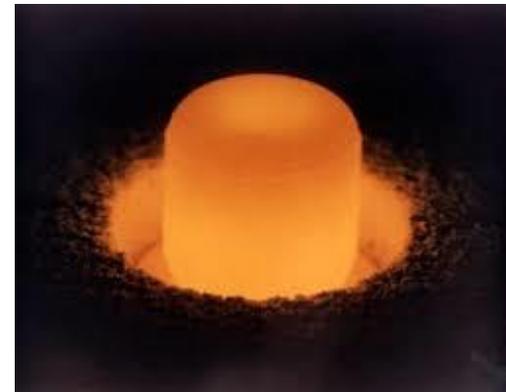


Радиохимия сегодня – задачи и перспективы

С.Н. Калмыков

Примеры:

- Полимеры – памперсы
- Облучение продуктов
- Детекторы взрывчатых веществ
- Ядерные батарейки
- Ядерные фильтры – гемодиализ
- Ядерная медицина
- ...



Pu-238

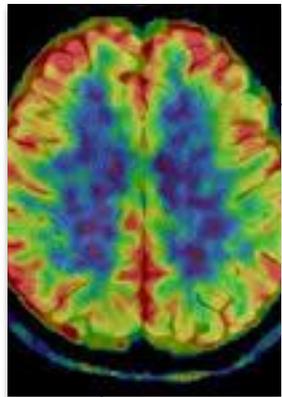
$T_{1/2}=87$ лет



Радиохимическая
технология

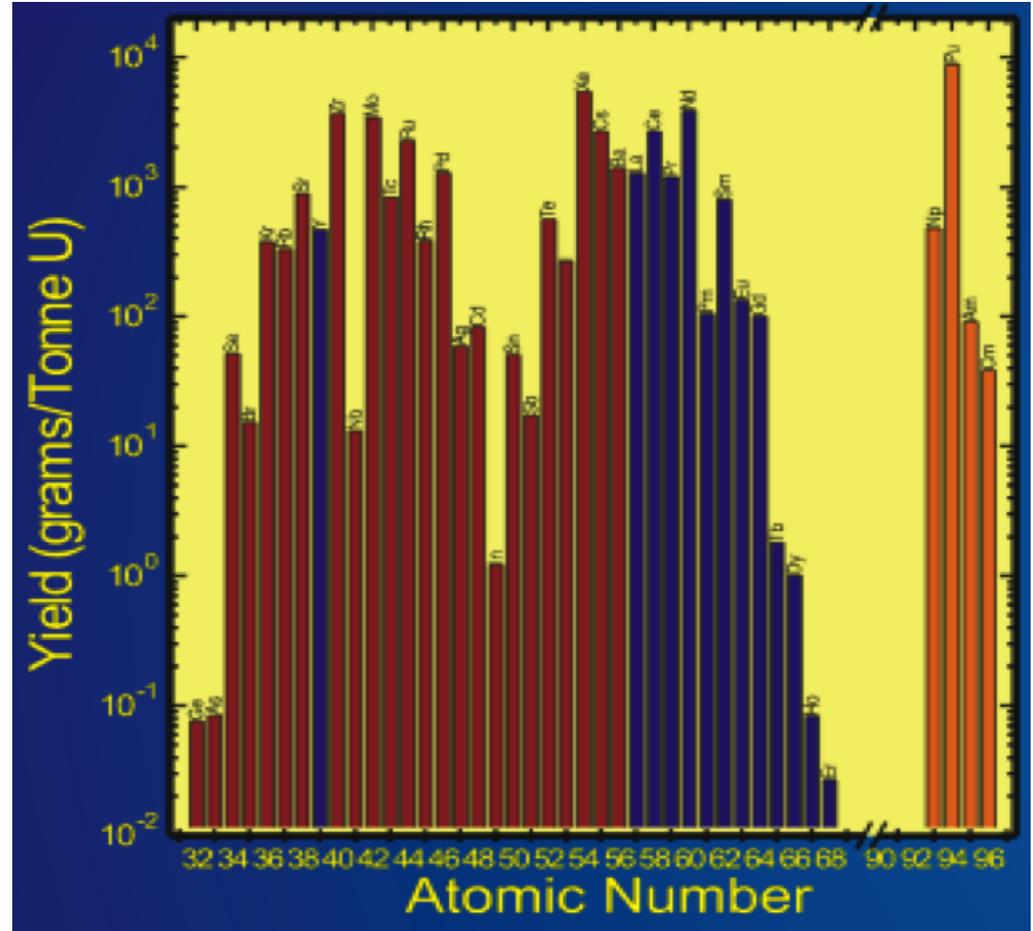
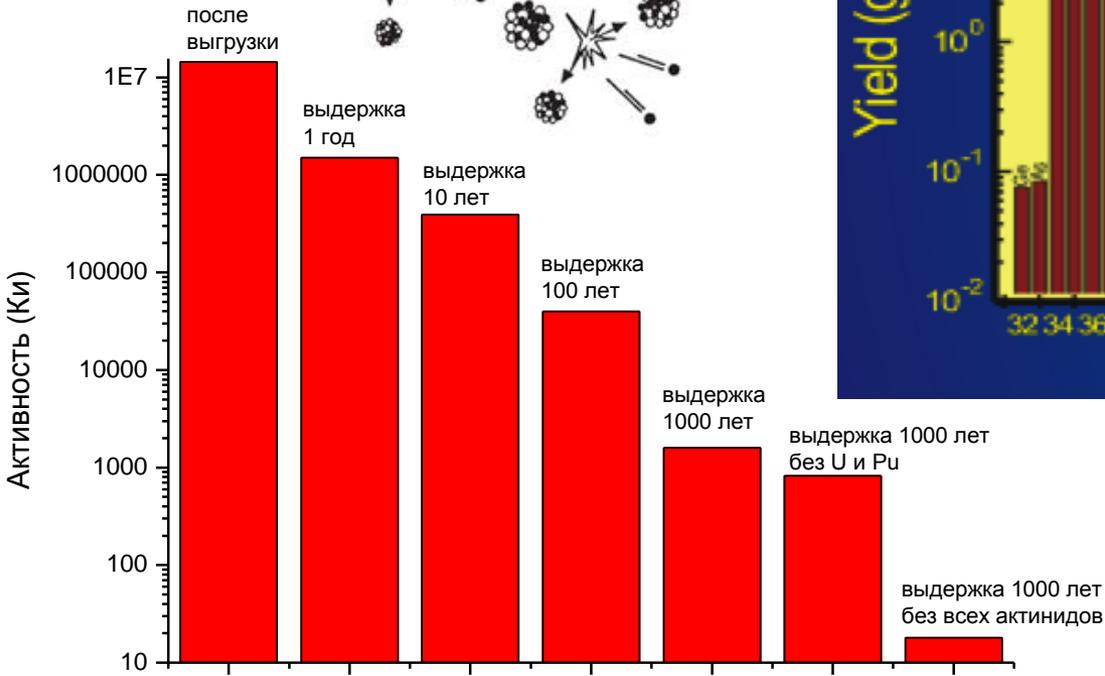
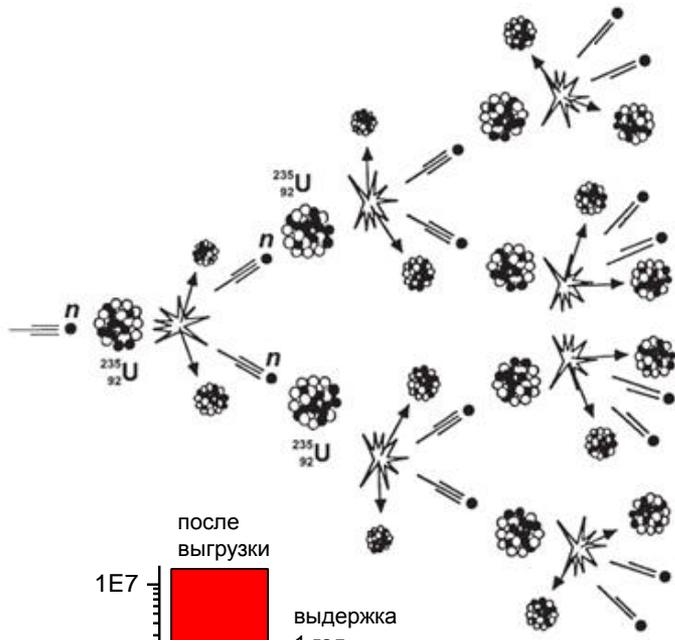


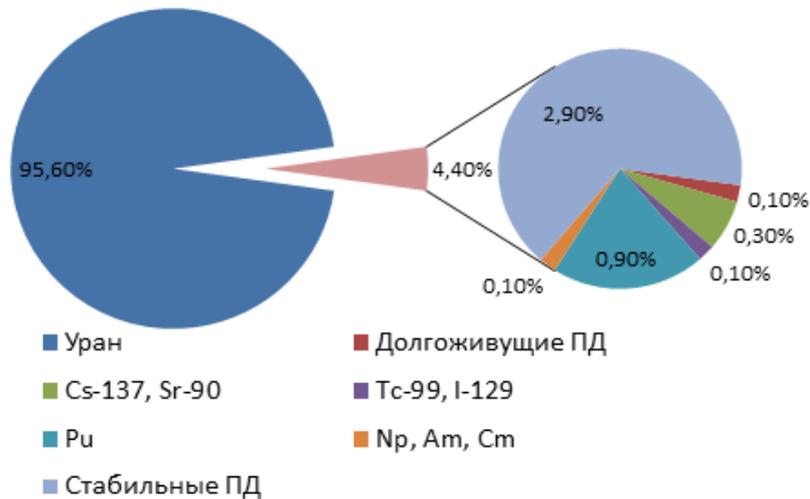
Окружающая
среда



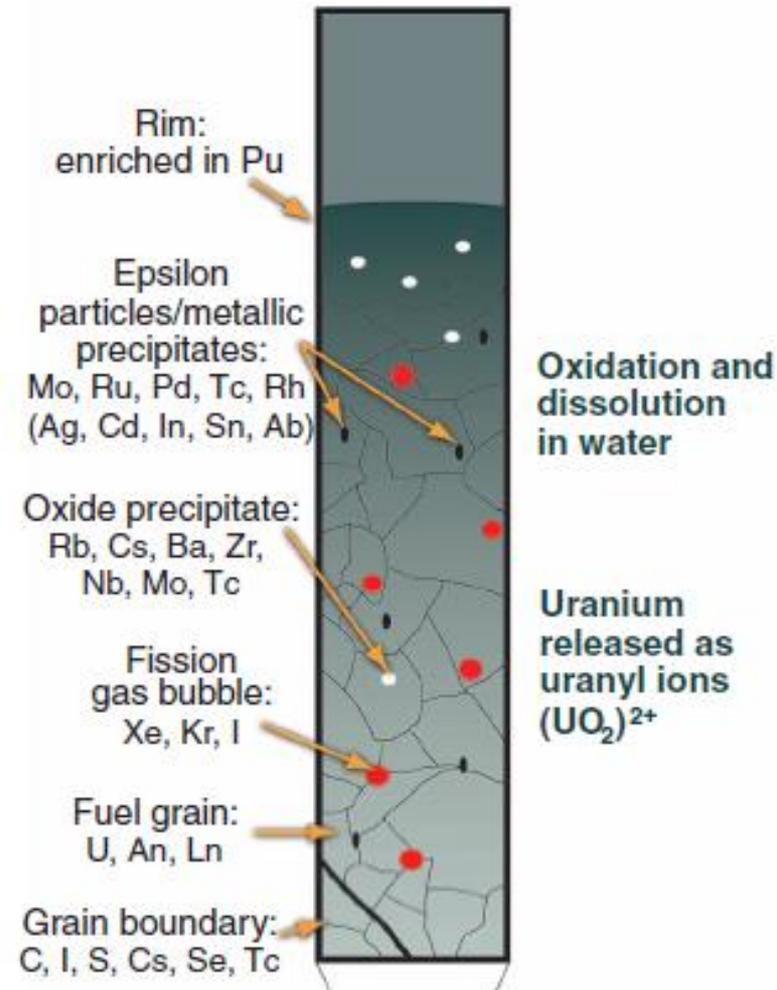
Ядерная
медицина

Методы разделения в радиохимической технологии



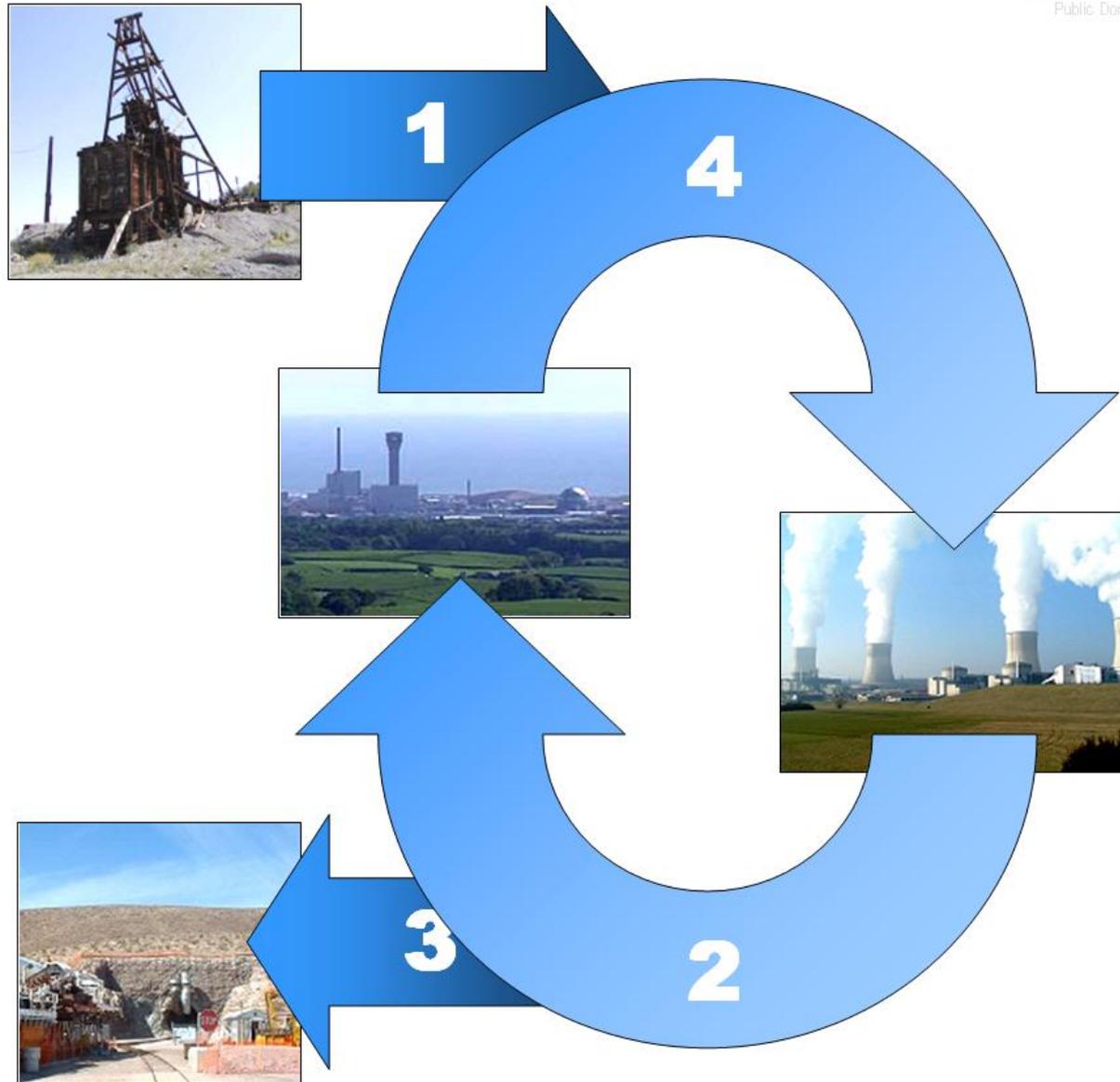


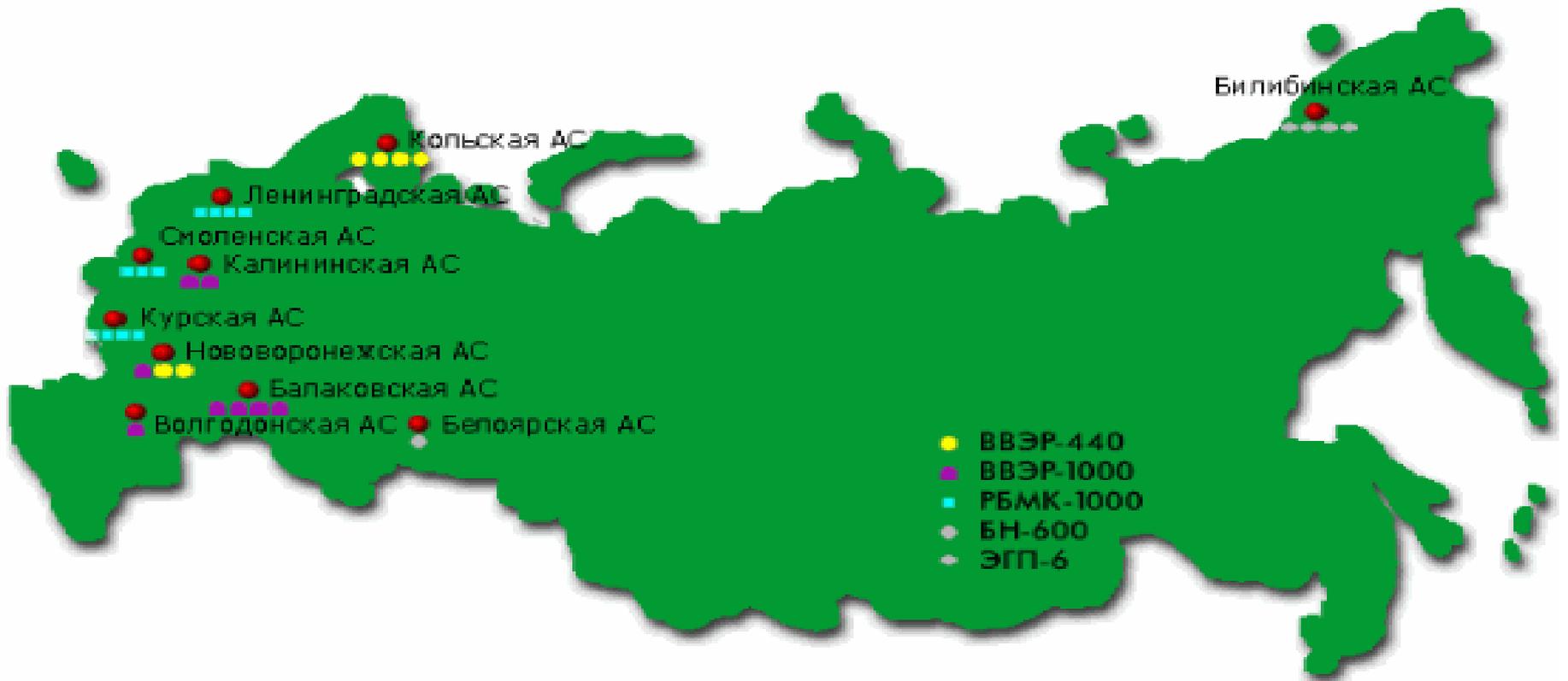
- Газы и легколетучие элементы:
Br, Kr, Rb, I, Xe, Cs, Te;
- ПД, образующие металлические частицы:
Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Se, Te
- ПД, образующие оксиды:
Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, Se, Te, Cs, Ba
- ПД, растворенные в форме оксидов в топливной матрице:
Rb, Sr, Y, Zr, Nb, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu.



Методы разделения в радиохимической технологии

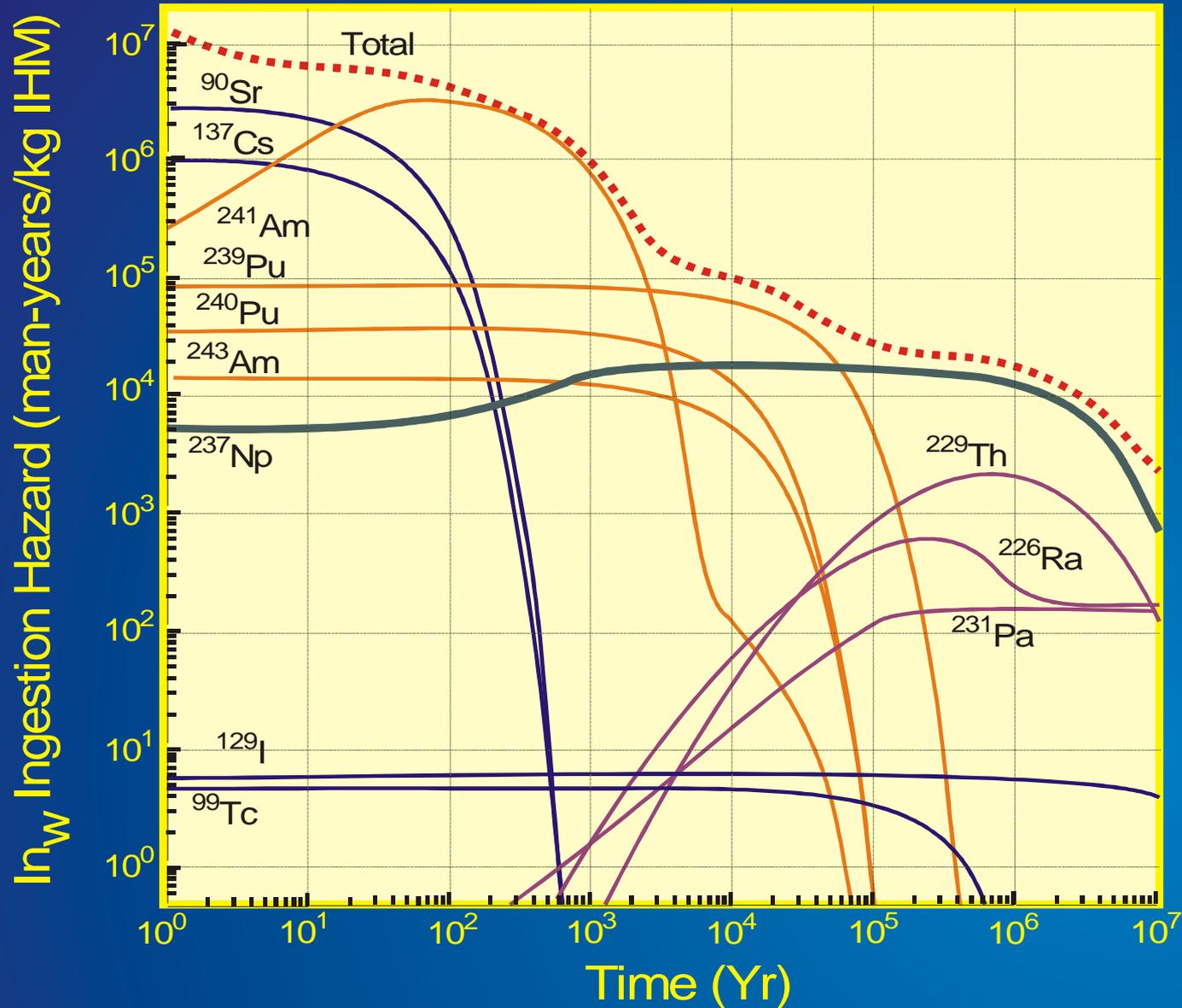
Pekka Tuominen '05
Public Domain





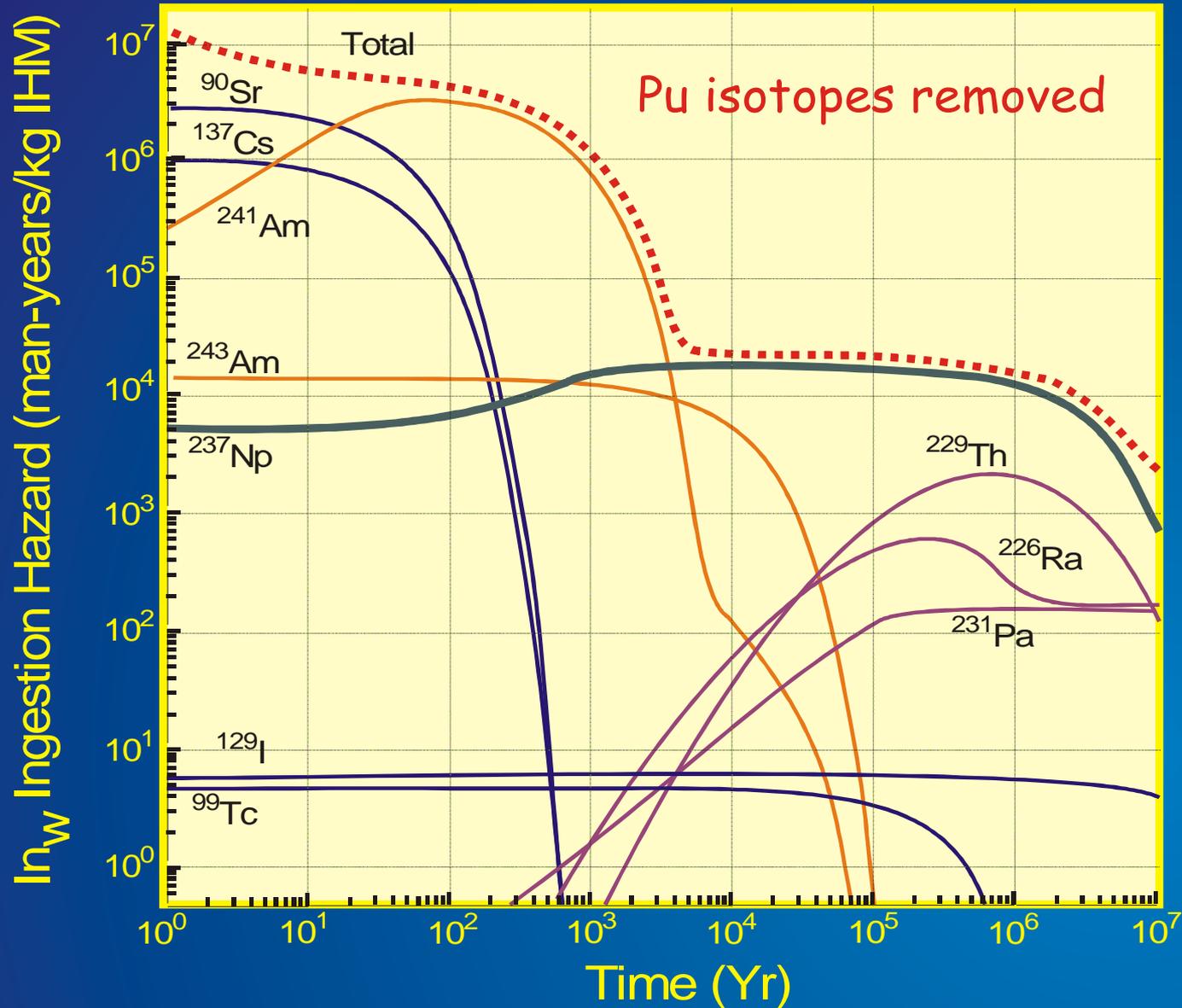
- ✓ На сегодня в мире наработано **290 тысяч тонн** ОЯТ, переработано **90 тысяч тонн**, и ежегодно из реакторов выгружается около **10 тысяч тонн** ОЯТ
- ✓ В России сегодня накоплено более **24 тысячи тонн** ОЯТ и каждый год добавляет к этой цифре ещё **650 тонн**

Radiotoxicity as Ingestion Hazard



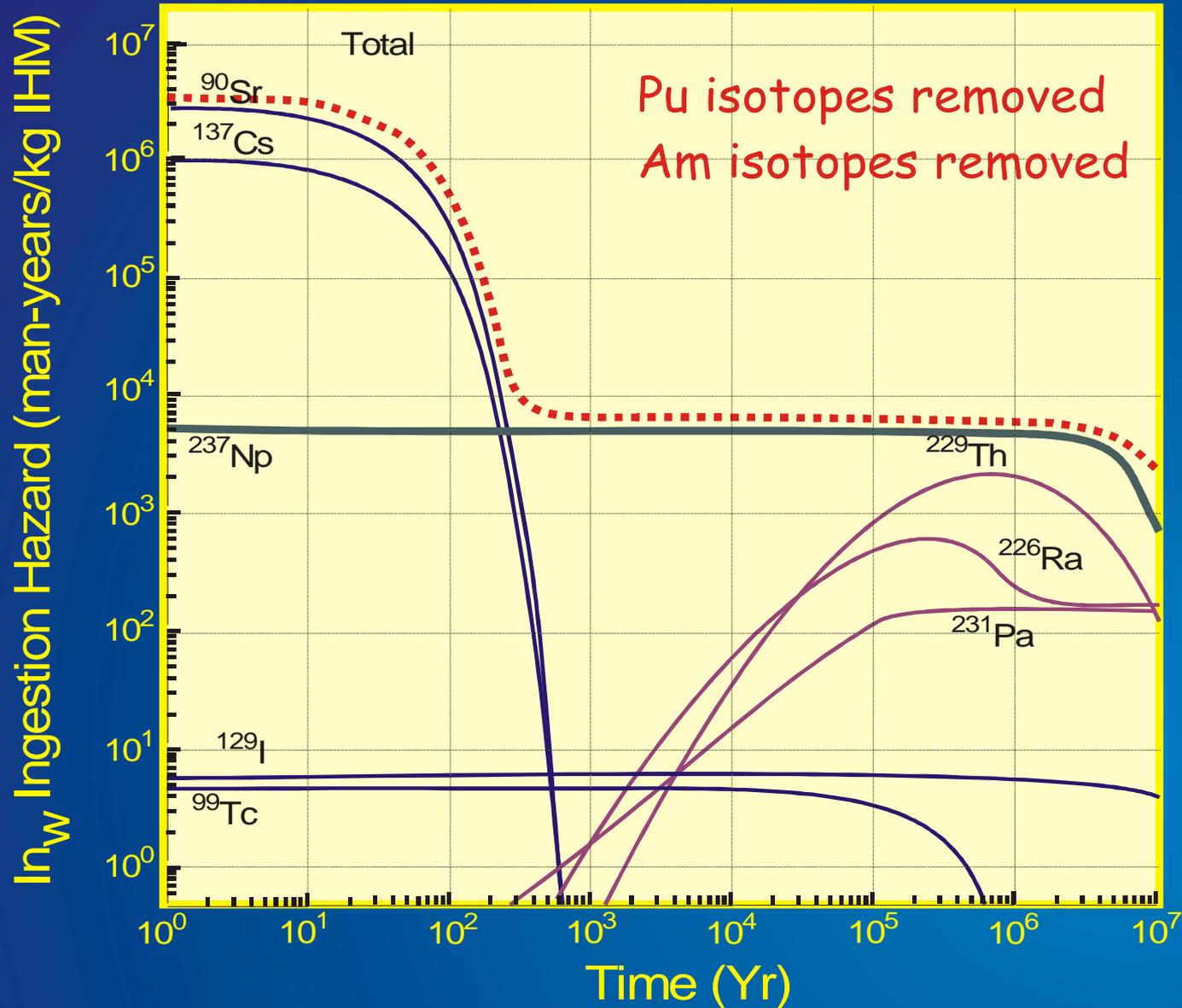
$In_w = A/ALI$ (man-years/kg spent fuel)
where A is activity in Bq and ALI is the Annual Limit for Ingestion)

Radiotoxicity as Ingestion Hazard



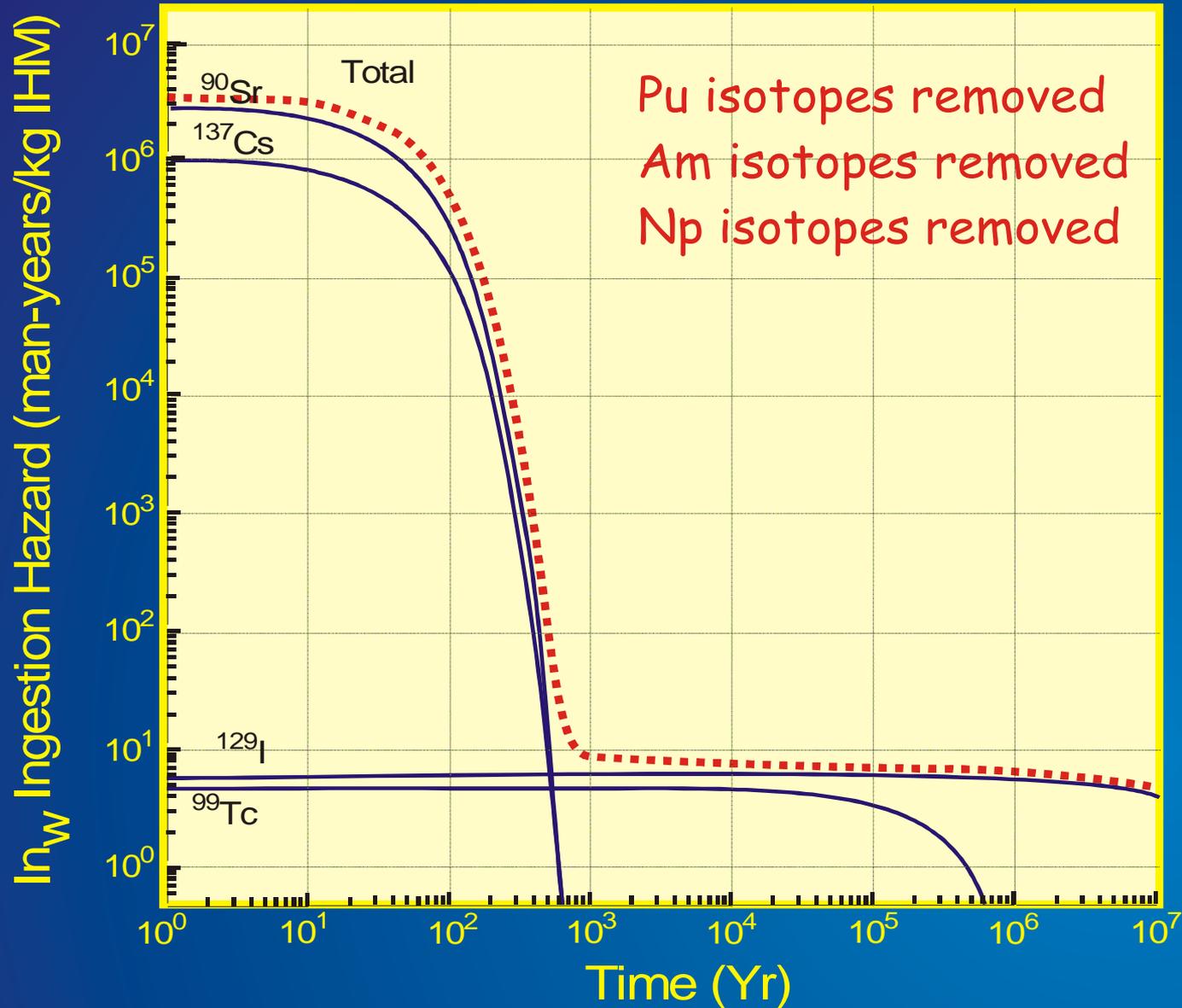
$In_w = A/ALI$ (man-years/kg spent fuel)
where A is activity in Bq and ALI is the Annual Limit for Ingestion)

Radiotoxicity as Ingestion Hazard



$In_w = A/ALI$ (man-years/kg spent fuel)
where A is activity in Bq and ALI is the Annual Limit for Ingestion)

Radiotoxicity as Ingestion Hazard



$In_w = A/ALI$ (man-years/kg spent fuel)
where A is activity in Bq and ALI is the Annual Limit for Ingestion)

Разделение близких по химическим свойствам элементов

^{152}Eu – 13.5 года

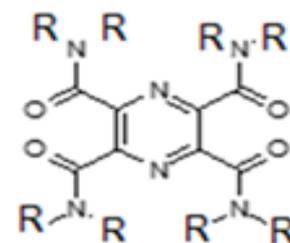
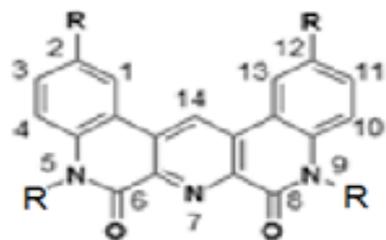
^{154}Eu – 8.6 года

^{241}Am – 432 года

^{243}Am – 7370 года

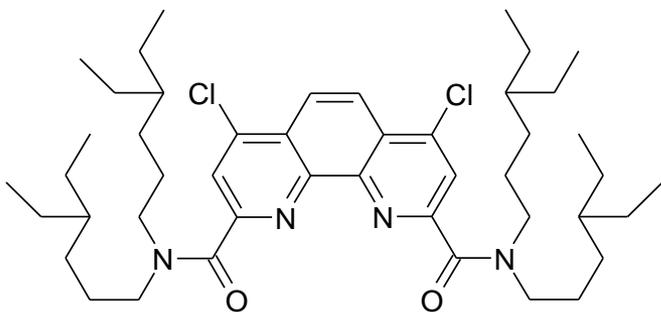
^{244}Cm – 18.1 лет

По результатам суперкомпьютерного моделирования (методы квантовой химии высокого уровня) более 200 структур лигандов и их комплексов с актинидами и лантанидами выбраны три типа новых структур, обладающих наилучшими экстракционными свойствами.

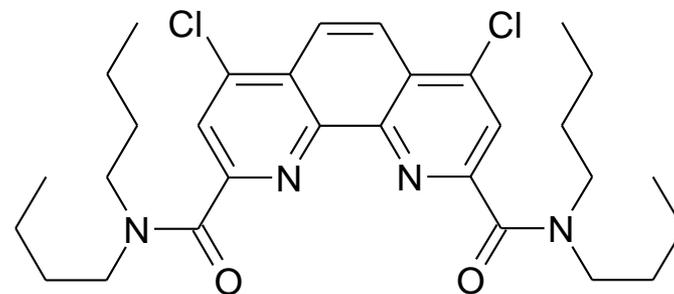


- Высокие коэффициенты селективности Am/Eu, Cm
- Высокая радиационная стойкость
- Высокая гидролитическая стойкость
- Высокая растворимость в разбавителях, используемых в

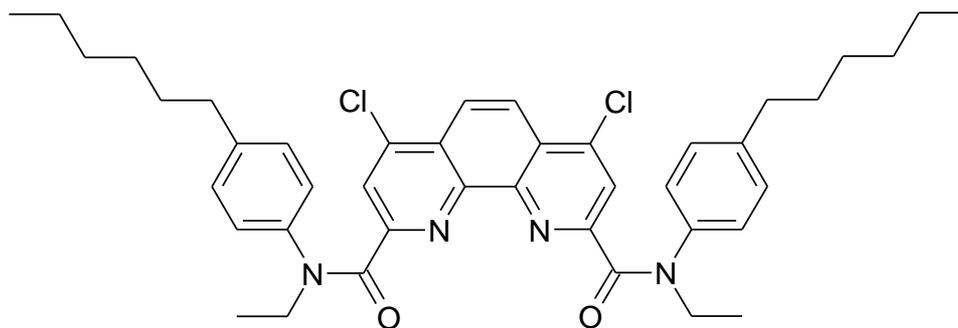
промышленности



τEthHexClPhen



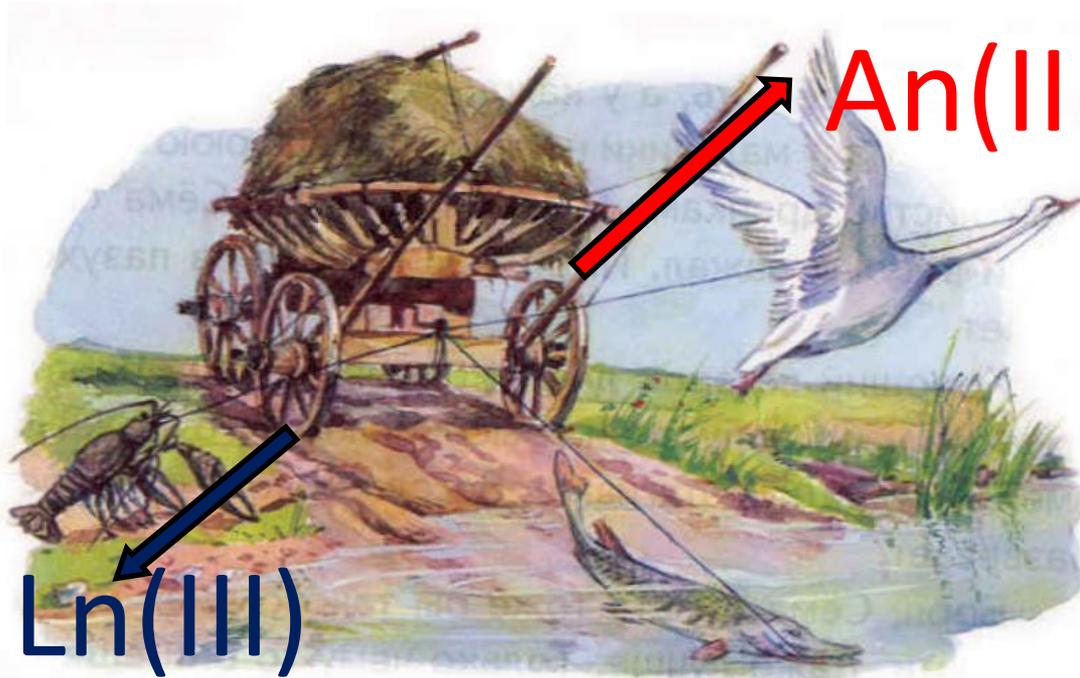
τBuClPhen



Et(pHexPh)ClPhen

«Push&pull» - системы

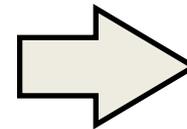
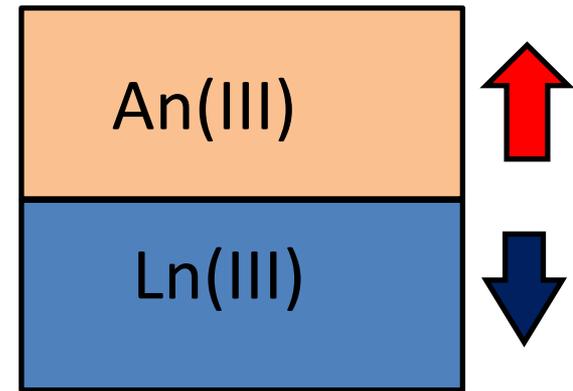
Использование маскирующих агентов



$Ln(III)$

Маскирующий агент связывает менее экстрагируемый компонент – он преимущественно остаётся в водной фазе

$An(III)$

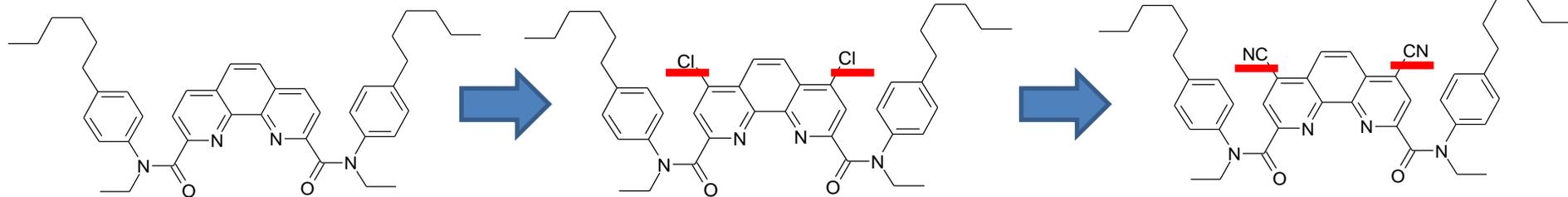


Увеличение
разделительной
эффективности
системы

Диамиды фенантралиндикарбновой кислоты: направленная модификация лигандов

Введение электронно-акцепторных заместителей (Cl)

Замена на CN-группы



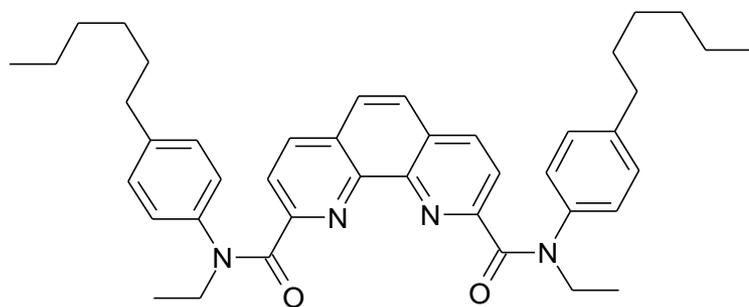
SF(Am/Cm) = 1,5

Не позволяет
проводить
разделение в
промышленности

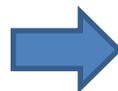
SF(Am/Cm) = 5, но
низкая радиационная
стойкость (25 кГр, гамма)

SF(Am/Cm) = 5,
Радиационная стойкость
от 500 кГр (облучение
электронами)

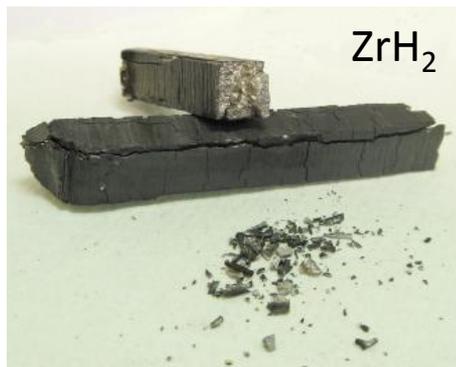
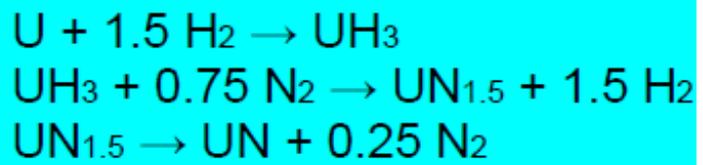
Диамиды фенантралиндикарбновой кислоты: направленная модификация лигандов



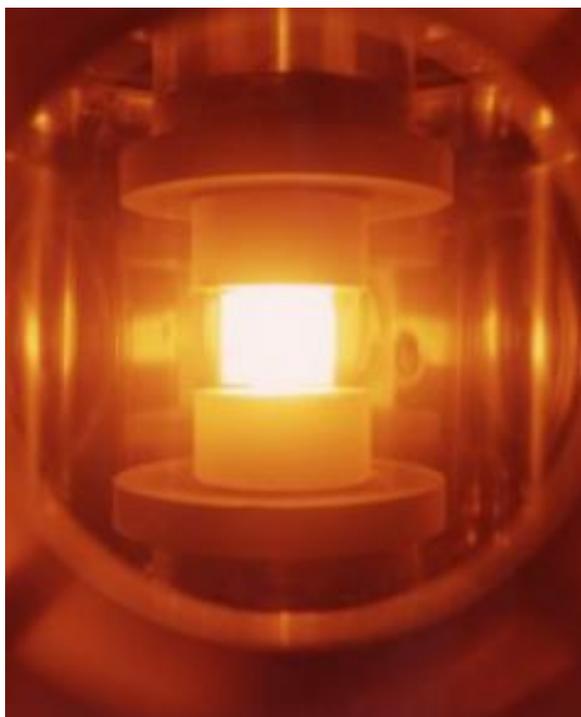
$D(\text{Am}) = 100$
 $C(\text{лиганда}) = 0,05$



$D(\text{Am}) = 6500$
 $C(\text{лиганда}) = 0,001$

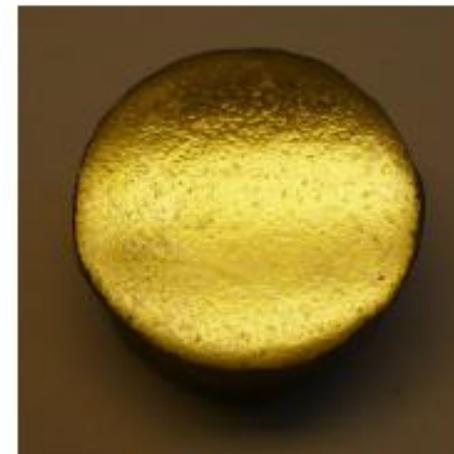


Горячее прессование



← UN

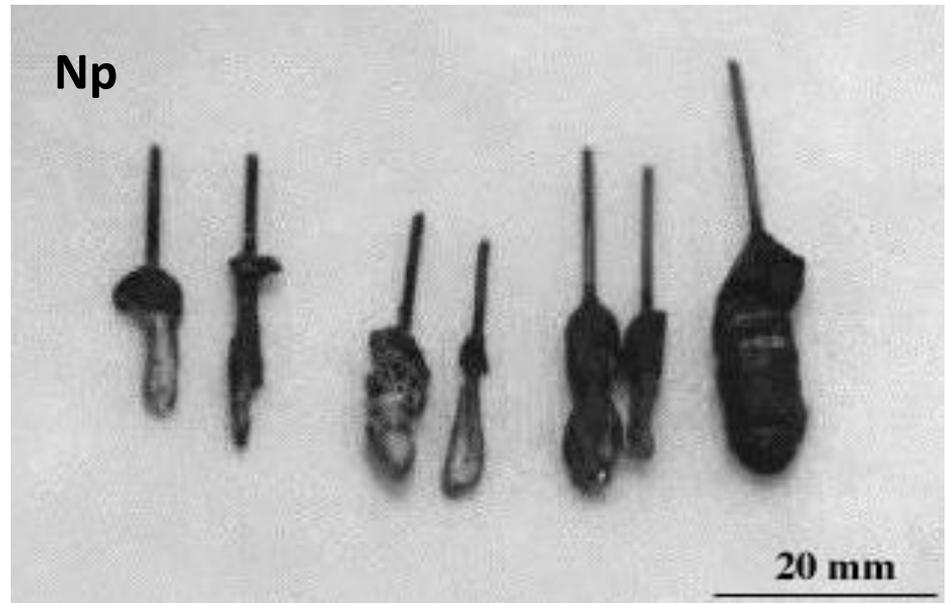
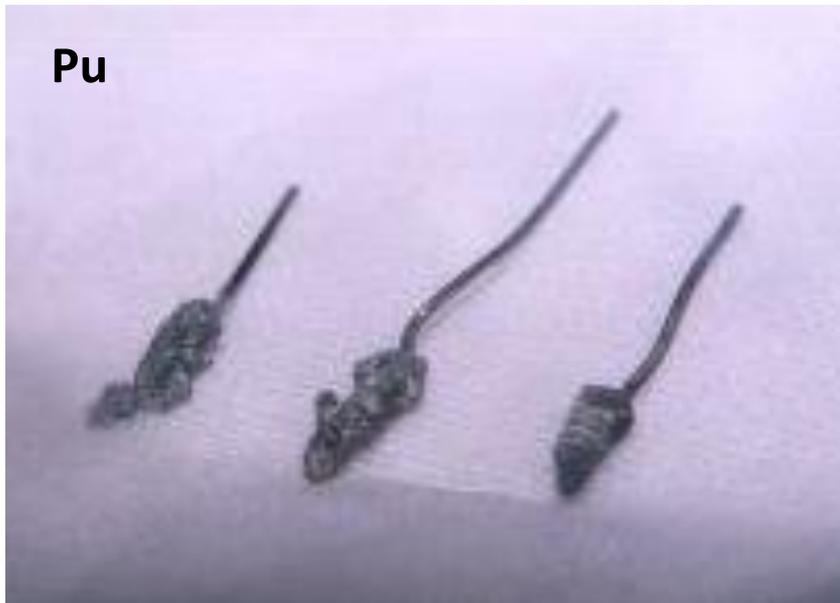
ZrN →



Переработка топлива

«Прорыв»: пирохимическая переработка отработавшего нитридного топлива

Выделение Np и Pu на катоде при электролизе NpN и PuN из расплава солей LiCl-KCl при 773 K



Охрана окружающей среды

Методы разделения в радиоэкологии

Источники радиоактивного загрязнения южного Урала



22 декабря 1948 – завод по выделению оружейного плутония из облученного урана

Производительность – переработка до 1 тонны урановых блоков в день

около 10^5 Ки

За год до пуска завода по получению оружейного плутония принято решение о строительстве комплекса «С» - закрытых емкостей для сброса ВАО из расчета **15000 м³ в год**. Реальные объемы накопления ВАО составили **200 м³ в день**.

Все ёмкости заполнились уже в 1950 г.

Строительство новых ёмкостей стоило стране ~1 млн. рублей в день. Мера сбросов сточных вод в ёмкости «С» себя не оправдал.

С 1949 по 1956 гг. в р. Теча осуществлялся сброс отходов радиохимического производства. Всего за указанный период в реку было сброшено **76 млн. м³** сточных вод общей активностью около 2,8 млн Ки (по оценкам 1956 г.).



Промышленные водоемы ПО «Маяк»

оз. Иртяш

оз. Кызылташ (В-2)

В-4

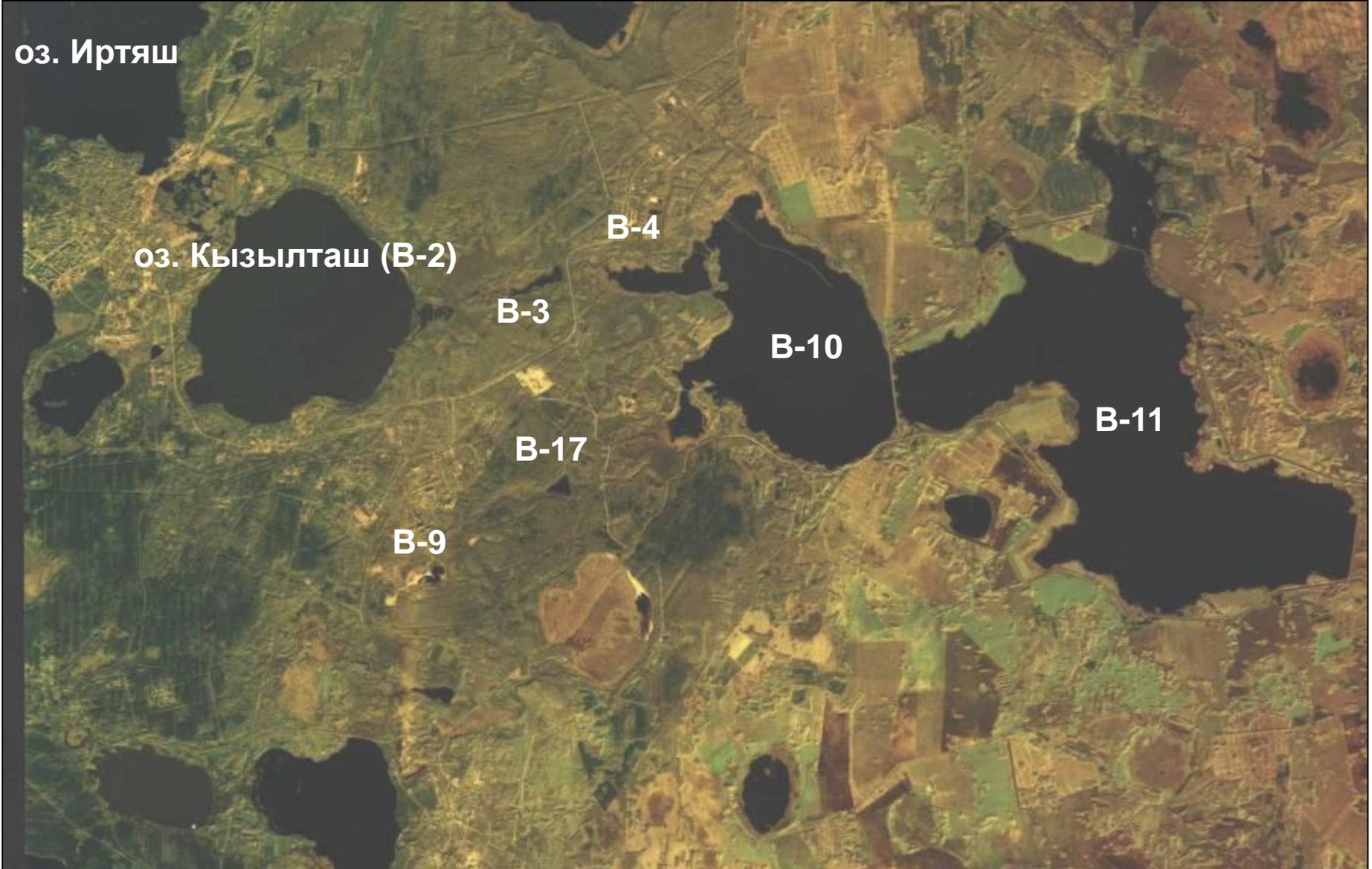
В-3

В-10

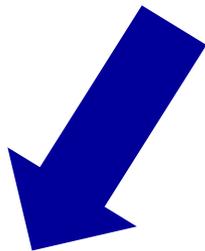
В-11

В-17

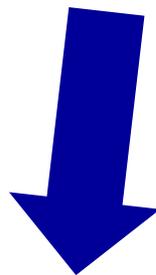
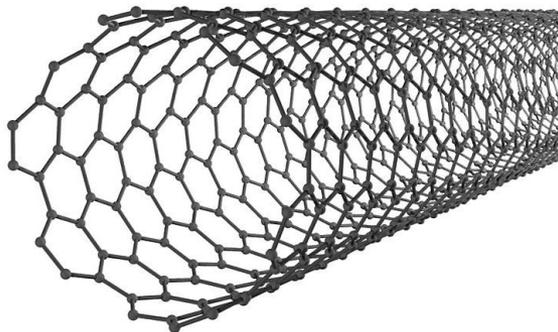
В-9



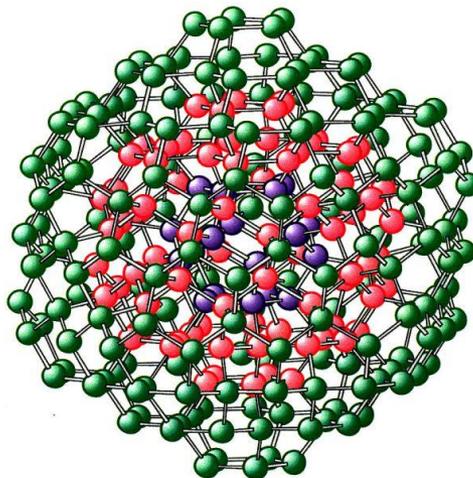
Перспективные углеродные материалы



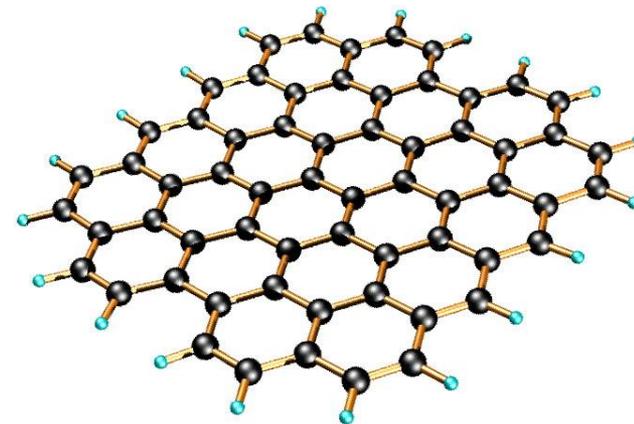
Углеродные
нанотрубки



Наноалмазы



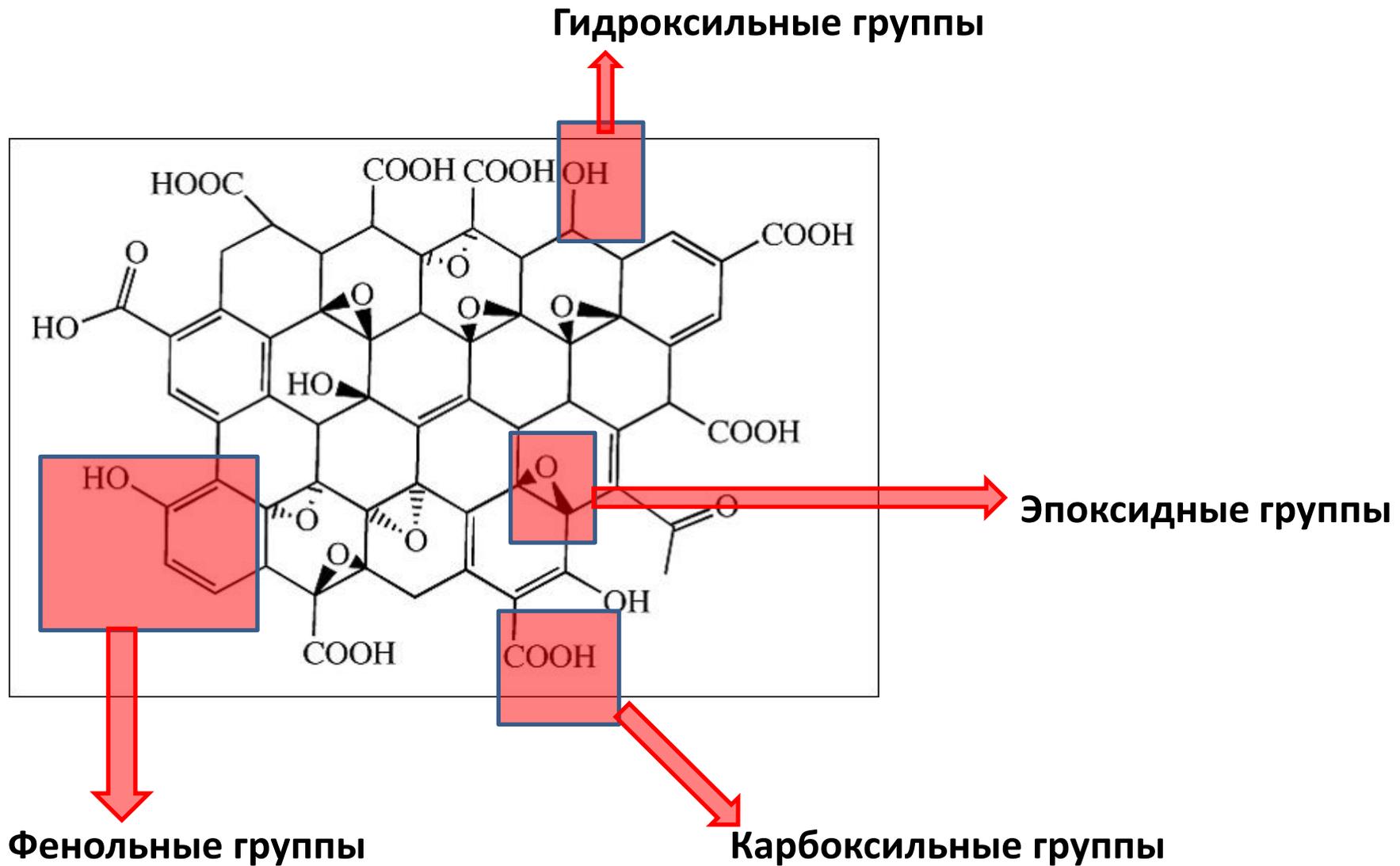
Оксид графена (ОГ)



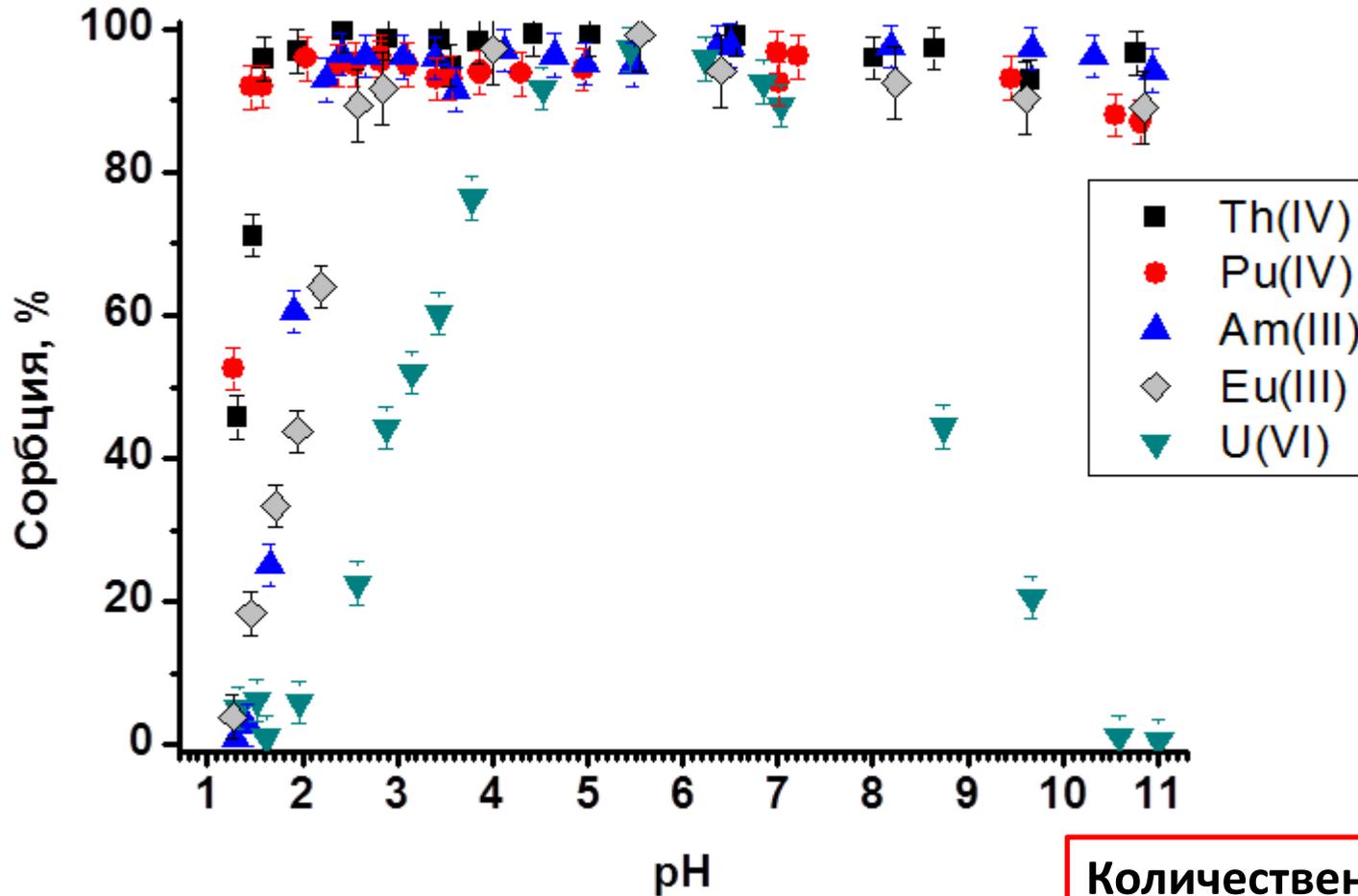
Общие достоинства углеродных наноматериалов

- Высокие значения свободной удельной поверхности
- Низкая удельный вес
- Низкая стоимость
- Биодружелюбность
- Простота с обращение после извлечения радионуклидов
- Относительная простота химических свойств

Структура оксида графена

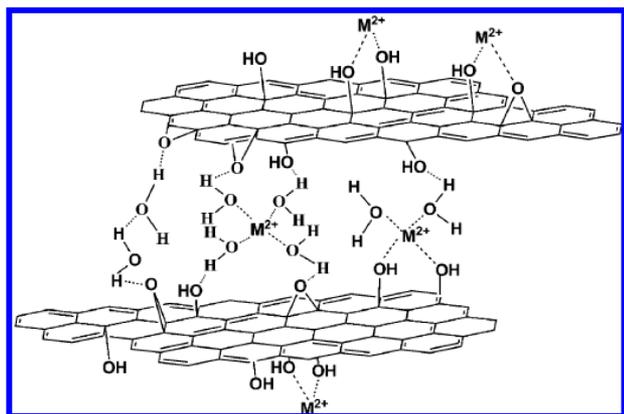
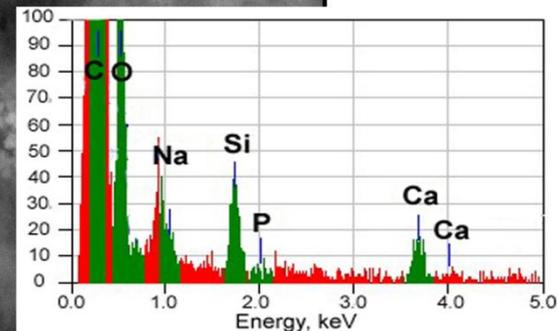
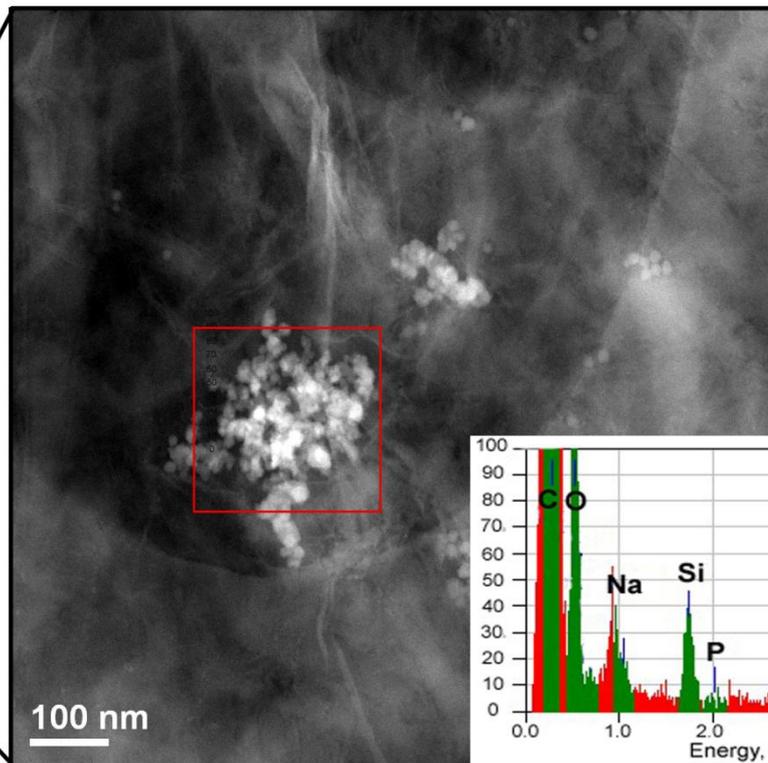
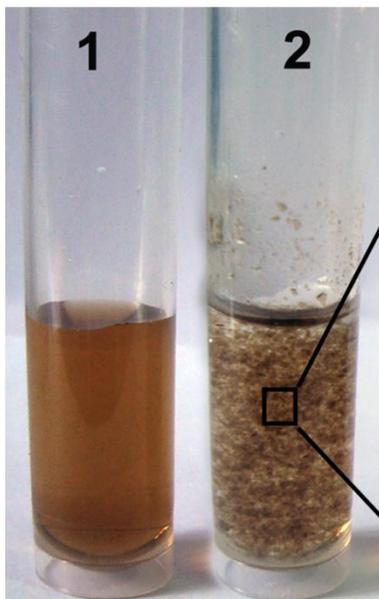


Сорбция радионуклидов в широком диапазоне значений pH



Количественная сорбция
Th(IV), Pu(IV) – pH > 1,5
Am(III), Eu(III) – pH > 2,3

Коагуляция оксида графена



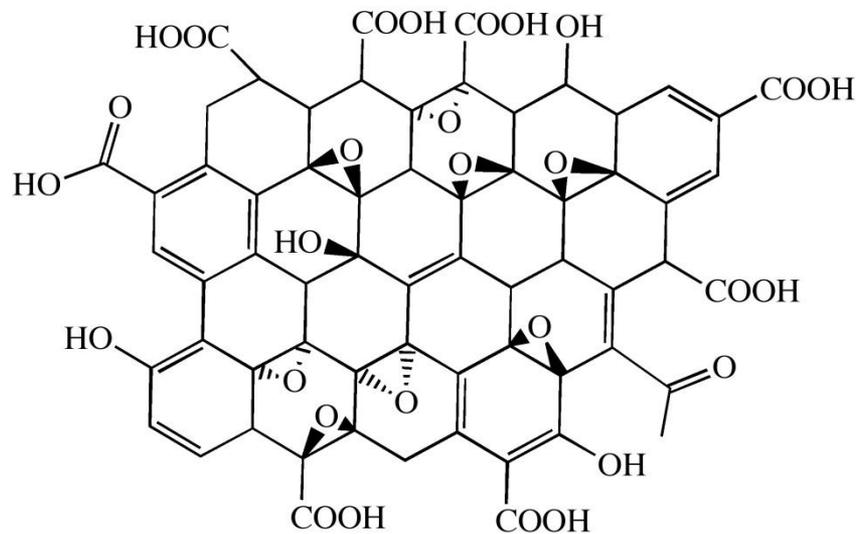
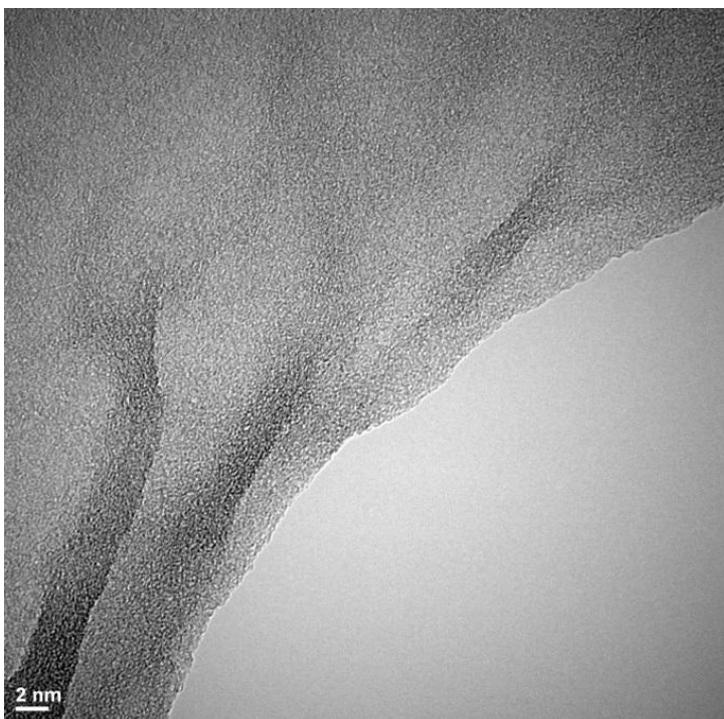
| | pH = 3 | pH = 7 |
|------------------|----------------------|----------------------|
| Na ⁺ | - | 0,4 M |
| Ca ²⁺ | 0,007 M | 0,001M |
| Eu ³⁺ | 5·10 ⁻⁵ M | 5·10 ⁻⁵ M |

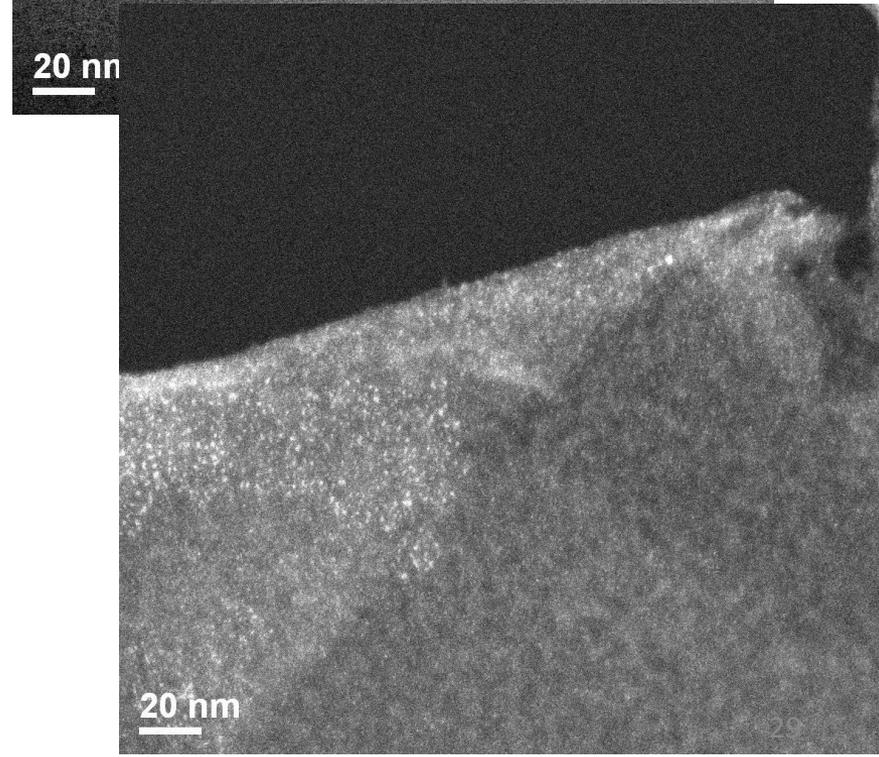
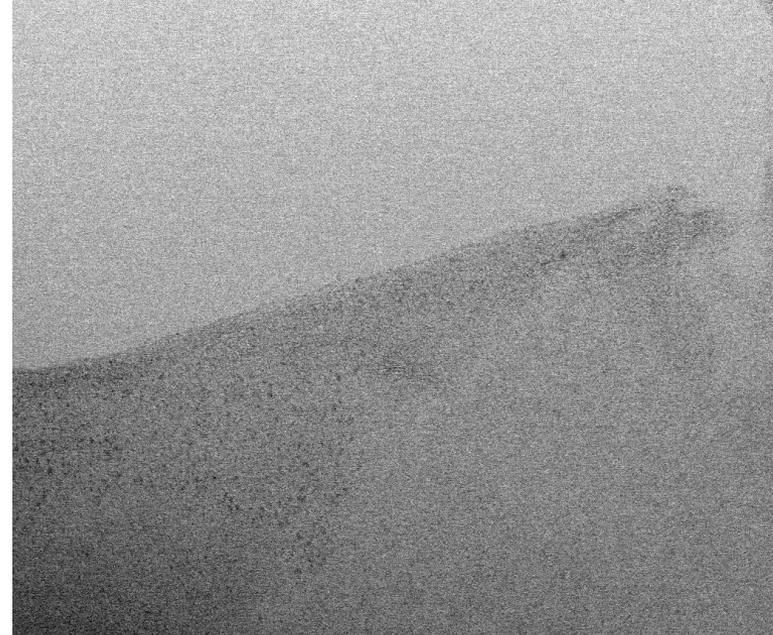
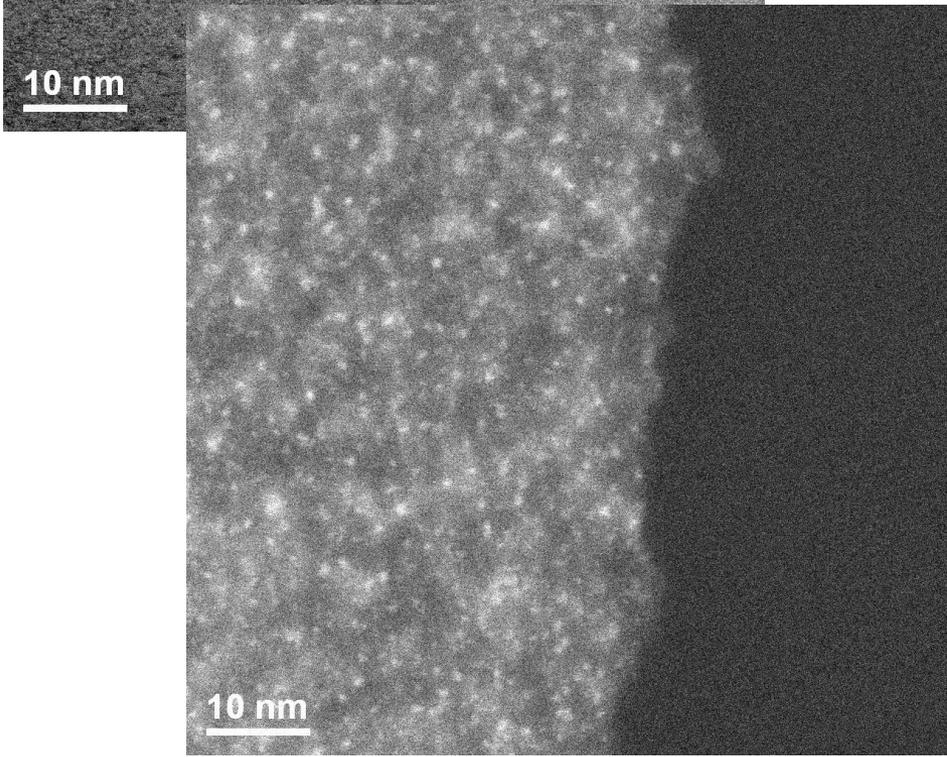
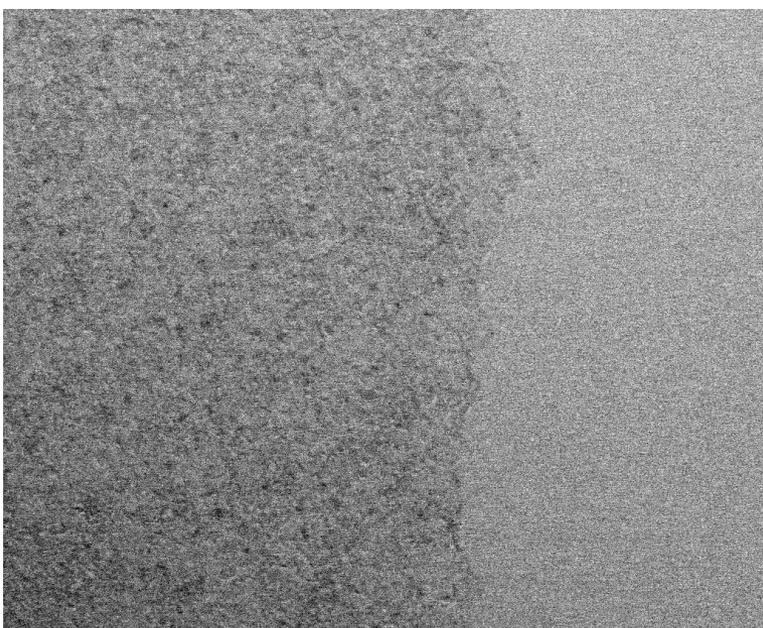
Механизм

Оксид графена + Eu(III) 

Распределение
Eu(III) на
поверхности ГО???

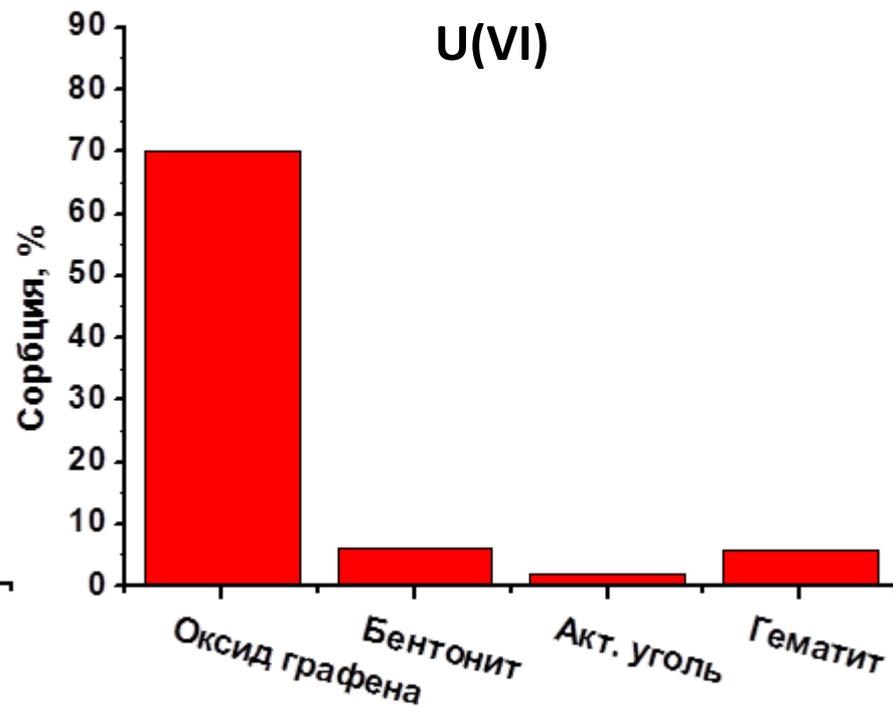
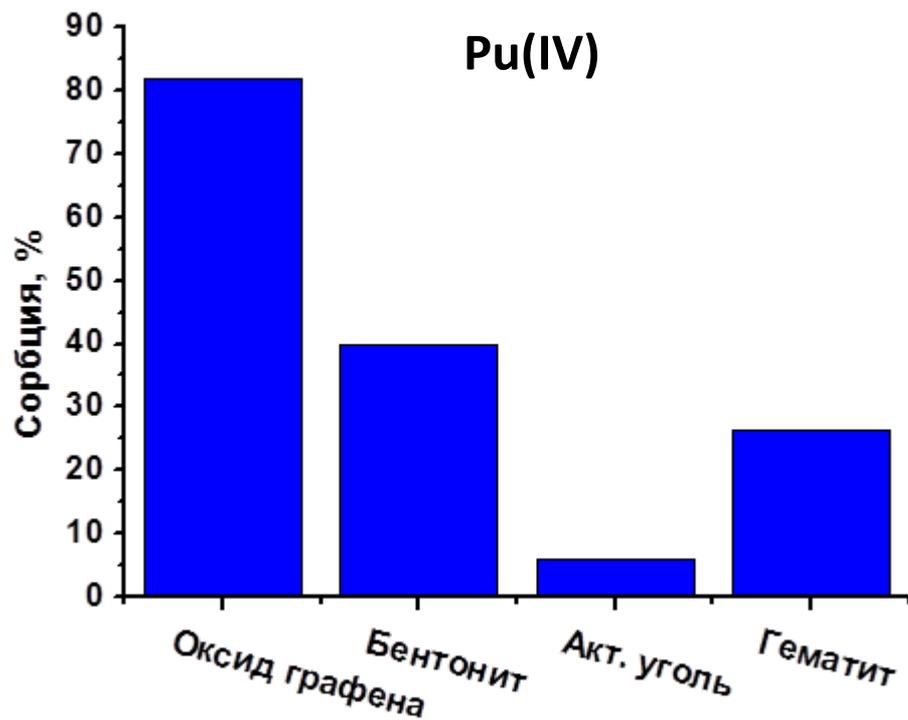
Есть ли
предпочтительная
сорбция на краях???



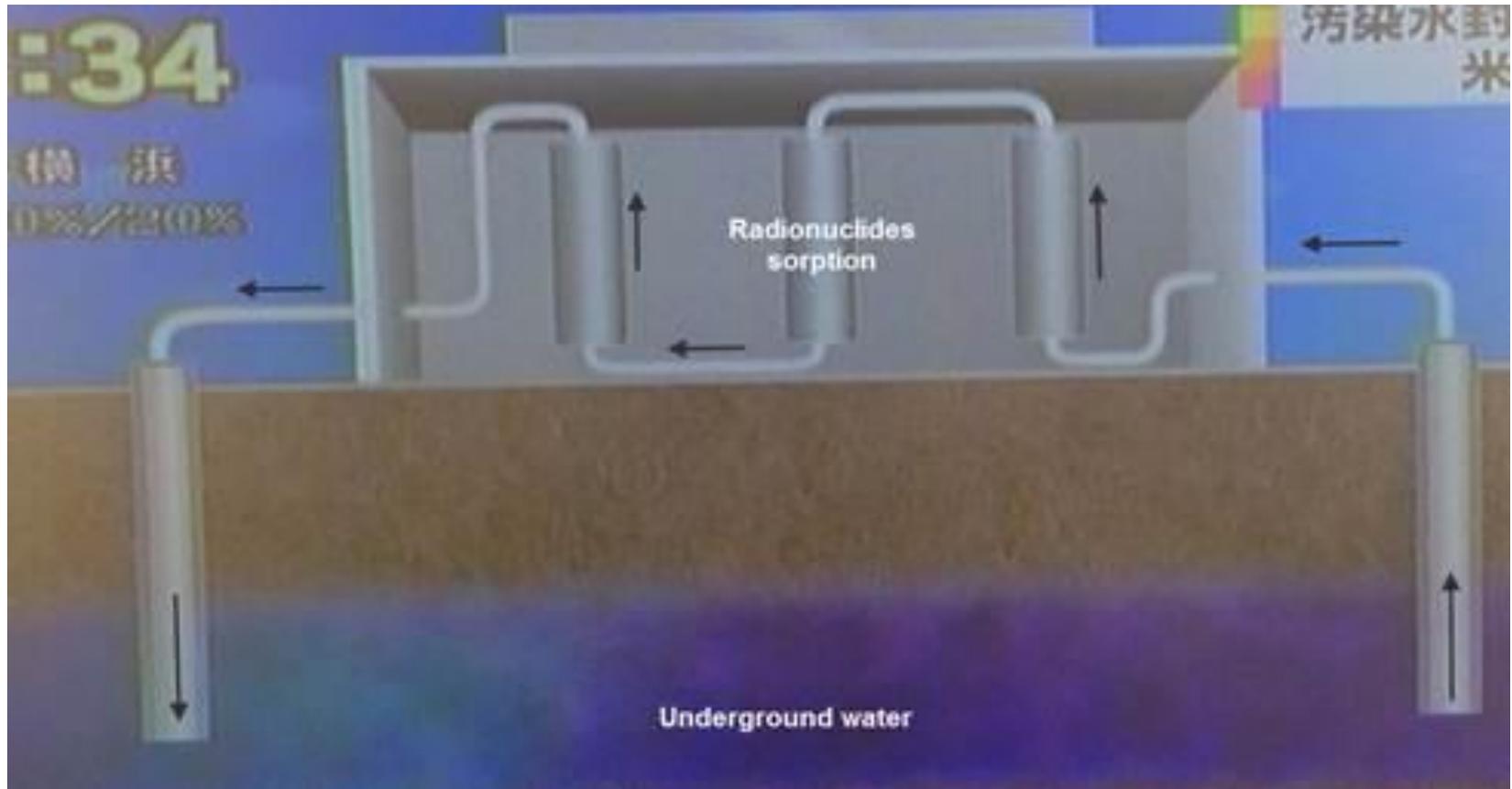


Сорбция Pu(IV) и U(VI) из раствора, симулирующего подземные воды ареола оз. Карачай (ПО «Маяк»)

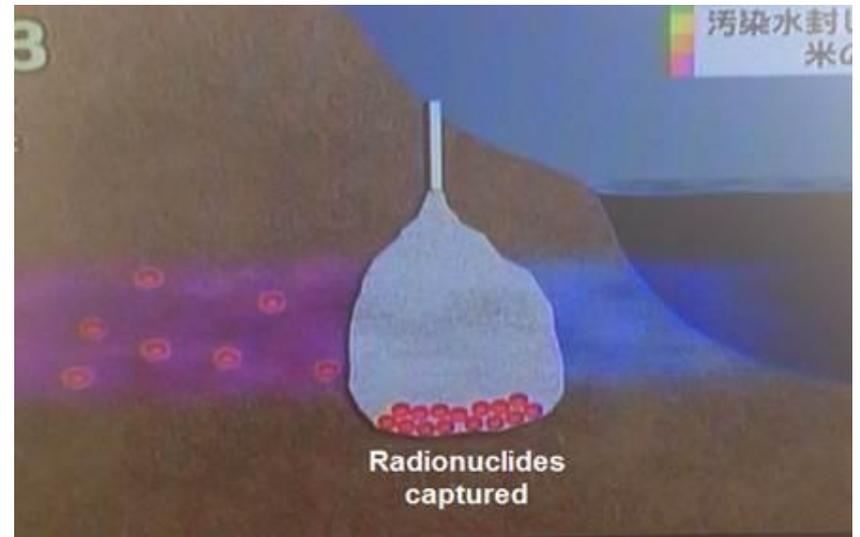
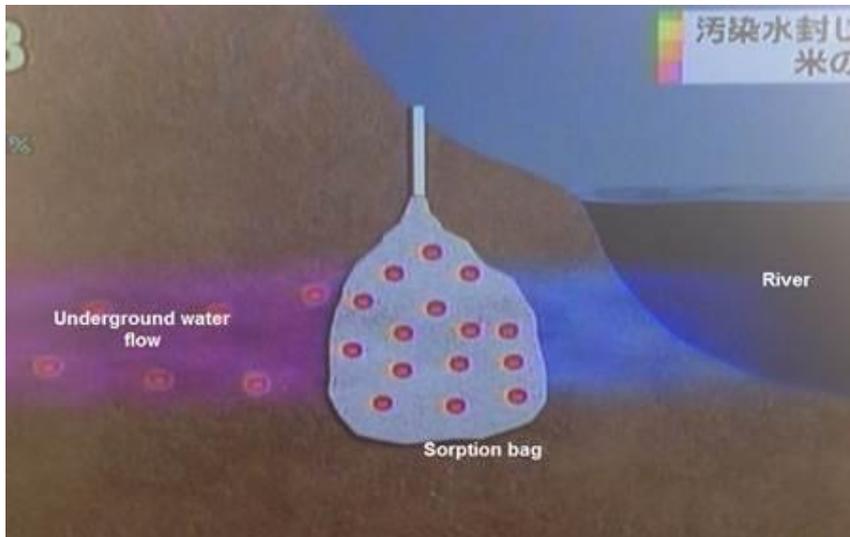
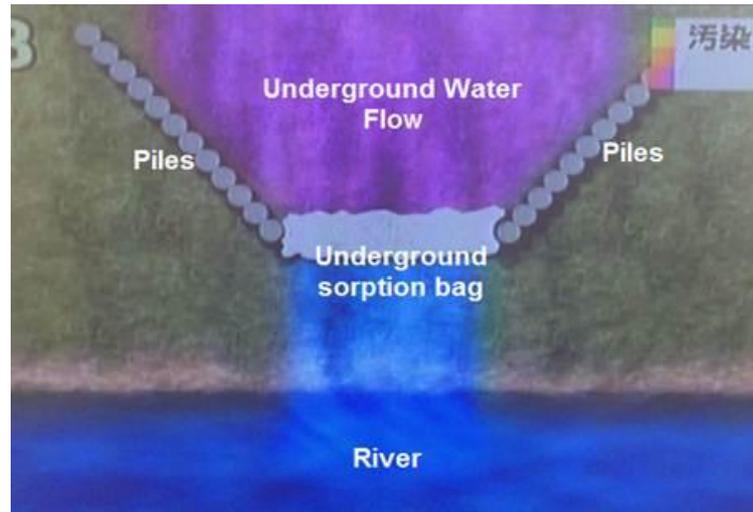
$C(\text{тв. фазы}) < 0,5 \text{ г/л}$



TEPCO pump and treat approach



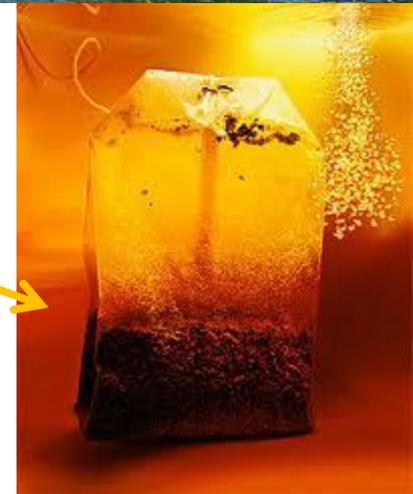
TEPCO PRB approach



Seawater purification



GO



Clean-up of Roads and Pavement

◆ high pressure water



road cleaner

◆ surface stripping



◆ blasting



Iron shot
blasting



Ice blasting





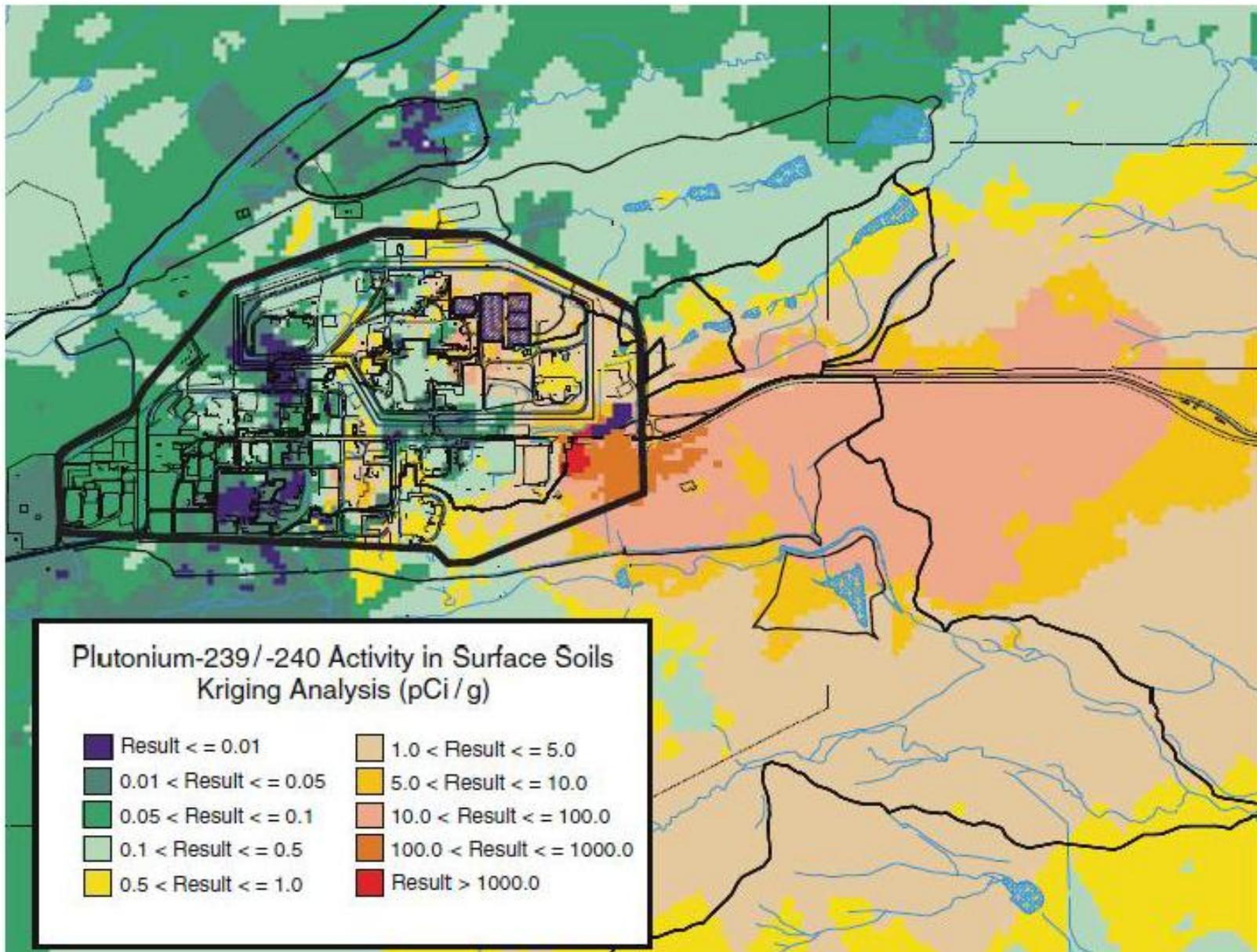


Rocky Flats Environmental Technology Site (RFETS)

1995



From: David Clark

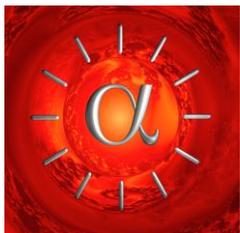




В 1995 US DOE оценила реабилитацию Rocky Flats в сумму \$37 млрд в течение 70 лет. В 1996, DOE и Kaiser-Hill начали работы по реабилитации, которые были завершены к концу 2006 года, потратив \$7 млрд.

Ядерная медицина

ВЫБОР МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ: ЯДЕРНЫЕ РЕАКЦИИ, СЕЧЕНИЯ, ВЫХОДЫ, ПОБОЧНЫЕ РЕАКЦИИ



УНИКАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ: УСКОРИТЕЛИ, РЕАКТОРЫ, МИШЕНИ, ИЗОТОПНЫЕ ГЕНЕРАТОРЫ



ВЕКТОРЫ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ: ПЕПТИДЫ, МОНОКЛОНАЛЬНЫЕ АНТИТЕЛА, БЛОЧНЫЕ НАНОТРАНСПОРТЕРЫ, НАНОЧАСТИЦЫ, ...

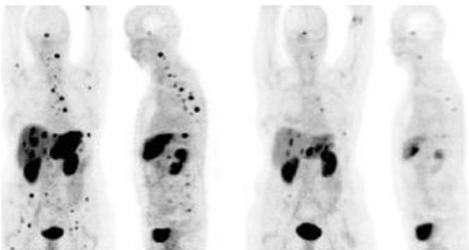


КОГНИТИВНЫЕ НАРУШЕНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ: СЕНСОРЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ НЕЙРОМЕДИАТОРОВ, ПЕРСОНИФИЦИРОВАННАЯ МЕДИЦИНА

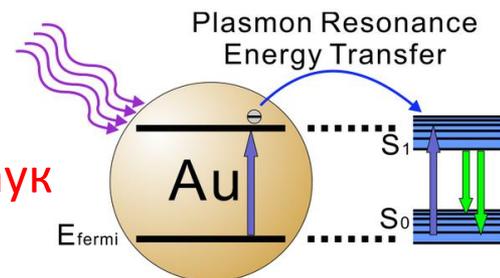
ПОЛУЧЕНИЕ РАДИОФАРМАПРАПАРАТОВ для ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЫ: ПОЛУЧЕНИЕ И ВЫДЕЛЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ, СИНТЕЗ И КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РФП



ДИАГНОСТИКА, ЛЕЧЕНИЕ И ТЕРАНОСТИКА: ОНКОЛОГИЯ, СЕРДЕЧНО-СОСУДИСТЫЕ ЗАБОЛЕВАНИЯ, БОЛЕЗНЬ АЛЬЦГЕЙМЕРА, БОЛЕЗНЬ ПАРКИНСОНА



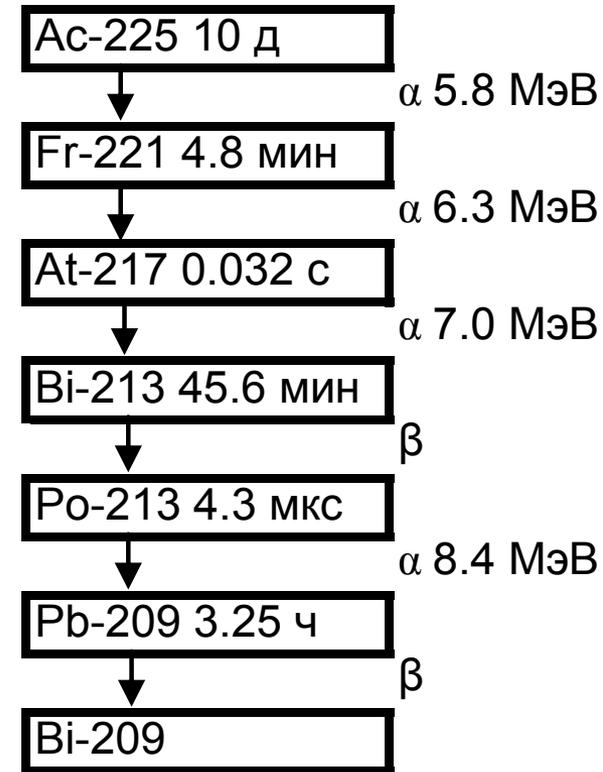
Ядерная медицина - конвергенция наук



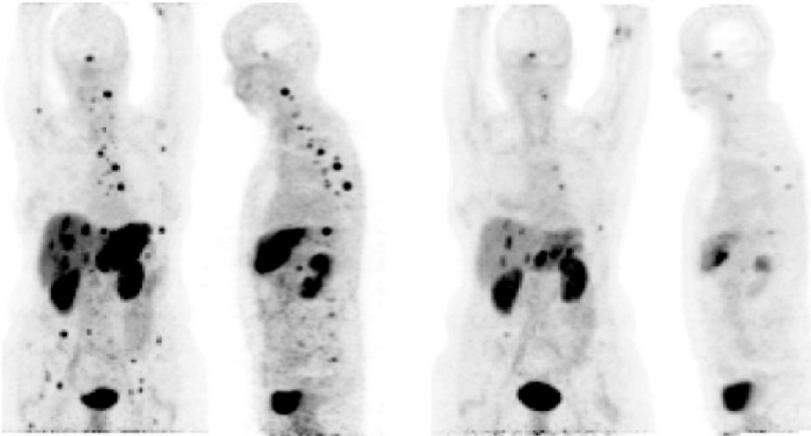
Пример 1:

Свойства ^{225}Ac и ^{223}Ra

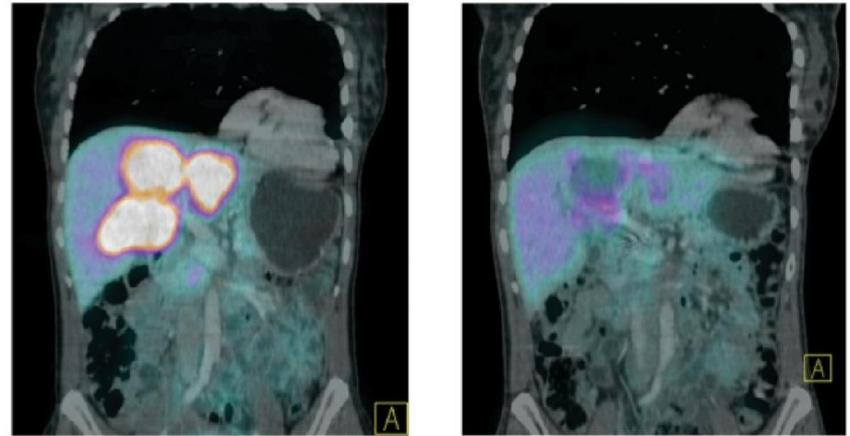
- Большая ЛПЭ α -частиц (до 100 кэВ/мкм) и малый пробег по сравнению с β -частицами
- ^{225}Ac и ^{223}Ra испускают 4 α -частицы в цепочке распада
- Периоды полураспада ^{225}Ac и ^{223}Ra (10.0 д. и 11.4 д)
- Возможность создания генераторных систем на основе ^{225}Ac и ^{223}Ra : $^{225}\text{Ac} \rightarrow ^{213}\text{Bi}$ ($T_{1/2}=46$ мин) и $^{223}\text{Ra} \rightarrow ^{211}\text{Pb}$ ($T_{1/2}=36$ мин)



Remarkable responses to Bi-213-DOTATOC observed in tumors resistant to previous therapy with Y-90/Lu-177-DOTATOC



Case I: Shrinkage of liver lesions and bone metastases after i.a. therapy with 11 GBq Bi-213-DOTATOC

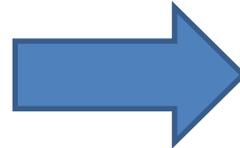


Case II: Response of multiple liver lesions after i.a. therapy with 14 GBq Bi-213-DOTATOC

Мировое производство Ас-225, ГБк (мКи)

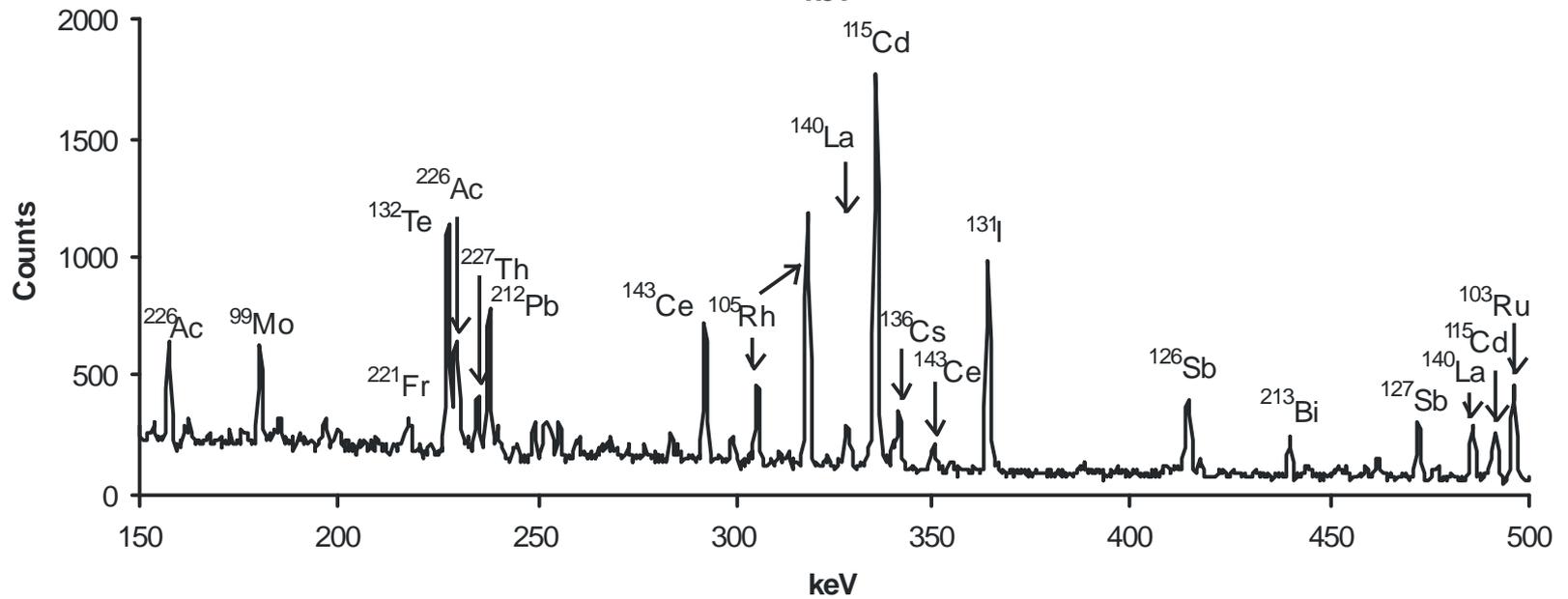
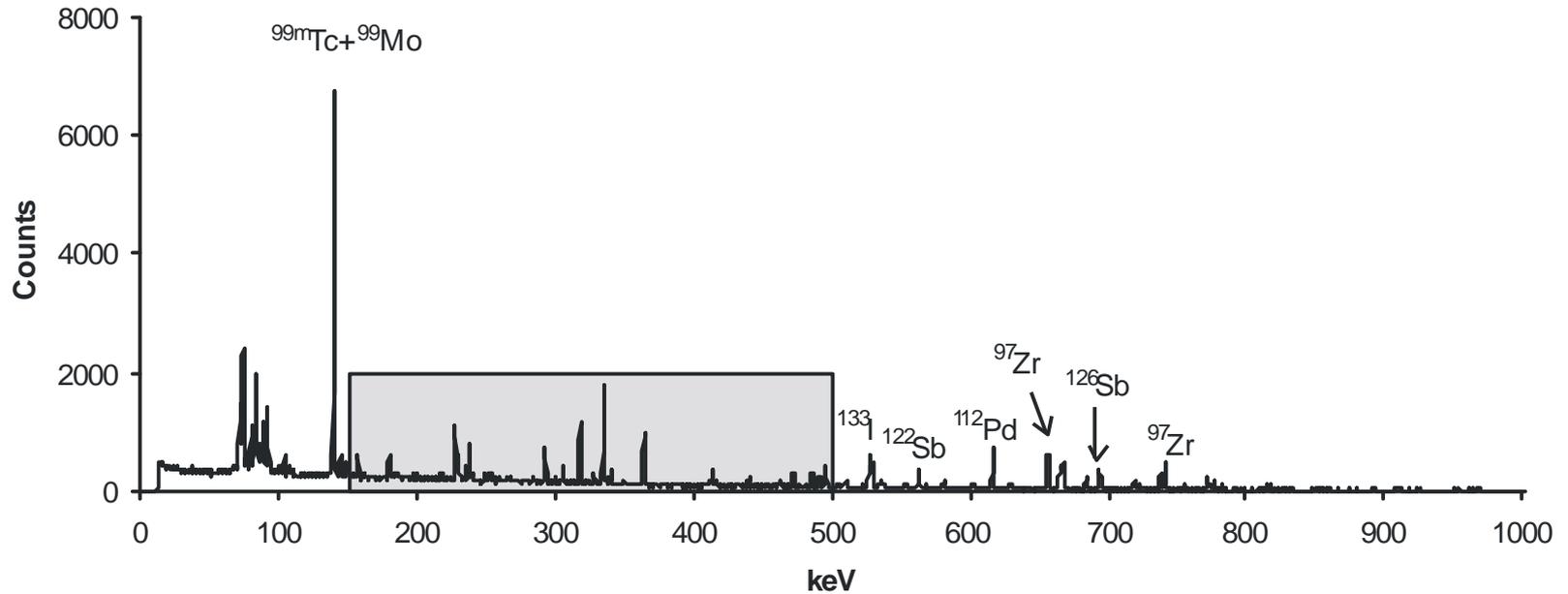
| | JRC ITU (ЕС) | ORNL (US) | ФЭИ (Россия) |
|-----------------------------------|--------------|------------|--------------|
| Запас | 1,7 (45,6) | 5,55 (150) | 5,55 (150) |
| Макс. кол-во производимого Ас-225 | 13 (350) | 22,2 (600) | 26,6 (720) |
| Единичная поставка | 1,3 (35) | 2,2 (60) | 1,85 (50) |

ИТОГО:
около 63 ГБк (1,7 Ки) ^{225}Ac



100-200 пациентов

Gamma-spectrum of irradiated thorium target (5 days after EOB)



Radionuclides identified in the target upon irradiation by 145 MeV protons

(more than 80 radionuclides)

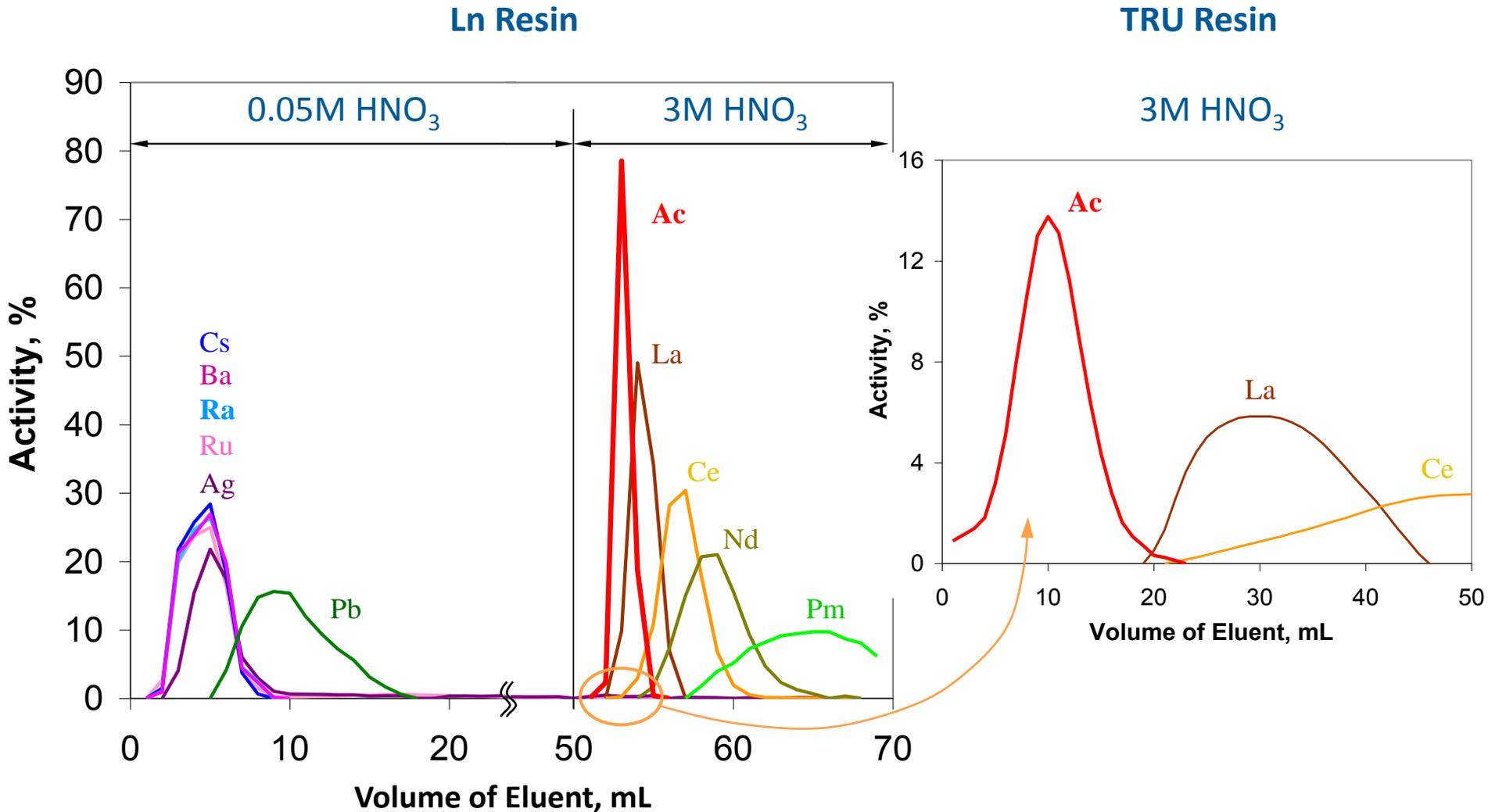
Spallation reactions:

- ^{227}Ac (22 years)
- ^{226}Ac (29 h.)
- ^{230}Pa (17,4 d.)
- ^{229}Pa (1,4 d.)
- ^{232}Pa (1,3 d.)
- ^{227}Th (18,7 d.)
- ^{223}Ra (11,4 d.)
- ^{224}Ra (3,7 d.)
- ^{222}Rn (3,8 d.)
- ^{230}U (20,8 d.)

Fission admixtures (quasi-symmetric fission):

^{111}Ag , ^{103}Ru , ^{106}Ru , ^{131}I , ^{126}Sb , $^{126\text{m}}\text{Sb}$, ^{127}Sb , ^{125}Sn , ^{124}Sb , ^{123}Sn , ^{133}Xe ,
 $^{115\text{m}}\text{Cd}$, $^{129\text{m}}\text{Te}$, ^{136}Cs , ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{91}Y , ^{90}Y , ^{140}Ba , ^{99}Mo ,
 ^{141}Ce , ^{143}Pm , ^{147}Nd , ...

Actinium Isolation by Extraction Chromatography



^{223}Ra – перспективный радионуклид для радиотерапевтического использования

- Естественный остеотроп, изоморфен Ca, накапливается в костной ткани с коэффициентом накопления 10,3 (для ^{89}Sr и ^{153}Sm = 1,6 и 4,4).
- Отсутствие дозолимитирующей токсичности до 200 кБк/кг;
- В отличие от других остеотропных радионуклидов, экскреция ^{223}Ra происходит через гастроинтестинальный тракт, и лишь 10% - почками.
- Инъекции приводят к уменьшению болевого синдрома (70-75%) со снижением уровня PSA у всех больных.
- Независимый Комитет мониторинга данных прервал исследование по лечению больных раком простаты и костными метастазами ^{223}Ra за счет очевидности преимуществ по сравнению с другими методами.

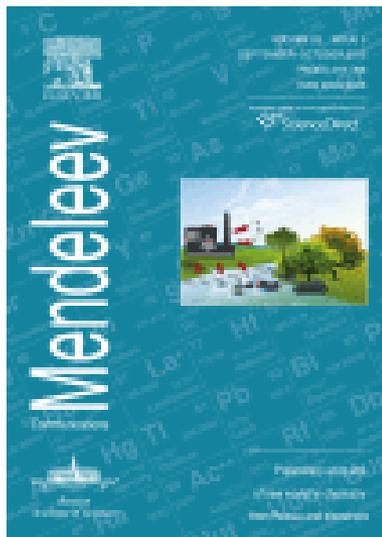
Препарат Alpharadine® (Xofigo) :

$^{223}\text{RaCl}_2$ в изотоническом растворе NaCl/NaCit для внутривенного введения (Algeta ASA, Норвегия)

<http://www.medplus24.ru/magazine/mens-health/628.html>



Спасибо за внимание



Boris F. Myasoedov, Stepan N. Kalmykov
Nuclear power industry and the environment
Mendeleev Communications, Vol. 25, Iss.5, P. 319-328

Успехи химии. Выпуск 9, 2016 г.



Радиохимия сегодня
С. Н. Калмыков

Поведение плутония в окружающей среде
А. Ю. Романчук, С. Н. Калмыков, А. Керстинг, М. Заварин

Радионуклиды, испускающие частицы с коротким пробегом, и модульные нанотранспортеры для их доставки в раковые клетки-мишени
А. С. Соболев, Р. А. Алиев, С. Н. Калмыков