

УДК 546.799.4  
© 2008

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ РАСТВОРЕНИЯ АЭРОЗОЛЕЙ ДИОКСИДА ПЛУТОНИЯ (АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

*В.Ф. Хохряков, В.В. Хохряков*

*Россия, г. Озерск, Южно-Уральский Институт биофизики*

Проанализированы литературные источники о влиянии размеров и способа образования аэрозолей диоксида плутония на растворимость в имитантах легочной жидкости. Предлагается элементарная модель, объясняющая наблюдаемую вариабельность скорости растворения с помощью коэффициентов формфактора, учитывающих размеры и форму частиц, размеры кристаллитов, пористость строения и температурную зависимость прокалики исходных солей при получении диоксида.

Скорость растворения диоксида плутония чрезвычайно сильно зависит от способа получения, так что ее величина при небольшом изменении условий получения диоксида может претерпевать колебания в пределах, превосходящих целый порядок. Сделан вывод, что под термином “аэрозоль диоксида плутония” следует понимать диспергированное в воздушной среде вещество с растворимостью, колеблющейся в пределах нескольких порядков, и само название “диоксид” без описания способа получения недостаточно для однозначной дозиметрической характеристики физико-химических свойств вещества.

### *Кинетическое уравнение для описания процесса растворения аэрозольных частиц*

Одним из механизмов выведения радиоактивных веществ из дыхательного тракта при поступлении их с аэрозолями является растворение или измельчение аэрозольных частиц в жидкостях дыхательного тракта до размеров, которые делают возможным резорбцию материала в кровь. Аэрозольные частицы окислов актинидов, размером более 1 нм, откладываясь в альвеолах, из-за их малой подвижности выпадают в осадок прежде, чем успевают переместиться в кровь из места начального отложения [1]. Частицы нанометровых размеров диоксида плутония, которые вследствие полидисперсной природы аэрозоля всегда составляют некоторую долю вдыхаемой пыли, способны быстро проникать через аэрогематический барьер в кровь [2]. Остальные частицы, независимо от того задержались ли на поверхности альвеолярного эпителия в результате взаимодействия

с лигандами сурфоактантной пленки или захвачены макрофагами, подвергаются медленному растворению с различной скоростью.

Считается, что скорость растворения аэрозольной частицы с массой  $m$  является кинетической реакцией первого порядка:

$$dm/dt = -Ks \cdot S, \quad (1)$$

где  $S$  – площадь поверхности аэрозольной частицы,  $cm^2$ ;

$Ks$  – константа скорости растворения, зависящая от свойств поверхности частицы и жидкости легкого,  $г/(сут \cdot cm^2)$ ; [3, 4].

В публикациях по растворимости аэрозольных частиц в жидкостях организма кинетическое уравнение растворимости используется иногда в обобщенной форме, предложенной Mercer'ом [3]:

$$dm/dt = -\alpha_s Ks [m/\alpha_s \rho]^{2/3}, \quad (2)$$

$$\text{где } \alpha_s = S/D^2 \text{ и } \alpha_v = m/\rho D^3 \quad (3)$$

так называемые формфакторы, т.е. поправки, учитывающие форму  $\alpha_s$  и особенности внутренней (объемной) структуры  $\alpha_v$ . В этой формуле подразумевается, что  $D$  имеет размерность длины, однако Мерсер'ом не дается толкование, как связана эта величина с конкретным размером и геометрией строения частицы.

Попытки определить величину  $Ks$  для плутония предпринимались в нескольких исследованиях по биокинетике обмена аэрозолей диоксида у людей. В работе [5] использована модель, учитывающая влияние процесса фрагментации (т.е. образования ядер отдачи, возникающих при альфа распаде) на легочный клиренс, и, в результате фитирования модельных оценок к данным наблюдений за экскрецией у шести рабочих, подвергавшихся ингаляции аэрозоля  $^{238}\text{PuO}_2$  с AMAD=0,45 мкм принято значение  $Ks = 2,5 \cdot 10^{-10}$  г/(сут·см<sup>2</sup>). Анализ экскреции  $^{238}\text{Pu}$  у людей, ранее подвергавшихся воздействию аэрозолей диоксида в виде керамики, содержащей этот изотоп [6] показал, что наилучший способ фитирования наблюдаемых данных к биокинетической модели предполагает использование скорости растворения  $2,5 \cdot 10^{-7}$  г/(сут·см<sup>2</sup>) для частиц диаметром 0,35 мкм,  $2,5 \cdot 10^{-10}$  г/(сут·см<sup>2</sup>) для частиц диаметром 4 мкм и  $8 \cdot 10^{-10}$  г/(сут·см<sup>2</sup>) для AMAD 4,4 мкм.

В затронутых публикациях операции фитирования модельных параметров к наблюдаемым значениям уровней экскреции и распределению между дыхательным трактом и системным пулом выполнялись путем одновременного подбора размера аэрозольных частиц и скорости растворения. Как видно из приведенных цифр, результаты указанных работ не выявляют закономерной связи скорости растворения с размерами аэрозольных частиц, хотя такая связь для частиц сферической формы должна существовать по теории химического растворения Мерсер'а. Представляется, что отсутствие ожидаемой корреляции может быть объяснено пренебрежением формфактора – показателя, учитывающего особенности конфигурации аэрозольных частиц.

Согласно Sanders'у [7] резорбция в кровь материала, задержанного в дыхательном тракте, определяется одновременным действием

сложных механизмов физико-химической и биологической природы, вследствие чего невозможно описание этого процесса в рамках кинетических уравнений первого порядка. Это в свою очередь означает, что использование численных значений  $Ks$  в качестве неких фундаментальных параметров биокинетических моделей обмена нуклидов в дыхательном тракте, очевидно, было бы бесперспективным занятием. Однако количественные оценки параметра  $Ks$  для разных химических соединений с учетом физико-химических характеристик частиц могут оказаться полезными для понимания кинетики процессов транслокации радионуклидов из дыхательного тракта в кровь. Так в работах [8–10] показано, что данные измерений химической растворимости аэрозолей, полученные в первые часы после ингаляции, могут быть использованы в случаях нештатного или аварийного поступления для прогнозирования поведения радионуклидов в рамках моделей легочного клиренса, рекомендуемых МКРЗ-30,66 [11, 12].

В обзорной работе [13] проанализированы методы *in vitro* определения растворимости, основанные на оценке данных о переходе активности, задержанной в пробах воздуха, в среды, имитирующие жидкости организма. Miglio J.J. at oth [9] предложили осуществлять экспресс оценку растворимости методом диализа альфа активности образцов воздуха, осуществляемого в имитантах легочной жидкости через мембраны с размерами пор 0,1 мкм. Для ускорения и более эффективного определения растворимости  $\text{PuO}_2$  в этой методике в качестве растворителя используется 0,1 N HCl, действие которого сравнивается с изотоническим раствором, а также с данными по растворимости, оцененными в опытах *in vivo* на млекопитающих. Из табл. 1 следует, что фракция диоксида плутония, растворяющаяся за первые два часа в двух имитантах легочной жидкости, удовлетворительно коррелирует с долей нуклида, выведенной из легких в течение 56 сут в организме собак. Из табл. 1 также следует, что, хотя данные *in vitro* и *in vivo* проявляют ясно выраженный тренд к однонаправленному изменению показателей с температурой получения, *in vitro* результаты меняются быстрее, чем *in vivo*. Это объясняется тем, что *in vitro* процесс интенсифицируется

Таблица 1

Сравнение *in vitro* и *in vivo* растворимостей  $^{239}\text{PuO}_2$  [9]

Температура получения $^{239}\text{PuO}_2$ , °C	Доля, растворенная за 2 ч в изотон растворе	Доля, растворенная за 2 ч в растворе 0,1N HCl	Доля, удаленная из легких собак за 56 сут
325	$8,2 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-1}$
600	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$6,1 \cdot 10^{-2}$
900	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
1150	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$

благодаря простоте растворения материала в кислоте или изотоническом растворе. *In vivo* система сложнее: наличие протеинов, других биолигандов, наличие аниона  $\text{PO}_4$  или других анионов, влияющих на осаждение в жидкостях, оказывает сильное влияние на скорость растворения [13, 14].

Растворимость аэрозолей зависит от размера частиц диоксида плутония [3, 15, 16], от условий получения продукта, в том числе от температуры прокалки [10, 17–20], от состава уран-плутониевой смеси диоксидов, вырабатываемой для ядерных реакторов [12, 17, 19, 20], способа механической обработки технологического субстрата (например, прессование или шлифование таблеток из уран-плутониевого диоксидного порошка [12, 18], от изотопного состава [19, 21–23]).

Численные значения показателя  $Ks$  в изотоническом растворе и других имитантах легочной жидкости для аэрозолей диоксида плутония по данным разных авторов [3, 6, 9] в зависимости от условий образования соединения колеблются в широком интервале:

$$2,5 \cdot 10^{-10} < Ks < 8,0 \cdot 10^{-7} \text{ г/(сут} \cdot \text{см}^2) \quad (4)$$

В настоящем сообщении предпринята попытка рассмотреть некоторые физико-химические механизмы, объясняющие высокую изменчивость показателя  $Ks$  в зависимости от способа образования и внутреннего строения аэрозольных частиц диоксида плутония.

В работах по ингаляционной токсикологии и дозиметрии обычно аэрозоли диоксида плутония характеризуются с помощью диаметров частиц, неявно предполагая, что они имеют сферическую форму, для которой, как известно,

отношение площади поверхности к объему имеет минимальное значение среди всех мыслимых конфигураций. В действительности электронографические снимки (см. например, рис. 1), продемонстрированные в ряде публикаций, свидетельствуют о большом разнообразии размеров и форм частиц диоксида плутония в зависимости от разных способов приготовления аэрозоля [2, 10, 18]. Вследствие этого характеристика размера частицы с помощью показателя АМАД, отражающего ее аэродинамические характеристики, не всегда может дать реальное представление о размере поверхности, доступной взаимодействию с окружающей жидкой средой.

#### *Влияние формы аэрозольной частицы на растворение*

Радиоактивные аэрозоли диоксида плутония, возникающие при нештатных, аварийных ситуациях, например, при высокотемпературных процессах, сопровождающих пожар, могут содержать ультратонкие компоненты (менее 0,1 мкм в диаметре), которые имеют заметно отличные свойства от частиц с размерами из так называемой респираторной области 0,01–10 мкм. В статье Raabe O.G. at oth [18] приведены результаты исследования свойств аэрозоля диоксида плутония, полученного при высокотемпературном сжигании с помощью лазера капелек оксалата, размером 50–500 мкм. Полученный аэрозоль представлял собой преимущественно паутинообразные цепочки из ультратонких кристаллитов кубической формы, размером 4–100 нм, а также отдельных частиц порядка 0,5 мкм с формой, близкой к сферической. Эти аэрозоли характеризовались значени-

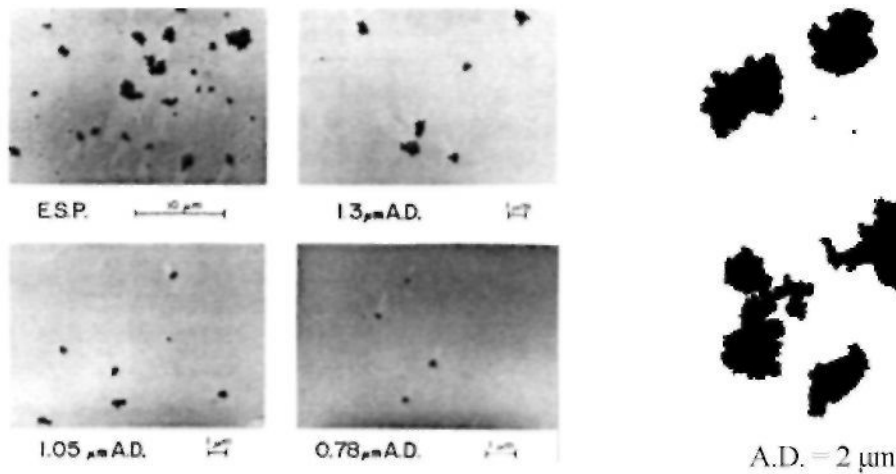


Рис. 1. Электронноскопические фотографии аэрозольных частиц, полученные на разных стадиях изготовления таблеток ядерного топлива из смеси диоксидов плутония и урана. Приведены соответственные оценки аэродинамического диаметра АД частиц. Фото заимствовано из публикации [14]

ями АМАД = 1–2 мкм и  $\sigma = 1,5$ . *In vitro* растворимость такого аэрозоля была намного выше по сравнению с обычными низкотемпературными аэрозолями аналогичных размеров. Кажущееся усиление растворимости авторы объясняют двумя факторами: способностью нанометровой фракции к быстрому транспорту через мембранный фильтр, а также высоким отношением площади поверхности к объему частиц [2, 18].

Уже упоминалось выше, для учета последнего обстоятельства Mercer'ом было введено понятие двух составляющих формфактора – поверхностной и объемной.

Рассмотрим на примере одного из теоретически мыслимых подходов насколько влияние формы поверхности может повлиять на растворимость.

Учитывая, что сферическая частица обладает наименьшей площадью поверхности при заданном объеме, введем в уравнение (1), показатель  $\alpha$ , принимая для сферы  $\alpha = 1$ , а при отступлении от этой формы  $\alpha > 1$ , так что (1) примет вид (5)

$$\frac{dm}{dt} = -\alpha K_s \cdot S. \quad (5) \quad \text{где } \beta = \frac{L}{d}.$$

Уравнение в такой форме подразумевает, что  $S$  отвечает площади поверхности воображаемой частицы сферической формы с диаметром, равным АМАД, а множитель  $\alpha$  корректирует отступление от сферичности. Влияние отступления от сферической формы наиболее сильно выражено при образовании линейных цепочек в паутинообразных частицах аэрозоля, как это показано на электронной фотографии в работе [18]. В первом приближении линейную цепочку можно заменить цилиндром длиной  $L$  и диаметром  $d$ . Чтобы оценить, как повлияет на численное значение показателя  $\alpha$  переход от сферической формы к цилиндрической, приравняем объем шара  $\pi d^3/6$  объему цилиндра  $\pi d^2 L/4$ . Это означает, что речь идет об аэрозольных частицах одинаковой массы, но разной конфигурации. Из равенства объемов следует:

$$d = \left(\frac{2}{3\beta}\right)^{1/3} D, \quad (6)$$

$$L = \left(\frac{2}{3}\right)^{2/3} \beta^{2/3} D, \quad (7)$$

Откуда отношение площадей поверхностей цилиндра  $S_n$  и шара  $S_{ш}$  имеет вид:

$$\alpha = \frac{S_n}{S_{ш}} = \frac{2(\pi d^2 / 4) + \pi dL}{\pi D^2} = 0,38 \frac{1 + 2\beta}{\beta^{2/3}}. \quad (8)$$

Из этой формулы следует, что  $\alpha > 1$  при любых положительных значениях  $\beta$ , а выражение (8) неограниченно растет как при уменьшении, так и при увеличении показателя  $\beta$ , достигая минимума  $\alpha_{\min} \approx 1,14$  при  $\beta=1$ , т.е. при  $L=d$ . Если речь идет о линейной цепочке, входящей в паутиннообразную аэрозольную частицу, то, имитируя ее строение цилиндром, нужно задаться определенным соотношением между длиной и диаметром цилиндра. Так, полагая  $\beta=100$ , находим  $\alpha=3,6$ , а при  $\beta=1000$  получим  $\alpha=7,6$ . Так же слабо растет показатель  $\alpha$  при изменении  $\beta$  в сторону низких значений. Например, для такой маловероятной конфигурации, как плоская частица в виде "блина" ( $\beta=0,01$ ), из (8) следует  $\alpha=8,35$ . Таким образом, скорость растворения частиц диоксида в форме цепочки с общей массой, равной массе сферической частицы, увеличилась всего в пределах одного порядка, несмотря на существенные различия конфигураций, связанные с изменением соотношений линейных размеров частицы. Визуальные оценки, основанные на изучении опубликованных электронно микроскопических фотографий аэрозольных частиц, полученных разными способами, позволяют считать, что формфактор  $\alpha = S/D^2$ , соответственно и скорость процесса растворения частиц, в зависимости от способа получения двуокиси могут варьировать в пределах порядка.

#### *Влияние структуры и состава вещества на растворимость аэрозольных частиц*

Другой причиной, которая также может повлиять на растворимость, является возможность контакта жидкости с материалом, находящимся внутри аэрозольной частицы. Диоксид плутония в промышленных условиях часто получают в результате прокалики на воздухе трех или четырех валентных оксалатов плутония при температурах  $150^\circ\text{C} < T < 1000^\circ\text{C}$  [24–26]. Кристаллиты, т.е. небольших размеров частицы кристаллической двуокиси, возникающие во время прокалики солей, образуют

порошок с разной степенью пористости, что обуславливает плотность материала  $\rho$ , отличающуюся от расчетного значения  $\rho_0=11,46 \text{ г/см}^3$  в сторону более низких значений [4, 25, 26]. Получающиеся кристаллы двуокиси плутония образуют гранецентрированную кубическую решетку, элементарная ячейка которой содержит 4 атома плутония и 8 атомов кислорода. Размер элементарной ячейки  $a_0=5,39 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ , ее расчетная плотность  $\rho_0=11,46 \text{ г/см}^3$ , а по плутонию  $10,11 \text{ г/см}^3$  [25, 26].

В кристаллитах часть атомов плутония располагается внутри каркаса кубической решетки, и при попадании в жидкую среду эти атомы оказываются недоступными для взаимодействия с жидкостью. С окружающей средой могут взаимодействовать только те атомы плутония, которые находятся на внешней грани ячейки. При дальнейшем обсуждении материала будем считать, что кристаллиты, образующиеся при прокатке в аэрозольных частицах, представляют собой одинаковые монокристаллы кубической формы с расчетной плотностью  $\rho_0=11,46 \text{ г/см}^3$  и размером  $ka_0$ , где  $k$  – число, показывающее во сколько раз ребро кристаллита больше размера ребра элементарной ячейки  $a_0$ . Мало вероятно, что кристаллиты одинаковы по размерам и форме, однако, сделанное допущение об одинаковости не имеет принципиального значения для рассмотрения с качественной стороны вопроса о влиянии неоднородности структуры аэрозольных частиц на процессы растворения.

Порошок из кристаллитов, составляющих аэрозольную частицу, обладает развитой поверхностью  $s$ , которая находится в обратном соотношении с размерами кристаллитов. Это можно видеть на табл. 2, где приведены литературные данные изучения физических свойств порошков диоксида плутония, полученного после прокалики оксалата при разных температурах. Выясним закономерную связь между удельной поверхностью ( $\text{м}^2/\text{г}$ ) порошка и размерами кристаллитов, опираясь на приведенные выше данные о строении кристаллита. Учитывая, что плоская грань элементарной ячейки диоксида связана с 4 угловыми атомами плутония и одним атомом, расположенным в центре грани, можно показать, что в кристаллите кубической формы с ребром размером  $a_0 k$  при  $k \gg 1$  содержится  $n_p$  атомов Pu:

$$n_v \approx 4k^3, \quad (9)$$

а количество атомов, расположенных на внешних гранях этого кристаллита  $n_s$  с учетом атомов в центрах граней:

$$n_s \approx 12k^2. \quad (10)$$

Кристаллиты, возникающие во время прокалики солей, образуют порошок с разной степенью пористости [4, 17], что обуславливает плотность материала  $\rho = \rho_0 \cdot (1-\chi)$ , которая отличается от расчетной плотности монокристалла диоксида  $\rho_0 = 11,46 \text{ г/см}^3$  поправочным фактором  $(1-\chi)$  учитывающим пористость или присутствие иных ингредиентов, отличных от  $\text{PuO}_2$ . Произведение  $a_0^3 k^3 \rho_0$  означает массу диоксида в одном кристаллите. Следовательно, максимально возможное число кристаллитов в единице объема имеет вид:

$$\frac{N}{V} = \frac{\rho}{a_0^3 k^3 \rho_0} = \frac{\rho_0 (1-\chi)}{\rho_0 a_0^3 k^3} = \frac{1-\chi}{a_0^3 k^3}, \quad (11)$$

а число кристаллитов, приходящееся на единицу массы аэрозольной частицы, получим, поделив (11) на плотность материала  $\rho$ :

$$n_m = \frac{1}{\rho} \left( \frac{N}{V} \right) = \frac{1-\chi}{a_0^3 k^3 \rho} = \frac{1}{a_0^3 k^3 \rho_0}. \quad (12)$$

Удельная площадь поверхности порошка, т.е. суммарная площадь внешней поверхности кристаллитов кубической формы для единицы массы порошка, входящего в состав аэрозольной частицы, выражается равенством

$$s = n_m 6k^2 a_0^2, \quad (13)$$

где цифра 6 означает число граней кубической решетки с площадью  $(ka_0)^2$ . Эта формула позволяет оценить лишь величину геометрической поверхности плоских граней. Активная поверхность, способная взаимодействовать с окружающей жидкостью, должна заключать в себя еще и атомы, расположенные в центре наружных граней кристаллитов. Т.к. количество последних составляет  $n_u = 6k^2$ , то, умножив (13) на отношение

$$\omega \approx n_u/n_m = (12k^2)/6k^2 = 2 \quad (14)$$

получим следующее выражение для расчета удельной поверхности, т.е. активной внутренней поверхности  $\sigma_a$  единицы массы порошка из кристаллитов диоксида:

$$\sigma_a = s \omega = \frac{6}{a_0 \rho_0 k} \cdot 2 = \frac{2000}{k}, \text{ м/г} \quad (15)$$

Ниже (табл. 2) показано, что в области температур, представляющих интерес, можно считать  $k^2 \gg 1$ , что согласуется со сделанным выше допущением для формул (9) и (10).

Порошок из кристаллитов, образующих аэрозольную частицу, обладает развитой поверхностью, размеры которой находятся в обратном соотношении с температурой приготовления и могут изменяться в пределах от нескольких единиц до нескольких десятков  $\text{м}^2/\text{г}$  (табл. 2). Зависимость удельной внутренней поверхности аэрозольной частицы (в  $\text{м}^2/\text{г}$ ) от температуры прокалики оксалата при получении двуокиси описана в двух исследованиях [27, 28], результаты которых представлены графически в справочнике Вика [26]. Там же [29, 30] приведены единичные данные рентгеновских исследований других авторов о температурной зависимости размеров  $a_0 k$ , по которым можно судить, что размеры кристаллитов резко растут с ростом температуры прокалики оксалата. Так, методом рентгеноструктурного анализа показано, что размер кристаллитов порядка нескольких десятков ангстрем, образующихся при температуре  $150^\circ\text{C}$  возрастает до  $435 \text{ \AA}$  при нагреве до  $900^\circ\text{C}$  и до  $830 \text{ \AA}$  при повышении температуры прокалики до  $1050^\circ\text{C}$  [29, 30], что отвечает изменению показателя  $k$  в пределах  $\sim 35 < k < 1570$ . Расчет по формуле (15) показывает, что при этом удельная поверхность порошка должна изменяться в пределах 55 до  $1,2 \text{ м}^2/\text{г}$ . Эта оценка удовлетворительно согласуется с данными табл. 2, и с результатами исследований по определению удельной поверхности порошков диоксида плутония, представленными в [4, 27, 28]. Исключение составляют показатели для температуры  $150^\circ\text{C}$ , для которой мы не нашли необходимой информации.

В табл. 2 приведены результаты экспериментального определения разными авторами удельной поверхности диоксидного порошка  $\sigma_a$  ( $\text{м}^2/\text{г}$ ), полученного при разных температурах прокалики нитрата, как исходного продукта. Там же приведена сглаженная зависимость  $\sigma_0$  ( $\text{м}^2/\text{г}$ ) от температуры, полученная усреднением наблюдаемых значений  $\sigma_a$  ( $\text{м}^2/\text{г}$ ) для трех соседних температур.

На графике рис. 2 представлена гладкая

Таблица 2

Зависимость удельной поверхности порошка диоксида плутония и параметра  $k$ , определяющего размер кристаллита, от температуры прокалики оксалата

Температура прокалики, °С	Удельная поверхность порошка $\sigma_0$ , м <sup>2</sup> /г	Литературный источник	Сглаженная зависимость $\sigma_0$ , м <sup>2</sup> /г	$k$
150	55*)	–	55	35
350	55	[25, 29]	55	35
400	55	–	54,7	35
500	54	–	51,3	37
550	45	–	35,7	54
600	8,0	[29]	20	96
700	6,9	–	9	213
750	12	[27, 28]	7,7	250
800	4,3	[4]	6,2	310
900	2,4**)	[29]	2,4	800
1000	0,45	[4]	1,4	1420
1050	1,3**)	[29]	1,2	1570

Примечание: \*) Взято произвольно; \*\*) Рассчитано по формуле (15), исходя из данных рентгеноструктурных исследований о размерах кристаллитов [29].

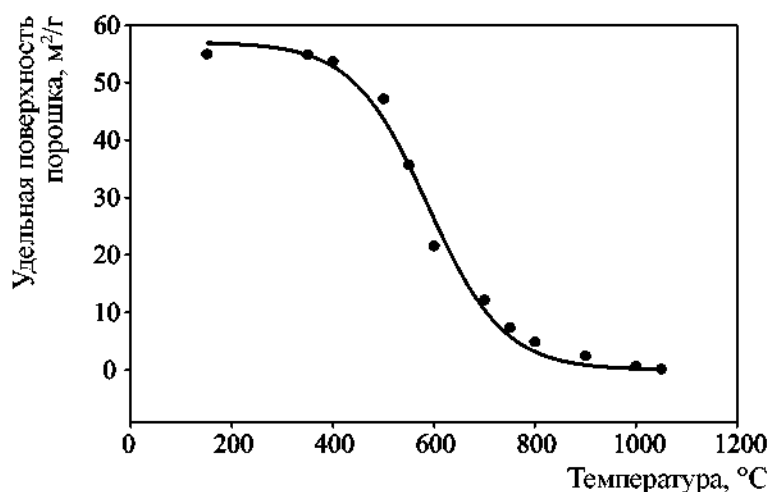


Рис. 2. Зависимость удельной поверхности порошка двуокиси от температуры прокалики оксалата плутония

кривая зависимости  $\sigma_0$  от  $t$ , полученная при обработке данных табл. 2 с помощью компьютерной программы Sigma Plot-2000. С использованием сглаженной зависимости  $\sigma_0$  подсчитаны также по формуле (15) численные значения па-

раметра  $k$ , определяющего размер кристаллита при разных температурах приготовления диоксида. Из табл. 2 следует, что величина удельной поверхности  $\sigma_0$  снижается от 55 до 1,3 м<sup>2</sup>/г при нагреве до 1050 °С. Этот процесс в соответс-

твии с предлагаемой элементарной моделью сопровождается увеличением размеров кристаллитов в пределах более одного порядка (от  $35a_0$  до  $1570a_0$ ). Предлагаемые закономерности следует рассматривать как тренд, свидетельствующий скорее о направленности процессов, чем о строгой корреляции с температурой, поскольку имеются сведения [4, 26], что процесс образования кристаллитов зависит не только от исходного продукта (нитрат, оксалат и др.), но также и от температурного режима – ритма и длительности получения продукта. Кроме того, формула (15) не учитывает процесса спекания, способствующего быстрому сокращению активной поверхности кристаллитов. Таким образом, данные табл. 2 предоставляют возможность оценивать лишь приближенно предполагаемый средний размер образующегося кристаллита в зависимости от температуры прокалики.

Если аэрозольная частица имеет сферическую форму, то ее объем  $\pi D^3/6$ , умноженный на число кристаллитов в единице объема  $N/V$  и на площадь поверхности граней кристаллита с учетом множителя  $\omega$ , позволяет подсчитать поверхность кристаллитов в аэрозольной частице, способную участвовать в процессе растворения. Суммарная поверхность аэрозольной частицы  $S_0$ , теоретически доступная для соприкосновения с жидкостью легкого, включает в себя как внешнюю, так и внутреннюю поверхности сферической аэрозольной частицы.

Выделим в объеме аэрозольной частицы две части:  $v_{\text{наружн}}$  – наружную и  $v_{\text{внутр}}$  – внутреннюю:

а) Примем толщину наружного слоя равной половине длины ребра кристаллита, тогда объем этого внешнего слоя сферы выразится как  $v_{\text{наружн}} = (\pi D^2(a_0 k/2))$ . Соответственно площадь внешнего слоя  $s_{\text{наружн}}$  получается умножением  $v_{\text{наружн}}$  на число атомов в единице объема (11) и площадь одной внешней грани кристаллита  $(a_0 k)^2$ , которая обращена наружу. С учетом фактора  $\omega=2$ , получаем:

$$s_{\text{нов}} = \pi D^2(a_0 k/2) \frac{1-\chi}{a_0^3 k^3} a_0^2 k^2 \omega = \pi D^2(1-\chi), (16)$$

б) остальной объем сферической частицы имеет диаметр,  $D-2(a_0 k/2)=D-a_0 k$ , так что  $v_{\text{внутр}} = \pi D^3[(1-(a_0 k/D))]^3/6$ . Площадь поверхности внутренней части аэрозольной частицы

$s_{\text{внутр}}$  вычисляется по аналогичной схеме – умножением объема  $v_{\text{внутр}}$  на число кристаллитов в единице объема и на площадь поверхности кристаллита, однако при этом учитываются все шесть граней каждого кристаллита, так что:

$$s_{\text{внутр}} = \pi D^2 \cdot D(1-a_0 k/D)^3 \frac{1-\chi}{a_0 k}, (17)$$

Суммарную поверхность  $S_0$  с учетом  $\omega=2$  получим, складывая (16) и (17):

$$S_0 = \pi D^2(1-\chi)[1 + \frac{2D}{a_0 k}(1-a_0 k/D)^3]. (18)$$

Напомним, исходное кинетическое уравнение для растворимости имеет вид:

$$dm/dt = K \cdot S. (19)$$

Подставляя в (1) вместо  $S$  обобщенное выражение поверхности  $S_0$  (18), получаем:

$$-dm/dt = K \cdot S_0 = K \pi D^2(1-\chi)[1 + \frac{2D}{a_0 k}(1-a_0 k/D)^3] = K \pi D^2 \varphi, (20)$$

где  $\varphi = (1-\chi)[1 + \frac{2D}{a_0 k}(1-a_0 k/D)^3]. (21)$

Поскольку  $\pi D^2$  равно площади поверхности сферической аэрозольной частицы,  $\varphi$  можно рассматривать как формфактор, учитывающий особенности внутреннего строения частицы, влияющие на скорость растворения. Таким образом, множитель  $\varphi$  является поправочным коэффициентом к показателю скорости растворения в основном кинетическом уравнении (1). Из (21) следует, что при постоянном  $k$  (т.е. при постоянной температуре) величина  $\varphi$  растет неограниченно с ростом размера аэрозольной частицы, а при уменьшении последнего наблюдается снижение вплоть до того, что модифицирующим становится множитель  $(1-\chi)$ , т.е. относительная плотность диоксида. Для чистого диоксида без посторонних ингредиентов и в отсутствие пористости  $\chi=0$  и  $(1-\chi) \rightarrow 1$ . Из табл. 2 следует, что параметр  $k$ , определяющий размер кристаллита, зависит от температуры прокалики исходной соли диоксида. Модель предполагает, что размер кристаллита не может превышать диаметра частицы:  $a_0 k \leq D$ . Это накладывает ограничение на минимальный размер АМАД для частиц, получаемых при



высокотемпературной прокатке. Так, например, согласно табл. 2 аэрозоль, приготовленный при 800 °С ( $ka_0 = 310 \cdot 5,4 \cdot 10^{-4} = 0,17$  мкм) не может обладать АМАД < 0,17 мкм. Данное утверждение основано на допущении, что кристаллиты в аэрозольной частице имеют одинаковые размеры. Как уже отмечалось выше, это допущение не обосновано, однако, применяемая модель качественно указывает на тренд к увеличению размера аэрозольных частиц с ростом температуры прокатки.

Представляет интерес оценить, каковы пределы изменчивости поправочного коэффициента  $\phi$  для коэффициента  $K$  с учетом размера аэрозольной частицы и условий получения двуокиси. Плотность аэрозолей диоксида, получаемых в процессе приготовления оксидов смешанного плутоний-уранового топлива, колебалась в пределах 5–9 г/см<sup>3</sup> [17], т.е. показатель  $(1-\chi)$  варьировал в пределах 0,4–0,8. Примем  $(1-\chi)=0,75$ . В табл. 3 приведены численные значения величины  $\phi$  для сферических частиц с размерами  $0,01 < \text{АМАД} < 10$  мкм.

Напомним, что речь идет о частице сферической формы, неомогенной, и с неравномерно распределенными по объему порами или вкраплениями инородного материала. При этом  $K \cdot \phi$  представляет собой коэффициент скорости растворения вещества с учетом не только внешней, но также внутренней поверхности.

На первой стадии получения оксида после разложения оксалата на воздухе производится прокаливание при относительно низких тем-

пературах 300–400 °С [24]. Согласно предлагаемой грубой модели при низких температурах образуются рыхлые аэрозольные частицы с развитой внутренней поверхностью, которая резко сокращается по мере нагрева до 1000 °С. Имеются основания считать [17], что дальнейшее повышение температуры должно приводить к еще большему снижению растворимости диоксида. Если в процессе получения двуокиси в окружающую среду проникают аэрозоли, образующиеся на разных температурных стадиях технологического процесса, то, как следует из данных табл. 3, растворимость может варьировать в пределах двух порядков, особенно сказанное относится к области низких температур. И наоборот, аэрозоли, возникающие на последней стадии прокатки, имеют поправочный множитель, близкий к единице. Согласно (20) при выполнении условия  $a_0 k = D$  поправочный коэффициент  $\phi=1$ . Альфа активные аэрозоли на рабочих местах характеризуются высокой степенью изменчивости активности и дисперсности [31–33]. Аэрозоли почти любых соединений плутония, в том числе и присутствующие при низких температурах в воздухе рабочих помещений, с течением времени превращаются в двуокись или гидроокись [24–26], молекулы которых могут задерживаться на частицах инертной (нерадиоактивной пыли), коэффициент скорости растворения которых с точки зрения изложенных представлений должен существенно отличаться от рассмотренных выше оценок как в ту, так и в другую стороны. Вклад таких

Таблица 3

Изменение поправочного множителя  $\phi$  в зависимости от температуры  $t$  прокатки оксалата при приготовлении диоксида Pu при относительной плотности  $(1-\chi)=0,75$

АМАД, мкм	Температура прокатки, °С				
	400	600	750	900	1050
0,01	√	√	√	√	√
0,1	11	1,5	√	√	√
0,5	53	20	4,1	1,42	√
1,0	38	34	6,2	1,8	1,01
5,0	527	197	72	17	7,7
10,0	1050	392	154	46	19

Примечание. Символ √ означает, что при данной температуре прокатки оксалата согласно модели невозможно образование аэрозольной частицы указанного размера ( $a_0 k \leq D$ ).

частиц в общее ингаляционное поступление может быть значительным и серьезно повлиять на обмен в дыхательном тракте. Таким образом, оба формфактора – и поверхностный и внутренний, входящие в виде поправочных множителей к коэффициенту растворимости  $Ks$  в основное уравнение Mercer'a (1), объясняют с количественной стороны возможную вариабельность скорости растворения в пределах двух порядков, которая была отмечена выше. Причина указанной изменчивости, как это следует из изложенного, в основном связана со строением частиц, которое является следствием условий образования и проникновения аэрозолей диоксида во внешнюю среду.

Эксперименты с животными свидетельствуют, что у разных видов млекопитающих имеет место тренд к увеличению скорости выведения диоксида плутония из легких с увеличением растворимости аэрозолей. Длительность удержания в легких у крупных животных больше, чем у мелких [7, 34, 35]. Последнее обусловлено видовыми различиями скорости обменных процессов в дыхательном тракте. Тем не менее, на длительность растворения диоксида Pu в жидкостях легкого у всех биологических видов влияют физико-химические процессы, регулирование скорости которых определяется такими характеристиками аэрозолей, как поверхностный и объемный форм факторы.

Mercer'ом [3] предложена формула, устанавливающая количественную связь времени полурастворения аэрозольной частицы  $t_{1/2}$  (в сутках) с показателем растворимости  $Ks$ :

$$t_{1/2} = 0,6 \alpha_s \rho D / \alpha_s Ks, \quad (22)$$

где  $\alpha_s / \alpha_s$  – коэффициент формфактора;  
 $\rho$  – плотность материала частицы, г/см<sup>3</sup>;  
 $D$  – физический диаметр частицы, см;  
 $Ks$  – показатель скорости растворения, г/(см<sup>2</sup>·сут).

Наибольшая неопределенность таится в выборе численного значения  $2,5 \cdot 10^{-10} < Ks < 8 \cdot 10^{-7}$  г/(см<sup>2</sup>·сут), поскольку величина этого показателя должна определяться с учетом многих подчас трудно учитываемых обстоятельств получения диоксида плутония.

В табл. 4 приведены численные значения некоторых характеристик аэрозолей, полученных на разных стадиях в производства по изго-

товлению таблеток для реакторного топлива из смеси диоксидов плутония и урана [17].

Таблица 4

Характеристики аэрозолей, образовывавшихся на двух стадиях при изготовлении таблеток из смеси диоксидов плутония и урана [17]

Стадия, $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	АМАД, мкм	$F$ , сут <sup>-1</sup>	$Ks$ , г/(см <sup>2</sup> ·сут)	$t_{1/2}$ , сут (лет)
Первая $\rho_{cp} = 5,7$ $3,5 \leq \rho < 7,3$	2,45	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-7}$	200 (0,55)
	1,35	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	120 (0,33)
	1,0	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-7}$	40 (0,11)
Вторая $\rho_{cp} = 7,5$ $5,4 \leq \rho < 9,1$	2,65	$3,5 \cdot 10^{-8}$	$3,5 \cdot 10^{-8}$	2300 (6,3)
	2,40	$1,8 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$	1800 (4,93)
	3,80	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	1200 (3,29)

Пояснения и обозначения:

Первая стадия – измельчение на шаровой мельнице исходного материала – смеси диоксидов урана и плутония (используется плутоний, предварительно полученный при прокаливании оксалата до  $t=750$  °С) с просеиванием и последующим гранулированием и прессованием его в таблетки.

Вторая стадия – высокотемпературное прокалывание ( $t \approx 1750$  °С) промывка, сушка и дегазация таблеток, полученных на предшествующей стадии, с последующим бесцентровым шлифованием до необходимых размеров.

$\rho$  – крайние и  $\rho_{cp}$  – среднее значения плотности материала на соответствующей стадии технологии;

$F$  – среднесуточное растворение в имитанте легочной жидкости (в долях единицы);

$Ks$  – коэффициент скорости растворения г/(см<sup>2</sup>·сут).

$t_{1/2}$  – время полурастворения частицы заданного размера, рассчитанное по формуле (22).

Табл. 4 хорошо иллюстрирует положение о том, что величина  $K_s$  зависит от способа и стадии приготовления аэрозоля. Данные табл. 4 получены для смеси диоксидов, состоящей по массе на  $\frac{3}{4}$  из урана. Но т.к. вклад альфа активности от урана ничтожно мал сравнительно с плутонием, то принято считать [10, 17, 22] полученные *in vitro* результаты для  $F = -(1/m)(dm/dt)$ , а также рассчитанные по Mercer'у периоды  $t_{1/2}$  отражают процесс, относящийся к диоксиду плутония. Коэффициент  $K_s$  на первой стадии производства на порядок выше, чем на второй (табл. 4). По мнению авторов работы [17] это объясняется тем, что более рыхлая структура материала и, соответственно, низкая плотность аэрозолей на первой стадии обусловлены пористостью и большей доступностью внутренних поверхностей частиц для контакта с жидким имитантом. Это качественно согласуется с изложенным выше представлением о влиянии форм фактора  $\phi$  на скорость растворения аэрозольных частиц – повышение температуры прокалки до 1700 °С привело к уменьшению  $K_s$  на порядок.

Vashi V.D. et al [32] отмечают, что альфа активные аэрозоли промышленных помещений имели период полурасстворения в имитанте легочной жидкости, варьирующий в пределах 2,1–3,95 лет. Это находится в близком согласии со значениями 3,29–6,3 года (табл. 4) на второй стадии производства таблеток для ТВЭЛов, а также с оценками периода длительного выведения из легких в кровь 3,1–5,2 года труднорастворимых альфа активных аэрозолей с АМАД=5 мкм у рабочих ПО “Маяк” [36, 37]. Авторы работ [17, 32] отмечают, что растворимость плутониевых аэрозолей в производственных помещениях всегда выше по сравнению с аэрозолями, изготовленными для токсикологических исследований из чистого плутония в лаборатории по стандартной схеме [38], для которых период полурасстворения составляет несколько сот лет (240–260 лет – [32]). Температурный режим получения окислов плутония может влиять не только на формирование кристаллитов, но также на стехиометрию [24–26]. Промышленные аэрозоли, как правило, содержат примеси типа диоксида урана, а также недостаточно прокаленные смеси исходной соли и кристаллитов

диоксида, которые из-за пористости увеличивают растворимость.

В связи с исключительно сложной зависимостью физико-химических свойств окислов плутония от условий их получения, по мнению Guilmett [35], при аварийной или нештатной ситуации экспериментально трудно воспроизвести физико-химическую форму диоксида, которая с разумной степенью неопределенности соответствует свойствам реального аэрозоля.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенные выше материалы показывают, что коэффициент скорости растворения аэрозолей диоксида плутония колеблется в широких пределах. Его величина чрезвычайно сильно зависит от способа получения, так что при небольшом изменении условий изготовления она может претерпевать колебания в пределах, превосходящих целый порядок. Таким образом, под термином “аэрозоль диоксида плутония” следует понимать диспергированное в воздушной среде вещество с растворимостью, колеблющейся в пределах нескольких порядков. Само название “диоксид плутония” без описания способа получения недостаточно для однозначной характеристики физико-химических свойств вещества, позволяющих отнести аэрозоль к определенному классу транспортабельности в рамках требований моделей МКРЗ-30,66. Это важно как при анализе случаев ингаляционного поступления аэрозоля диоксида плутония в организм человека, так и при постановке экспериментов с ингаляционной затравкой животных.

*Авторы признательны доценту ОТИ С.В. Осовцу и руководителю группы дозиметристов-исследователей биофизической лаборатории А.Е. Щадилову за ценные замечания, высказанные при обсуждении и подготовке статьи к печати.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kanapilly G.M. Alveolar Microenvironment and its Relationship to the Retention and Transport into Blood of Aerosols Deposited in the Alveoli // Health Physics. – February, 1977. – V. 32. – P. 89–100.
2. Smith H., Stradling G.N., Loveless B.W. and

- Ham G.G. The *in vivo* Solubility of Plutonium-239 Dioxide in Rat Lung // Health Physics. – December, 1977. – V. 33. – P. 539–551.
3. Mercer T.T. On the role of particle size in the dissolution of lung burdens // Health Physics. – 1967. – V. 13. – P. 1211–1221.
4. Вольский А.Н., Стерлин Я.М. Металлургия плутония. – М.: Наука, 1967. – 251 с.
5. Hickman A.W., Griffith W.C., Roessler G.S. and Guilmette R.A. Application of a canine <sup>238</sup>Pu biokinetics/dosimetry model to human bioassay data // Health Physics. – 1995. – V. 68 (3). – P. 359–370.
6. Guilmette R.A., Griffith W.C., Hickman A.W. Intake assessment for workers who have inhaled <sup>238</sup>Pu aerosols // Radiat. Prot. Dosim. – 1994. – V. 53. – No. 1–4. – P. 127–131.
7. Sanders C.L. Deposition Patterns and the Toxicity of Transuranium Elements in Lung // Health Physics. – 1972. – V. 22. – No. 6. – P. 607–615.
8. Kanapilly G.M., Raabe O.G., Boyd H.A. A Method for Determining the Dissolution Characteristics of Accidentally Released Radioactive Aerosols // in: Proc. 3rd Int. Congress of the Int. Radiation Protection Association from Proceeding of the International Congress of the Radiation Protection., US, Oak Ridge, 1974. – P. 1237–1242.
9. Miglio J.J., Muggenburg B.A. and Brooks A.L. A rapid method for determining the relative solubility of plutonium aerosols // Health Physics. – November, 1977. – V. 33. – P. 449–457.
10. Eidson A.F., Mewhinney J.A. *In vitro* dissolution of respirable aerosols of industrial uranium and plutonium mixed-oxide nuclear fuels // Health Physics. – 1983. – V. 45 (6). – P. 1023–1037.
11. International Commission on Radiological Protection. Limits for intakes of radionuclides by workers. ICRP Publication 30. – Oxford: Pergamon Press, 1980.
12. International Commission on Radiological Protection. Human respiratory tract model for radiological protection. ICRP Publication 66. – Oxford: Pergamon Press, 1994. – 482 p.
13. Ansoborlo E., Henge, Napoli M.H. et al. Review and critical analysis of available *in vitro* dissolution tests // Health Physics. – 1999. – V. 71 (6). – P. 638–645.
14. Taylor D.M. Interaction between transuranium elements and the components of cells and tissues // Health Physics. – June, 1972. – V. 22. – P. 575–581.
15. Guilmette R.A., Diel J.H., Muggenburg B.A. et al. Biokinetics of inhaled <sup>238</sup>PuO<sub>2</sub> in beagle dog: effect of aerosol particle size // Int. J. Radiat. Biol. – 1984. – V. 45. – No. 6 – P. 563–581.
16. Гарреп Е.К., Сажениук А.Д., Одинцов А.А. и др. Оценка констант скорости растворения радиоактивных топливных частиц // Радиационная биология, радиоэкологии. – 2004. – Т. 44. – № 2. – С. 229–235.
17. Raabe O.G., Newton G.J., Wilkinson C.J. and Teague S.V. Plutonium aerosol characterization inside safety enclosures at a demonstration mixed-oxide fuel fabrication facility // Health Physics. – November, 1978. – V. 35. – P. 649–661.
18. Raabe O.G., Teague S.V., Richardson N.L., Nelson L.S. Aerodynamic and dissolution behavior of fume aerosols produced during the combustion of laser-ignited plutonium droplets in air // Health Physics. – 1978. – V. 35. – P. 663–674.
19. Morgan A., Black A. Lung retention and translocation of Pu in mice following inhalation of <sup>238</sup>PuO<sub>2</sub> and <sup>239</sup>PuO<sub>2</sub> fired at 550–1250 °C and of (U,Pu)O fired at 1400 and 1600 °C // Health Physics. – 1989. – V. 26. – No. 1/4. – P. 297–301.
20. Metivier H., Masse R., Rateau G., Lafuma J. Experimental study of respiratory contamination by a mixed oxide aerosol formed from the combustion of a plutonium magnesium alloy // Health Physics. – 1980. – V. 38. – P. 769–776.
21. Morin M., Nenot J.C., Lafuma J. Metabolic and therapeutic study following administration to rats of <sup>238</sup>Pu nitrate – a comparison with <sup>239</sup>Pu // Health Physics. – October, 1972. – V. 23. – P. 475–480.
22. Talbot R.G., Baker S.T. Solubility of reactor fuels in the mouse lung with respect to their U/Pu and <sup>238</sup>Pu/<sup>239</sup>Pu ratios // Radiat. Prot. Dosim. – 1989. – V. 26. – No. 1/4. – P. 207–210.
23. Fleischer R.L. On the “dissolution” of respirable PuO<sub>2</sub> particles // Health Physics. – 1975. – V. 29. – P. 69–73.
24. Сиборг Г.Т., Кац Дж. Дж. Химия актинидных элементов. – М.: Атомиздат, 1960. – 542 с.
25. Вдовенко В.М. Современная радиохимия. – М.: Атомиздат, 1969. – 535 с.
26. Плутоний: Справочник / Под ред. О. Вика. – М.: Атомиздат, 1978. – 327 с.
27. Цит. по справочнику “Плутоний” под ред. О. Вика [26] со ссылкой на Wick O.J. // USAEC Report HW-66985, 1961.

28. Цит. по справочнику "Плутоний" под ред. О.Вика [26] со ссылкой на: Pallmer P.G. // USAEC Report HW-44585, 1956.
29. Цит. по справочнику "Плутоний" под ред. О.Вика [26] со ссылкой на: Francis K.T., Sowden R. // FRERE-2939, 1959.
30. Цит. по справочнику "Плутоний" под ред. О.Вика [26] // USAEC Report NUMEC HW-67765, 1961.
31. Лызлов А.Ф., Мелентьева Р.В., Щербакова Л.М. Применение оптико-радиографического метода для исследования дисперсности промышленных альфа-активных аэрозолей // Вопросы радиац. безопасности. – 2001. – № 3. – С. 63–78.
32. Vashi V. D., Suryanarayanan C.G., Kotrappa P. Dissolution Characteristics of Plutonium Aerosols in Lung Serum Simulant // Health Physics. – 1980. – V. 39. – No. 1. – P. 105–108.
33. Мелентьева Р.В., Третьяков Ф.Д., Лызлов А.Ф. и др. Исследование дисперсионного состава промышленных аэрозолей в новом производстве химико-металлургической переработки плутония-239 // В сб. Гигиена труда и окружающей среды в атомной промышленности. – 1985. – библио. ФИБ. – С. 132–130.
34. The metabolism of plutonium and related elements // ICRP Publ. Annals of the ICRP. – 1986. – No. 16 (2/3).
35. NCRP Report. Nacional Council on Radiation Protection and Measurements 7910 Woodmont Avenue/ Bethesda, MD 20814–3095. – No. 131. – P. 15–27.
36. Khokhryakov V.F., Suslova K.G., Vostrotin V.V. et al. Adaptation of the ICRP Publication 66 Respiratory Tract Model to Date on Plutonium Biokinetics for Mayak Workers // Health Physics. – 2005. – V. 88 (2). – P. 125–132.
37. Выявление, учет и медицинское наблюдение за носителями плутония: Методические указания / Под ред. Э.Р. Любчанского и В.Ф. Хохрякова. – Библио-ка ЮУрИБФ; Инв. № 1340. – М., 1988. – 101 с.
38. Raabe O.G., Boyd H.A., Kanapilly G.M. et al. Development and Use of a System for Routine Production of Monodisperse Particles of  $^{238}\text{PuO}_2$  and Evaluation of Gamma Emitting Labels // Health Physics. – 1975. – V. 28 (6). – P. 655–667.