

Московский Государственный Университет  
им. М.В.Ломоносова  
Факультет Наук о Материалах

**Сорбция  $\text{Pu(V)}$  и  $\text{Pu(IV)}$  на  
синтезированных образцах  
гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )**

Романчук А.Ю.  
3 курс

Научные руководители:  
асп. Петрова А.Б.  
доц., к.х.н. Калмыков С.Н.

Москва-2007

## ВВЕДЕНИЕ

С начала 50-х г. прошлого века в результате деятельности предприятий ядерного топливного цикла (ЯТЦ) и испытаний ядерного оружия в окружающую среду поступают трансурановые элементы. К числу наиболее важных проблем современной ядерной энергетики относится обращение с отработанным ядерным топливом (ОЯТ) и радиоактивными отходами (РАО). Современные подходы к оценке безопасности хранилищ РАО в поверхностных и глубинных геологических формациях основываются на исследовании сорбции радионуклидов на компонентах инженерных и геохимических барьеров, а также на исследовании растворимости радионуклидов в соответствующих подземных водах.

Железосодержащие минералы, в частности гематит,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , являются одними из наиболее распространенных минералов в окружающей среде, также присутствие оксидов и гидроксидов железа возможно в условиях хранилищ РАО в составе инженерных барьеров. Таким образом, исследование влияния железосодержащих минералов в процессах фиксации радионуклидов является существенным при оценке безопасности хранилищ РАО.

Изотопы Pu являются одними из потенциально опасных компонентов РАО. Известно, что плутоний в зависимости от условий среды, наличия лигандов, может существовать одновременно в нескольких различных степенях окисления (Pu(IV), Pu(V), Pu(VI)) [1]. Данная ситуация осложняет расчеты подвижности плутония в условиях окружающей среды, которая существенно зависит от степени окисления. Согласно большинству оценок долгоживущие изотопы трех- и четырехвалентных актининов, Tc(IV) не должны представлять опасности вследствие их высокой склонности к сорбции и крайне низкой растворимости. Однако в последние годы были опубликованы данные, указывающие на возможность миграции Pu в подземных водах в составе коллоидных частиц различного происхождения [2].

В предшествующих работах посвященных сорбции плутония на различных минералах, в том числе и гематите ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), было определено, что в результате взаимодействия с поверхностью плутоний изменяет исходную степень окисления. Однако механизм взаимодействия остался до конца не выясненным [3-5].

Целью данной работы является синтез образцов гематита с различными характеристиками и изучение сорбции на них Pu(V) и Pu(IV) из раствора  $\text{NaClO}_4$  в зависимости от времени, pH и ионной силы раствора, с последующим определением валентного состояния плутония.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 1. Синтез и характеристика препаратов гематита

#### 1.1. Получение образца гематита-1 из хлорида Fe(III)

Первый образец гематита, обозначенный как **гем-1**, синтезировали по методике, описанной в работе Раминга с соавторами [6]. Для этого к 50 мл 0,48 М раствора хлорида железа (III) («ч.д.а.») добавили 0,1 мл HCl(конц), раствор нагревали до 90-100°C при постоянном перемешивании. Затем этот раствор разбавили в 15 раз нагретой до 90-100°C дистиллированной водой и нагревали в автоклаве в тefлоновой ячейке в муфельной печи в течение недели при 100°C. Полученный осадок промывали дистиллированной водой, центрифугировали и декантировали. Эту процедуру проводили несколько раз для удаления Cl-ионов. Осадок сушили в муфельной печи при 70°C.

#### 1.2. Получение образца гематита-2 при использовании нитрата Fe(III)

Образец гематита, обозначаемый далее как **гем-2**, синтезировали по методике, описанной в работе Бурухина [7]. Для этого к 900 мл нагретой до 90-100°C дистиллированной воде добавили 0,24 мл HCl(конц) и 9,5 мл 3 М раствора Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O («ч.д.а.»). Затем этот раствор тщательно перемешали и нагревали в печи в тefлоновой емкости при 100°C в течение недели. Полученный осадок промывали и высушивали аналогично методике, описанной выше.

#### 1.3. Характеристика синтезированных препаратов

Полученные препараты гематита были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (трехкадровая фокусирующая камера-монокроматор высокого разрешения FR-552 (Enraf Nonius), Cu K<sub>α1</sub>-излучение, внешний стандарт - Ge), просвечивающей электронной микроскопии (LEO912 AB OMEGA, Германия), потенциометрического титрования (pH - метр "METTLER TOLEDO In Lab 409").

Свободная удельная поверхность сорбентов была определена Князевой Е.Е. на кафедре физической химии химического факультета МГУ с помощью уравнения БЭТ по адсорбции азота при -195°C ("ASAP-2010, Micromeritics", США).

### 2. Приготовление растворов Pu

В сорбционных экспериментах использовался азотнокислый раствор плутония, состоящий из смеси изотопов <sup>242</sup>Pu, <sup>239</sup>Pu, <sup>238</sup>Pu (НИИАР, г. Димитровград). Радиохимическая чистота раствора проверялась с использованием α-спектрометра с полупроводниковым ион-инплантированным кремниевым поверхностно – барьерным детектором (СНИИП-ПЛЮС, Россия). Измерение радиоактивности растворов проводили

методом жидкостной сцинтилляционной спектрометрии (ЖСС) TriCarb 2700TR (Canberra Packard Ind., США) с использованием сцинтиллятора Opti Phase «Hi safe»-3 (Финляндия). Статистическая обработка результатов производилась с помощью программного обеспечения спектрометров, программ Peak Fit (Ver.4) и Excel 2000.

### 2.1. Приготовление раствора Pu(V)

Исходный препарат плутония содержащий смесь изотопов  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{242}\text{Pu}$  разбавляли до 1-2 М  $\text{HNO}_3$ , окисляли до Pu(VI) избытком  $\text{KBrO}_3$  («х.ч.») при нагревании под лампой в течении 4 ч [8]. Выход контролировали спектрофотометрически. Далее разбавляли этот раствор деионизованной водой до 20 мл, нейтрализовали  $\text{NaOH}$  до  $\text{pH} = 2$ , добавляли 2-3 капли 30%-го раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  и оставляли на 1ч. Выход Pu(V) контролировали спектрофотометрически и экстракцией полученного раствора 0,05 М раствором 2-этилгексилфосфата (Д2ЭГФК) («MERCK-Schuchardt», Германия) в гептане [9]. Разбавлением 2 М  $\text{HNO}_3$  готовили раствор плутония с концентрацией  $1,6 \cdot 10^{-6}$  М.

### 2.2. Приготовление раствора Pu(IV)

Для получения раствора Pu(IV) к азотнокислomu раствору Pu(V) добавляли 0,5 г  $\text{NaNO}_2$  («х.ч.») [25]. Выход контролировали экстракцией 0,5 М раствором 2-теноилтрифторацетона (ТТА) («Lancaster», Англия) в толуоле [26]. Разбавлением полученного раствора в 2 М  $\text{HNO}_3$  готовили раствор с концентрацией  $5,9 \cdot 10^{-7}$  М.

## 3. Проведение сорбционных экспериментов

Все сорбционные эксперименты проводили в герметичном боксе в атмосфере азота для предотвращения образования карбонатных комплексов плутония при температуре  $25^\circ\text{C}$ . Предварительно все растворы  $\text{NaClO}_4$  («х.ч.») и деионизованной воды («Milli-Q») борбатировались азотом для удаления  $\text{CO}_2$ .

### 3.1. Исследование зависимости сорбция Pu(V) и Pu(IV) на $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ от времени

В пластиковые флаконы емкостью 50 мл помещали по 0,03 г навески **гем-1** и 0,013г в случае **гем-2**, далее добавляли 45 мл 0,1 М  $\text{NaClO}_4$  и оставляли при непрерывном перемешивании на 10 час на шейкере. Далее во флакон с суспензией добавляли соответствующую аликвоту раствора Pu(V) для установления концентрации  $3,6 \cdot 10^{-9}$  М в случае **гем-1** и  $2,3 \cdot 10^{-9}$  М для **гем-2**. При исследовании зависимости сорбции Pu(IV) к суспензии добавляли аликвоту раствора Pu(IV) до концентрации  $9,3 \cdot 10^{-10}$  М. После этого с помощью аликвоту растворов  $\text{NaOH}$  («ч.д.а.») и  $\text{HClO}_4$  («х.ч.») установили  $\text{pH} = 5,1 \pm 0,2$ . Измерение значений  $\text{pH}$  проводили с помощью  $\text{pH}$  - метр - иономер («Эксперт-001», Россия) с комбинированным электродом (ЭСК 10106/7, Россия), для

стандартизации которого использовали титры 2-го разряда со значениями рН: 4,01, 6,86, 9,18 («ВНИИФТРИ», Россия). Далее через определенные промежутки времени проводили измерение значения рН в растворе, отбирали аликвоту раствора объемом около 300 мкл, фильтровали через микрофильтр с диаметром пор 0,17 мкм для отделения твердой фазы от раствора и проводили измерение радиоактивности аликвот на ЖС-спектрометре.

### 3.2. Сорбция Pu(V) на $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при различных значениях рН

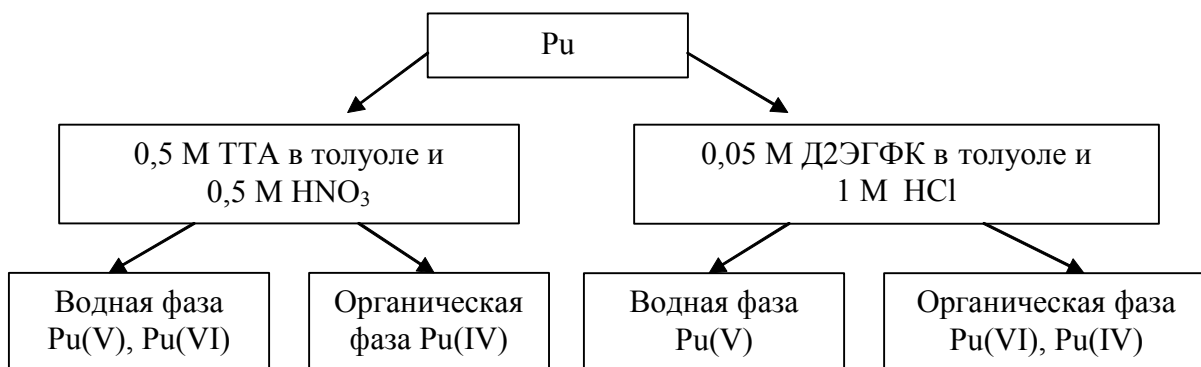
Эксперимент проводили по аналогичной методике, для чего в 22 мл пластиковые флаконы помещали 0,01 г гем-1 и добавляли 18 мл 0,1 М NaClO<sub>4</sub>. После приливали 40 мкл аликвоту раствора Pu(V), что соответствовало концентрации  $3,6 \cdot 10^{-9}$  М, и с помощью растворов NaOH и HClO<sub>4</sub> устанавливали необходимое значение рН в диапазоне от 2 до 8. После разделения фаз аналогично вышеописанному способу проводили измерение радиоактивности аликвоты раствора.

### 3.3. Сорбция Pu(IV) на $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при различных значениях рН

Эксперимент проводили по методике, аналогичной описанной выше. В 50 мл флакон помещали 45 мл электролита и 0,03 г гем-1. Добавляли аликвоту раствора Pu(IV) до концентрации  $9,3 \cdot 10^{-10}$  М.

## 4. Определение валентного состояния плутония

Для определения валентности плутония в растворе проводилась жидкостная экстракция по схеме, представленной на рис. 1.



**Рис.1.** Схема жидкостной экстракции.

Для определения валентного состояния плутония, сорбированного на поверхности гематита, проводили его десорбцию, для чего к образцам добавляли HClO<sub>4</sub> до рН 1,5 и тщательно взбалтывали в течение 20 мин. После этого проводили жидкостную экстракцию по аналогичной схеме.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 1. Характеристика образцов гематита

Методом рентгенофазового анализа было определено, что основной фазой в полученных образцах является гематит (рис.2,3). Были посчитаны параметры решетки обоих синтезированных препаратов, хорошо согласующиеся с литературными данными.

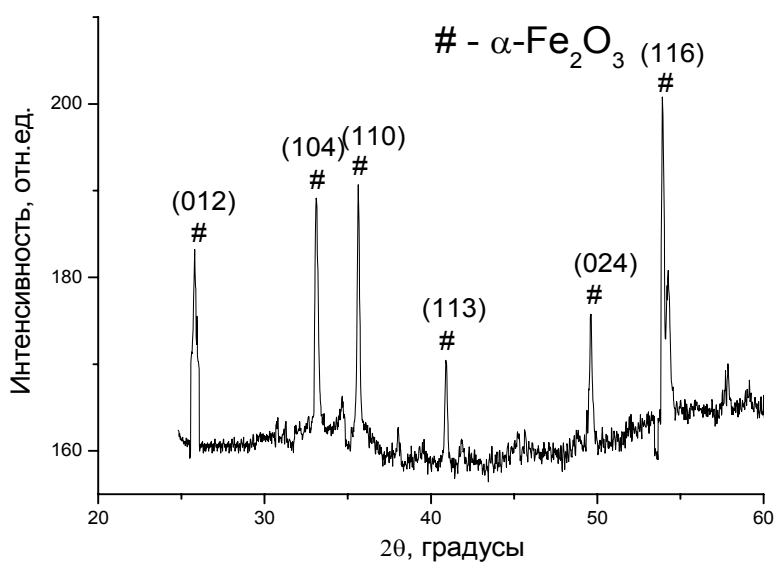


Рис.2. Дифрактограмма РФА образца гем-1.

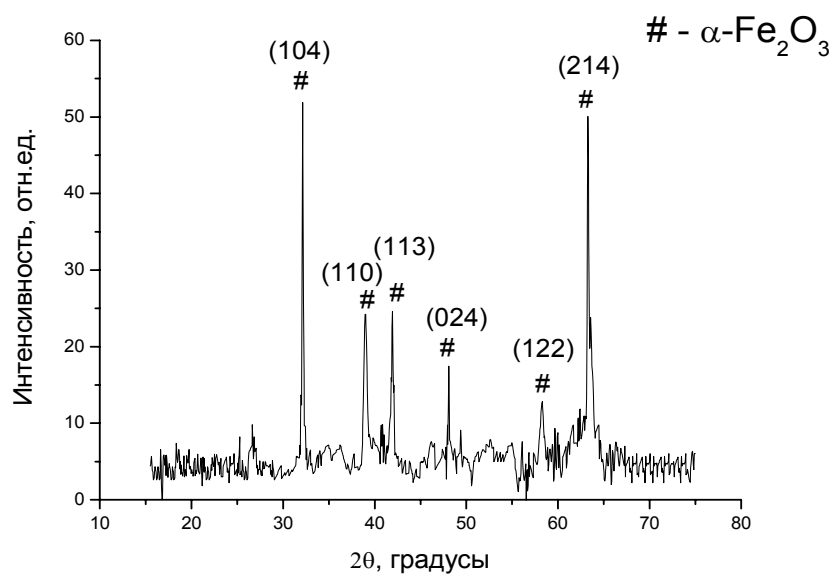
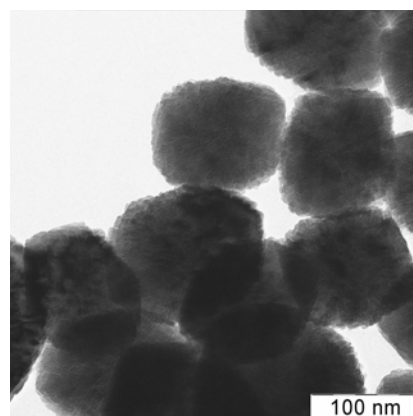
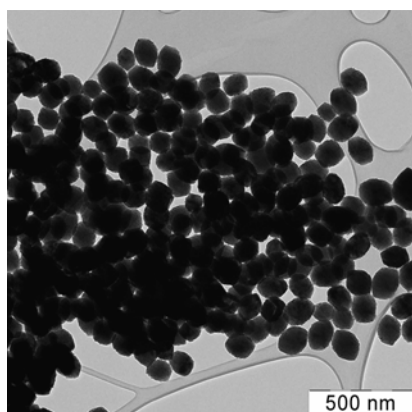
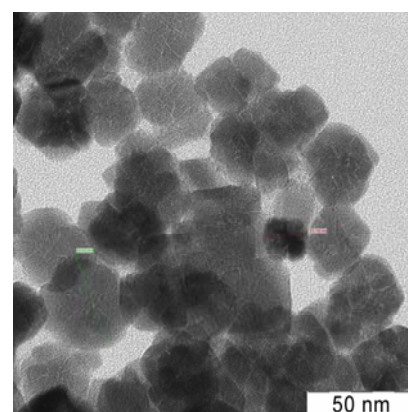
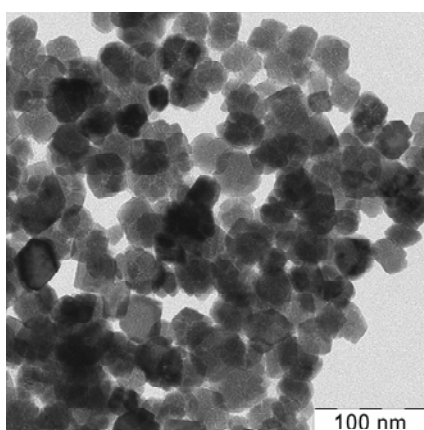


Рис.3. Дифрактограмма РФА образца гем-2.

По результатам просвечивающей электронной микроскопии был определен размер частиц, составивший для образца гем-1  $85 \pm 20$  нм, а для гем-2  $25 \pm 10$  нм (рис.4,5).



**Рис.4.** Изображения гем-1, полученные методом ПЭМ.



**Рис.5.** Изображения гем-2, полученные методом ПЭМ.

В результате БЭТ анализа были получены значения свободной удельной поверхности обоих образцов. С помощью потенциометрического титрования определено значение рН точки нулевого заряда (Табл.1).

**Таблица 1.** Свойства синтезированных образцов гематита.

Характеристика	Гем-1	Гем-2
Параметры решетки, Å	a = 5,039(1) c = 13,76(1)	a = 5,031(1) c = 13,78(1)
Свободная удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	16	38
Средний диаметр частиц, нм	85 ± 20	25 ± 10
рН <sub>ТНЗ</sub>	7,9	9,8

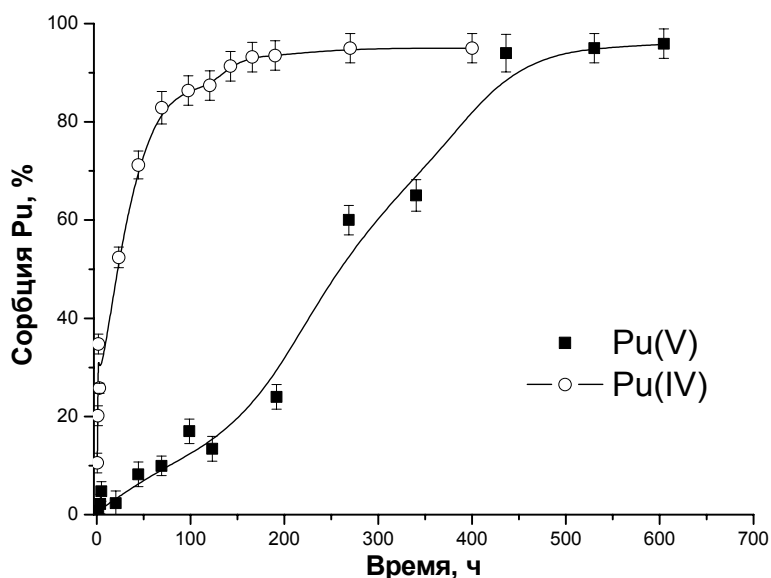
## 2. Результаты сорбционных экспериментов

### 2.1. Кинетика сорбции

#### 2.1.1. Зависимость сорбции Pu(V) и Pu(IV) на гем-1 от времени

В ходе исследования была получена кинетическая зависимость сорбции Pu(V) и Pu(IV) при рН ≈ 5 (рис.6). Было определено, что при данном значении рН максимальная

сорбция в обоих случаях составляет около >95%. Однако в случае исходной валентной формы Pu(V) максимальная сорбция достигается за ~ 400 ч, в то время как для исходного Pu(IV) – за 150 ч.



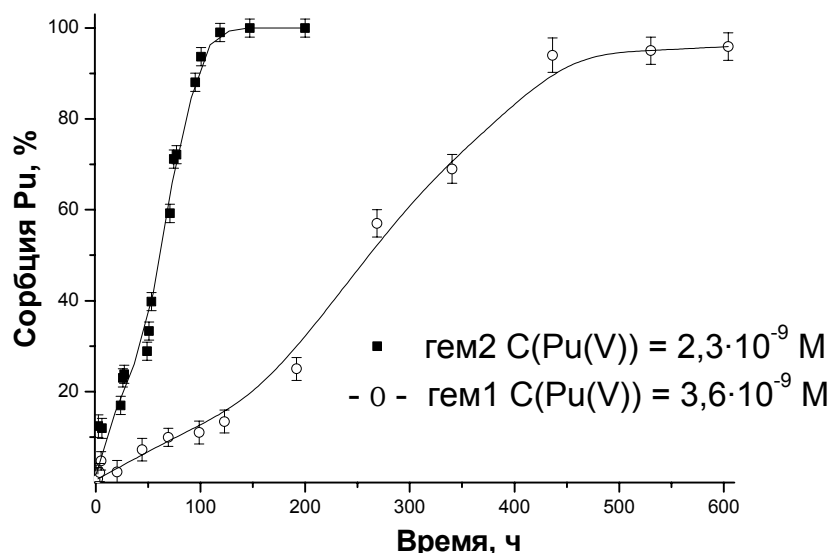
**Рис.6.** Зависимость сорбции Pu(V) и Pu(IV) на гематите от времени (pH = 5,1 ± 0,2, C(α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 11 м<sup>2</sup>/л, C(Pu(IV)) = 9,3·10<sup>-10</sup> М, C(Pu(V)) = 3,6·10<sup>-9</sup> М)

В эксперименте концентрации Pu(V) и Pu(IV) различались на пол порядка, однако концентрация сорбционных сайтов гематита (4·10<sup>-5</sup> М) значительно превышала это значение. Таким образом, можно сделать вывод, что плутоний в четырехвалентной форме сорбируется быстрее, чем Pu(V).

### 2.1.2. Зависимость сорбции Pu(V) на гем-1 и гем-2 от времени

На рис.7 приведены зависимости сорбции Pu(V) от времени на обоих синтезированных образцах гематита **гем-1** и **гем-2** при pH ~ 5,3 ± 0,1. Очевидно, что скорость сорбция плутония на образце **гем-2** выше. Максимальная сорбция в случае **гем-1** достигается за ~ 400 часов, в то время как для **гем-2** уже за 100 часов. Данное различие, по-видимому, связано с различным размером частиц образцов гематита, что влияет на скорость диффузии сорбирующегося иона к поверхности адсорбата, и разницей значения свободной удельной поверхности.





**Рис.7.** Зависимость сорбции Pu (исходно Pu(V)) от времени на  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$   
 ( $C(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 11 \text{ м}^2/\text{л}$ ),  $\text{pH} \sim 5,3 \pm 0,1$

### 2.1.3. Константы скорости сорбции

Для описания сорбции Pu на гематит было использовано уравнение реакции первого порядка. На основе кинетических экспериментов нами были рассчитаны константы скорости сорбции по следующей формуле:

$$\frac{d[\text{Pu}]_{\text{раств}}}{dt} = -K_{\text{сорб}} [\text{Pu}]_{\text{раств}}$$

где  $[\text{Pu}]_{\text{раств}}$  – концентрация Pu в растворе. Получившиеся данные представлены в табл.2.

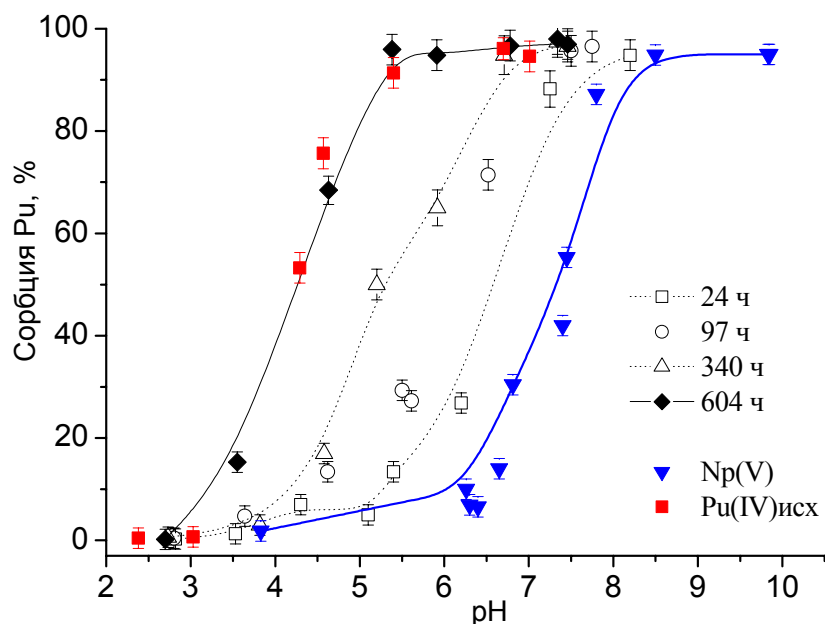
**Таблица 2.** Константы скорости сорбции.

$K_{\text{сорб}}, \text{сек}^{-1}$	Образец	Исходная валентность сорбируемого Pu	pH
$8,2 \cdot 10^{-7}$	гем-1	IV	$4,2 \pm 0,1$
$4,2 \cdot 10^{-6}$	гем-1	IV	$5,2 \pm 0,1$
$7,9 \cdot 10^{-7}$	гем-1	V	
$2,5 \cdot 10^{-6}$	гем-2	V	
$1,2 \cdot 10^{-5}$	гем-2	V	$6,2 \pm 0,1$

### 2.2. Зависимость сорбции Pu (исходно Pu(V)) на гем-1 от pH

На рис.8 представлена зависимость сорбции Pu(V) на образце гематита **гем-1** от pH. В начальный момент времени кривая имеет S-образный вид, схожий с pH-зависимостью сорбции Np(V) на гематите, являющегося химическим аналогом Pu(V) [10]. Со временем

кривая сорбции меняет свой характер: сдвигается в более кислую область значений pH и приобретает Г-образный вид. Это является косвенным подтверждением изменения исходной степени окисления Pu(V) при сорбции. Данное предположение было подтверждено жидкостной экстракцией, с помощью которой было установлено, что сорбция Pu(V) сопровождается восстановлением ~ 95% плутония до четырехвалентного состояния, в растворе около 90% остается в пятивалентной форме.



**Рис.8.** Зависимость сорбции Pu (исходно Pu(V)) от pH на  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$$C(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 12 \text{ м}^2/\text{л}, C(\text{Pu(V)}) = 3,6 \cdot 10^{-9} \text{ М}$$

Возможной причиной восстановления Pu(V) при сорбции на  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является наличие трассерных количеств Fe<sup>2+</sup> на поверхности гематита. Так в работе Брауна с соавторами [11] было выдвинуто предположение о том, что дефекты на поверхности кристаллов влияют на свойства оксидов. В частности, для гематита в анаэробных условиях в результате потери кислорода из состава решетки может возникнуть вакансия:

$O_o \leftrightarrow V_o + \frac{1}{2}O_2$ , где  $O_o$  - кислород в решетке,  $V_o$  - вакансия содержащая два электрона.

Последующая ионизация при комнатной температуре приводит к образованию двух электронов зоны проводимости:

$V_o \leftrightarrow V_o^{\cdot\cdot} + 2e^-$ , где  $V_o^{\cdot\cdot}$  - вакансия, имеющая положительный заряд в результате потери двух электронов.

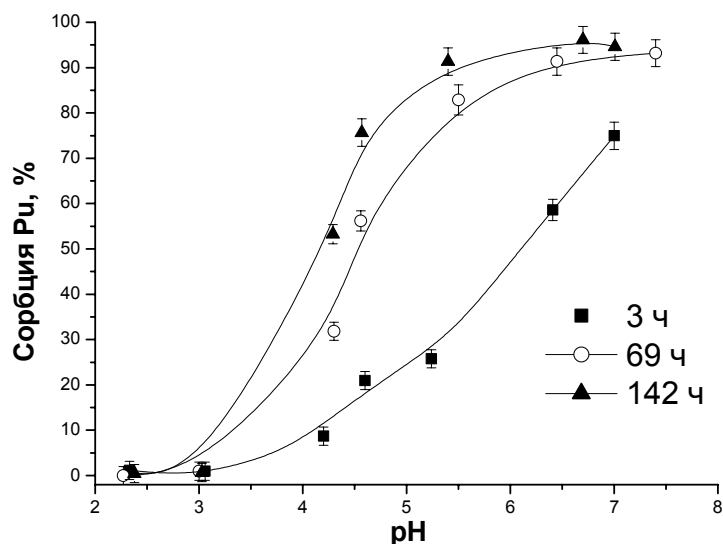
Таким образом, при взаимодействии гематита с водным раствором на поверхности оксида может образоваться  $\text{Fe}^{2+}$ , способный далее подвергаться восстановлению ионы металла:  $e^- + \text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ .

Однако в наших экспериментах по сорбции значения Eh были в диапазоне от 550 до 750 мВ, при которых Fe(II) окисляется. Для условий эксперимента нами было рассчитано, что при содержании сорбента, равном  $10 \text{ м}^2/\text{л}$ , и с учетом количественной сорбции при pH 5-8 (более 99 %) в двойном электрическом слое сорбента происходит концентрирование плутония с  $10^{-9} \text{ М}$  в растворе до  $10^{-5} \text{ М}$ . Концентрирование плутония на поверхности сорбента приводит к тому, что область стабильности Pu(IV) существенно расширяется, и, возможно, происходит восстановление Pu(V) до Pu(IV) и образование его полиядерных комплексов.

В работе Поуэлла с соавторами [3] было выявлено влияние света на восстановление Pu(V) при сорбции на  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Так, при увеличении интенсивности освещения фракция Pu(IV) в системе увеличивалась. Влияние света авторы связывают с полупроводниковыми свойствами гематита. Ширина запрещенной зоны гематита  $\sim 226 \text{ кДж}$  или  $2,3 \text{ эВ}$  [12]. Эта энергия соответствует свету с длиной волны  $\sim 530 \text{ нм}$ , что входит в видимую область. Поэтому восстановление Pu может проходить под действием электрона из зоны проводимости. Также в работе Поуэлла с соавторами [3] говорится о том, что свободная энергия Pu(IV), особенно в гидролизованной форме, достаточно низкая, что повышает восстановительный потенциал и выгодность реакции восстановления Pu(V).

### **2.3. Зависимость сорбции Pu (исходно Pu(IV)) на гем-1 от pH**

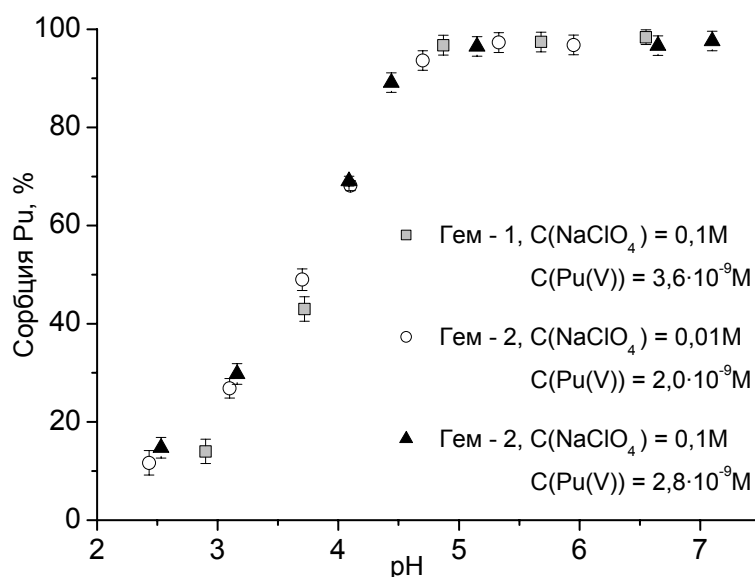
В работе была изучена зависимость сорбции Pu (исходно Pu(IV)) для образца гематит **гем-1** от pH (рис.9). Методом жидкостной экстракции было установлено, что во время сорбции в растворе стабилизируется пятивалентная форма, но на поверхности плутоний находится в четырехвалентной форме.



**Рис.9.** Зависимость сорбции Pu (исходно Pu(IV)) от pH на  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 $(C(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 10 \text{ м}^2/\text{л}, C(\text{Pu(IV)}) = 9,3 \cdot 10^{-10} \text{ М})$

#### 2.4. Зависимость сорбции Pu (исходно Pu(V)) от ионной силы.

В работе были проведены эксперименты при различных ионных силах раствора (0,1M и 0,01M NaClO<sub>4</sub>). Было определено, что кривые pH-зависимости сорбции совпадают (рис.10), из чего можно сделать вывод о независимости сорбции Pu(V) на гематит от ионной силы. Это свидетельствует о том, что на поверхности гематита образуются внутрисферные комплексы плутония.



**Рис.10.** Зависимость сорбции Pu (исходно Pu(V)) от pH на  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
при различных ионных силах  $(C(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 11 \text{ м}^2/\text{л})$

## ВЫВОДЫ

1. Были синтезированы два образца гематита с размером частиц  $85 \pm 20$  нм и  $25 \pm 10$  нм
2. Определено, что Pu(IV) сорбируется на частицах гематита с большей скоростью по сравнению с сорбцией Pu(V)
3. Установлено, что при сорбции как Pu(V), так и Pu(IV) на поверхности гематита находится четырехвалентная форма, в то время как в растворе стабилизируется Pu(V)
4. Определено, что скорость сорбции Pu(V) возрастает с повышением удельной поверхности гематита
5. Установлено, что сорбция Pu(V) на  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  не зависит от ионной силы раствора, что свидетельствует об образовании внутрисферных комплексов плутония на поверхности гематита

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чоппин Г.Р., Бонд А.Х. Определение форм существования актинидов в различных степенях окисления. // ЖАХ, 1996, 51(12), 1240-1251
2. Kersting A.B., Efurud D.W., Finnegan D.L. et al. // Nature (London), 1999, 396 (6714), 56-59
3. Powell B.A., Fjeld R.A., Kaplan D.I., Coates J.T., Serkiz S.M. Pu(V)O<sub>2</sub><sup>+</sup> adsorption and reduction by synthetic hematite and goethite. // Environ.Sci.Technol., 2005, 39, 2107-2114
4. McCubbin D., Leonard K.S., Emerson H.S. Influence of thermal and photochemical reactions upon the redox cycling of Pu between solid and solution phases in seawater. // Mar. Chem., 2002, 80, 61-77
5. Powell B.A., Duff M.C., Kaplan D.I., Fjeld R.A., Newville M., Hunter D.B., Bertsch P.M., Coates J.T., Eng P., Rivers M.L., Serkiz S.M., Sutton S.R., Triay I.R., Vaniman D.T. Plutonium oxidation and subsequent reduction by Mn(IV) minerals in Yucca mountain tuff. // Environ.Sci.Technol., 2006, 40, 3508-3514
6. Raming T.P., Winnubst A.J.A, van Kats C.M., Philipse A.P. The synthesis and magnetic properties of nanosized hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) particles. // J. Colloid Interface Sci., 2002, 249, 346-350
7. Бурухин А.А. Синтез нанокристаллических оксидных материалов из гидротермальных и сверхкритических растворов. // Диссертация, МГУ, Москва 2001
8. Несмеянов Ан.Н. Руководство к практическим занятиям по радиохимии. // «Химия», Москва, 1968, 460-465
9. Келлер К. Химия трансурановых элементов. // «Атомиздат», 1976, 234-244
10. Хасанова А.Б., Щербина Н.С., Калмыков С.Н., Сапожников Ю.А. Сорбция Np(V) на гетите. // Вестн. Моск. ун-та, сер.2, химия, 2002, 43, 5, 332-334
11. Brown G.E., Henrich V.E., Casey W.H., Clark D.L., Eggleston C., Felmy A., Goodman D.W., Grätzer M., Maciel M., McCarthy M.I., Neelson K.H., Sverjensky D.A., Toney M.F., Zachara J.M. Metal oxide surfaces and their interactions with aqueous solution and microbial organisms. // Chem. Rev., 1999, 99, 77-174
12. McCubbin D., Leonard K.S., Emerson H.S. Influence of thermal and photochemical reactions upon the redox cycling of Pu between solid and solution phases in seawater. // Marine Chemistry, 2002, 80, 61-77