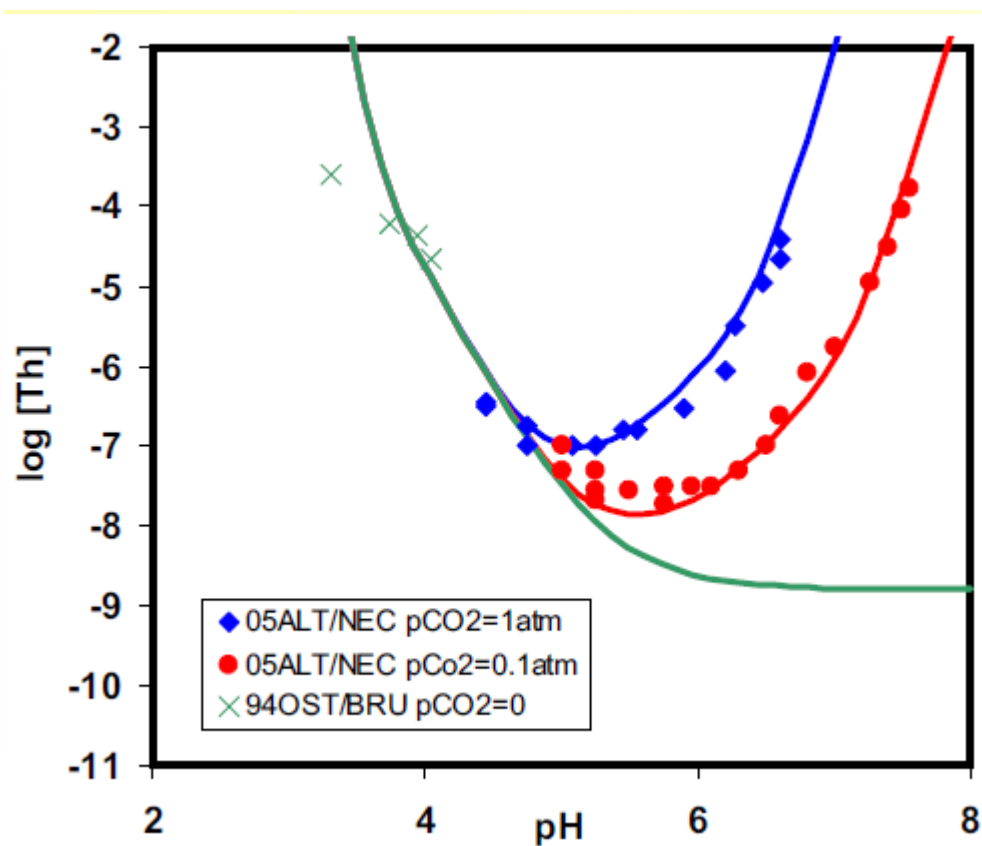
Растворимость Влияние валентного состояния



Растворимость Влияние состава твердой фазы



Растворимость Влияние карбонат-иона



Основные анионы природных вод и их взаимодействие с актинидами

- **Гидроксид, карбонат, сульфат, фосфат, фторид**
 - образуют, в основном, нерастворимые соединения с актинидами
- **Хлорид, нитрат**
 - образуют растворимые соединения с актинидами
- **Силикат**
 - не слишком изучено взаимодействие с актинидами, кроме урана, который образует нерастворимые соединения
 - уранофан, болтвудит, коффинит, соддиит
- **Растворимость и твердые фазы исследованы не для всех валентных состояний**
 - предположение, что одинаковые валентные состояния ведут себя одинаково

Коллоиды

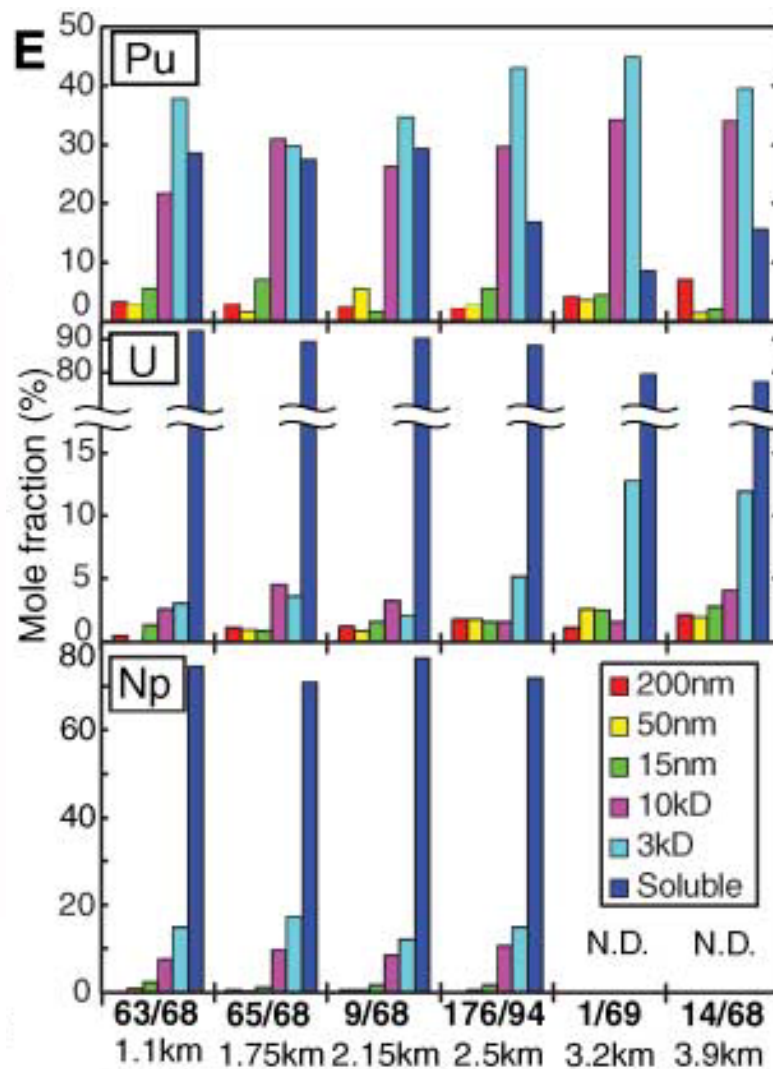
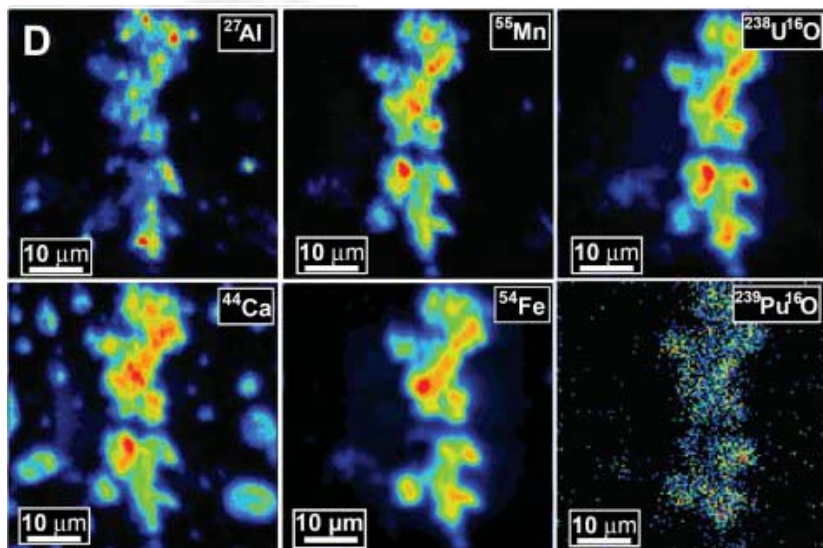
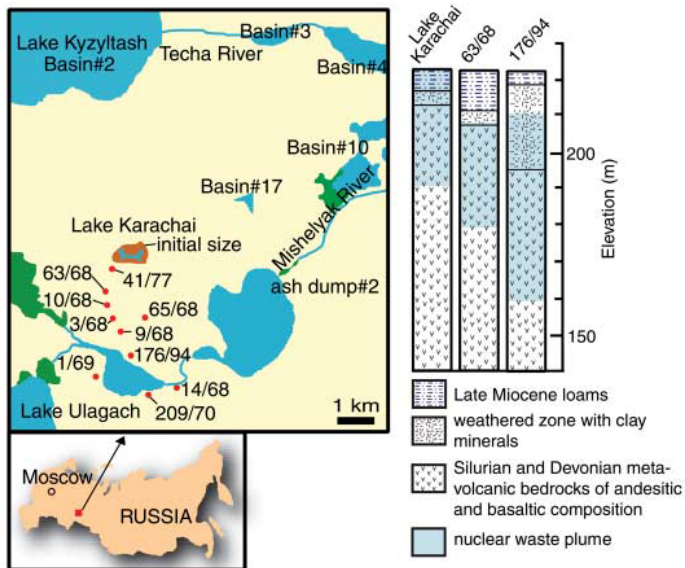
Тип	Происхождение	Примеры	Синонимы
Коллоиды-носителя Carrier Colloids	Природные, нерадиогенные коллоиды присутствуют во всех природных водах; нерадиогенные коллоиды, образующиеся в результате коррозии контейнеров РАО, засыпки или цемента	Глинистые минеральные частицы; бактерии; вирусы; оксигидроксиды железа; гуминовые и фульвокислоты	Природные коллоиды; несущие коллоиды; нерадиогенные коллоиды Natural colloids; groundwater colloids; substrate colloids; non-radiogenic colloids
Псевдо-коллоиды Pseudo Colloids	Образуются в результате физической адсорбции, хемосорбции или ионного обмена радионуклидов на коллоидных частицах различного состава, присутствующих в растворе (природных водах)	Глинистые минеральные частицы, оксигидроксиды железа, гуминовые и фульвокислоты, на которых сорбированы актиниды	Радиоколлоиды 2-го типа; ассоциированные коллоиды Radiocolloids; type II colloids; associative colloids; Fremdkolloide
Истинные коллоиды Intrinsic Colloids	Образованы конденсацией моно- и полиядерных форм гидролизированных ионов	Полиядерные гидроксокомплексы (коллоидные гидроксиды); комплексы с поликислотами (напр., коллоидная кремниевая кислота); полимер Pu(IV)	Радиоколлоиды 1-го типа Radiocolloids; type I colloids; "real" colloids; "true" colloids; microcolloids; Eigenkolloide

Коллоиды

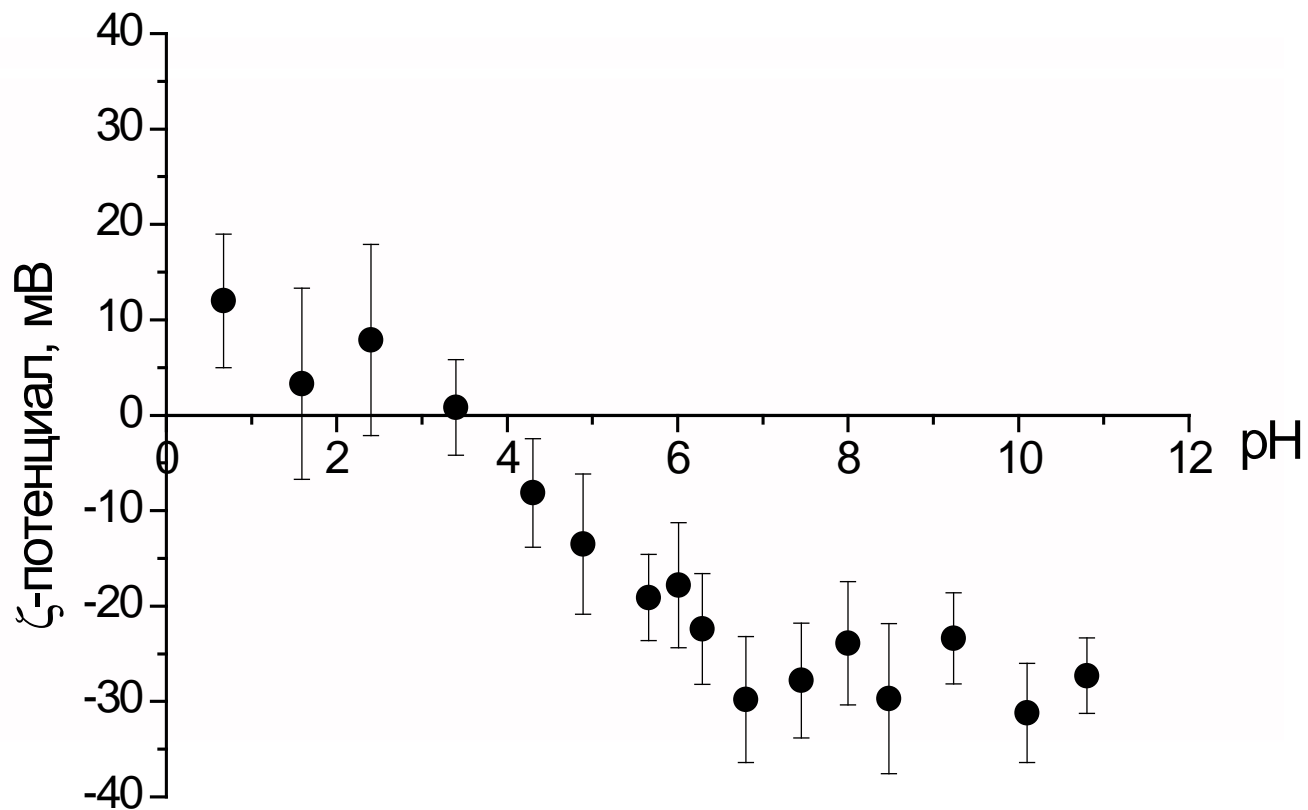
Могут двигаться медленнее или быстрее средней скорости грунтовых вод

- **в зависимости от размера и заряда зависит от окружающей пористой среды**
- **дзета-потенцила коллоидов зависит от рН**
- **когда рН = т.н.з., коллоиды нейтральные, незаряженные**
- **скорость потока в пористой среде имеет параболическую зависимость**
 - **Максимум скорости в центра и примерно в два раза больше среднего значения**
- **коллоиды случайно распределяются по потоку и их средняя скорость передвижения может быть больше средней скорости потока**

Novikov, Kalmykov et al. Science, 2006



Устойчивость коллоидных частиц



Сорбция Eu(III)

