

На правах рукописи

ПОДКОВЫРИНА Юлия Сергеевна

**ЛОКАЛЬНАЯ АТОМНАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРЫ
ОКСИДОВ И НИТРАТОВ Cu, Zn И Pb В ПОЧВЕ,
ПОЛИМОРФНЫХ ФАЗ UO₃ И ЙОДА В БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
ЦЕОЛИТАХ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Ростов-на-Дону

2017

Работа выполнена в Международном исследовательском центре «Интеллектуальные материалы» Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор **Солдатов Александр Владимирович**

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук
Турищев Сергей Юрьевич
(Воронежский государственный университет, кафедра физики твёрдого тела и наноструктур, доцент)

кандидат физико-математических наук, доцент
Русакова Елизавета Борисовна
(Донской государственный технический университет, кафедра «Физика», профессор)

Ведущая организация: **Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»**

Защита диссертации состоится «**22**» декабря **2017** года в **12⁰⁰** на заседании диссертационного совета Д **212.208.05** по физико-математическим наукам (*специальность 01.04.07*) при Южном федеральном университете в здании НИИ физики ЮФУ по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, ауд. 411

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке ЮФУ имени Ю.А. Жданова по адресу: г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 21Ж и на сайте: <http://hub.sfedu.ru/diss/announcement/0bccee72-d630-46fe-bfa2-eaf25cdf1431/>

Автореферат разослан « ____ » ноября 2017 года

Отзывы на автореферат (*в нем укажите дату, а также **полностью** свои фамилию, имя, отчество, учёную степень со специальностью, звание, организацию, подразделение, должность, адрес, телефон, e-mail*) с заверенной подписью рецензента и печатью учреждения просим направлять в 2 экз. учёному секретарю диссертационного совета Д 212.208.05 при ЮФУ по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, НИИ физики ЮФУ, а также в формате *.pdf* - на *e-mail*: geguzina@sfedu.ru и/или gal-geg@rambler.ru.

Учёный секретарь диссертационного совета

Д 212.208.05 при ЮФУ _____ Гегузина Галина Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Разработка экспериментальных и теоретических методов исследования неупорядоченных материалов является важной и *актуальной* задачей в области *физики конденсированного состояния*. Данные методы разработаны и активно применяются в области изучения конструкционных и функциональных материалов, однако мало оптимизированы для изучения материалов важных с точки зрения экологии.

С наступлением промышленной революции антропогенное воздействие на окружающую среду от года в год возрастает. В настоящее время проблема экологического загрязнения довольно остро стоит перед человечеством. Во всём мире большое внимание уделяется экологии: создаются и развиваются новые стратегии, методы и технологии, позволяющие снизить степень негативного влияния на окружающую среду. В России 2017 год объявлен Годом экологии [1], в течение которого будут проведены мероприятия, призванные улучшить экологическую обстановку в стране, что должно отразиться не только на общем состоянии природных ресурсов, но и на отношении граждан к экологическим проблемам. Основные направления развития сформулированы в «*Основах государственной политики в области экологического развития Российской Федерации на период до 2030 года*» [2]. Ключевыми темами Года экологии являются внедрение новой системы управления отходами и внедрение наилучших доступных технологий.

Статистические данные говорят о том, что за последние 20 лет динамика потребления электроэнергии только растёт [3]. На данный момент Россия входит в пятёрку стран по производству электроэнергии, на её территории работают тепловые (ТЭС) и атомные (АЭС) электростанции, а также альтернативные источники получения энергии.

Ежегодно тепловые электростанции выбрасывают миллионы тонн газообразных и твёрдых отходов, подвергая загрязнению тяжёлыми металлами близлежащие водоёмы и почву. Попадая в почву, металлы

техногенного происхождения накапливаются в почвенных компонентах и растениях и при превышении предельно допустимой концентрации могут стать угрозой для здоровья человека, так как вызывают интоксикацию организма и являются причиной различных заболеваний. Определение локальной структуры соединений, которые «тяжёлые металлы» образуют в почве при её загрязнении является **актуальной** задачей, в том числе и для *физики конденсированного состояния*, главной задачей которой является определение строения и его влияния на физические свойства веществ под различными внешними воздействиями.

В России работает 10 атомных электростанций, одна из которых - Волгодонская АЭС - находится на территории Ростовской области. Атомные электростанции не загрязняют окружающую среду вредными продуктами сгорания органического топлива, но опасность представляют собой радиоактивные топливо и отходы, поэтому возникает необходимость снижения потенциальных рисков и разработки способов долгосрочного хранения радиоактивных отходов. Полиморфные фазы UO_3 - основные компоненты ядерного топлива, представляются интересными для изучения с помощью современных теоретических и экспериментальных методов.

Другие объекты исследования – цеолиты - обладают большой площадью активной поверхности и объёмом пор и поэтому могут применяться для сорбции и хранения веществ, в том числе и радиоактивных. Например, ZIF-8 (zeolitic imidazolate framework-8) может применяться для сорбции радиоактивного йода, который является побочным продуктом ядерного цикла.

Таким образом, тема диссертации, посвящённая определению параметров локальной атомной и электронной структур соединений техногенных загрязнителей окружающей среды: оксидов и нитратов Cu, Zn и Pb в почве, а также полиморфных фаз UO_3 и йода в биметаллических цеолитах с использованием рентгеноспектральных методов на основе синхротронного излучения и теоретического анализа экспериментальных рентгеновских спектров поглощения, является **актуальной**.

Практическая значимость. Фундаментальные результаты, полученные в диссертации, имеют практическое значение, поскольку могут быть применены для разработки методов определения особенностей локальной атомной и локальной структур широкого класса материалов в конденсированном состоянии, не обладающих идеальным порядком в расположении атомов, например соединений тяжёлых металлов в почве, а также для разработки дополнительных мер безопасности при работе с ядерным топливом и методов безопасной и долгосрочной утилизации радиоактивных отходов.

Объекты исследований:

- образцы почвы и почвенные фазы, которые были насыщены оксидами и нитратами Cu, Zn, Pb;
- полиморфные фазы α -UO₃, β -UO₃, γ -UO₃;
- цеолиты на основе Co и Zn до и после взаимодействия с парами йода.

Цель работы – определить локальную атомную и электронную структуру оксидов и нитратов Cu, Zn и Pb в почве и почвенных фазах; полиморфных фаз UO₃ и биметаллических цеолитов типа ZIF-8 на основе Co и Zn.

Для достижения цели решались следующие **задачи**:

- С использованием методов рентгеновской спектроскопии поглощения XANES и экстракционного фракционирования на основе анализа локальной атомной и электронной структуры выявить механизм адсорбции меди, цинка и свинца чернозёмом и его минеральной фракцией.

- Установить влияние параметров атомной и электронной структур в, частности длины аксиальных и экваториальных связей U-O, на формирование особенностей в спектрах рентгеновского поглощения высокого разрешения HR-XANES M_4 -края урана в полиморфных фазах α -UO₃, β -UO₃ и γ -UO₃ на основе теоретического анализа экспериментальных спектров методом полного многократного рассеяния и метода конечных разностей.

- Получить с помощью микроволнового синтеза цеолиты типа ZIF-8 на основе Co/Zn с варьируемой концентрацией металлов: Co5%/ Zn95%, Co25%/ Zn75% и Co50%/ Zn50%.

- Провести экспериментальные рентгеноспектральные исследования с применением совокупности методов XANES, XRD, TEM, ИК и UV-vis спектроскопии и описать особенности локальной атомной структуры биметаллических цеолитов на основе Co/Zn до и после поглощения ими паров йода.

Научная новизна. В ходе выполнения работы *впервые*:

- измерены спектры рентгеновского поглощения за *K*-краем Cu и Zn и *L₃*-краем Pb в насыщенных тяжёлыми металлами с концентрациями 2000 мкг/кг и 10000 мкг/кг образцах чернозёма и почвенных фаз: бентонита, монтмориллонита и каолинита, и сопоставлены с данными экстракционного фракционирования;

- измерены спектры рентгеновского поглощения высокого энергетического разрешения HR-XANES *M₄*-края U в полиморфных фазах α -UO₃, β -UO₃ и γ -UO₃ на синхротроне;

- проведена теоретическая интерпретация спектров HR-XANES *M₄*-края U в α -UO₃, β -UO₃ и γ -UO₃ на основе метода многократного рассеяния и метода конечных разностей;

- с помощью микроволнового излучения получены образцы цеолитов типа ZIF-8 на основе Co/Zn с варьируемой концентрацией металлов: Co5%/Zn95%, Co25%/Zn75% и Co50%/ Zn50%;

- измерены спектры рентгеновского поглощения XANES *K*-края Co и Zn в цеолитах типа ZIF-8 на основе Co/Zn и проведена лабораторная диагностика на основе методов XRD, TEM, ИК и UV-vis;

- Определены параметры локальной атомной и электронной структур соединений тяжёлых металлов в почве и её минеральной фракции, полиморфных фаз UO₃ и йода в биметаллических цеолитах на основе Zn и Co.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Локальная атомная структура соединений тяжёлых металлов Cu, Zn, Pb в почве со временем трансформируется из-за преобладающих процессов сорбции металлов природными алюмосиликатами: каолинитом, бентонитом или монтмориллонитом, причём атомы Cu, Zn, Pb замещают атомы Al в октаэдрических позициях в их структурах.

2. На основе анализа относительных интенсивностей особенностей спектров высокого энергетического разрешения XANES за UM_4 -краем можно определять параметры электронной структуры соединений урана, в том числе степень ковалентности связи урана с соседними атомами. В полиморфных фазах UO_3 данная методика показывает увеличение ковалентности связи U-O в ряду $\alpha-UO_3 - \beta-UO_3 - \gamma-UO_3$.

3. Локальная атомная структура биметаллических цеолитов Co_xZn_{1-x} -ZIF с концентрацией $x = 5; 25$ и 50% , полученных микроволновым синтезом, близка к структуре Co-ZIF и Zn-ZIF: атомы Co и Zn имеют тетраэдрическое окружение, статистически распределены в соответствующих позициях и сохраняют то же зарядовое состояние, что и в исходных цеолитах, и поэтому они способны сорбировать молекулы I_2 из газообразной фазы.

Надёжность и достоверность полученных результатов обеспечены профессиональным использованием современного оборудования, на котором проведены эксперименты – источники синхротронного излучения: ESRF (Гренобль, Франция), ANKA (Карлсруэ, Германия), Курчатовского синхротронного центра (Москва, Россия), а также центры коллективного пользования Южного федерального университета, что позволило получить данные с высоким соотношением сигнал/шум. Достоверность результатов теоретического моделирования спектров рентгеновского поглощения подтверждается качественным и количественным согласием результатов расчётов, проведённых с помощью известных и многократно апробированных методов конечных разностей и полного многократного рассеяния.

Исследования и обсуждения результатов проведены в сотрудничестве с ведущими международными группами из Института по изучению ядерных отходов (Германия), а также с учёными из Уппсальского университета (Швеция) и Европейского центра синхротронного излучения (Франция).

Апробация основных результатов диссертации происходила на всероссийских и международных конференциях и школах:

- 23 Всероссийская научная конференция студентов физиков и молодых учёных ВНКСФ-23 (Екатеринбург, Россия, 2017);
- XXII Всероссийская конференция «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» РЭСХС (Владивосток, Россия, 2016);
- Международная совместная школа "Smart Nanomaterials and X-ray Optics 2016: Modeling, Synthesis and Diagnostics" (Калининград, Россия, 2016);
- 22 Всероссийская научная конференция студентов физиков и молодых учёных ВНКСФ-22 (Ростов-на-Дону, Россия, 2016);
- Международная совместная школа «Smart Nanomaterials and X-ray Optics 2015» (Ростов-на-Дону, Россия, 2015);
- 16 Международная конференция по тонкой структуре рентгеновского поглощения XAFS16 (Карлсруэ, Германия, 2015);
- Международная совместная школа «Smart Nanomaterials and X-ray Optics 2014» (Калининград, Россия, 2014);
- 12 Международная конференция по наноструктурированным материалам NANO2014 (Москва, Россия 2014);
- Международная научная конференция Actinide XAS 2014 (Филлиген, Швейцария, 2014).

Публикации автора. По теме диссертации автор опубликовал 17 работ, из которых 5 статей в ведущих зарубежных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus и рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, и

12 тезисов докладов в материалах международных конференций и школ, проводившихся как в России, так и за рубежом.

Личный вклад автора в разработку проблемы состоит в том, что она измерила и обработала спектры рентгеновского поглощения XANES и HR-XANES, полученные на лабораторном спектрометре и на источниках синхротронного излучения, провела теоретический анализ спектров поглощения и моделирование структуры и в результате определила особенности локальной атомной и электронной структуры исследуемых объектов. Она совместно с научным руководителем определила тему и задачи диссертации и сформулировала результаты, выводы и основные научные положения, совместно с соавторами подготовила публикации.

Представленные исследования были проведены в рамках работ по Мегагранту Правительства РФ для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих учёных 14. Y26.31.0001. Автор также выражает благодарность Минобрнауки РФ за финансовую поддержку в рамках Соглашения № 14.587.21.0027 от 06.05.2016 г. (Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI58716X0027).

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 4 разделов и заключения, изложенных на 122 страницах, включая 39 рисунков, 5 таблиц, список цитируемой литературы из 162 наименований и список публикаций автора по теме диссертации.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы работы, сформулированы её цель и задачи, определены объекты исследования, показана научная новизна, сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту, продемонстрирована научная и практическая значимость основных результатов, описана апробация результатов работы.

В **первом** разделе приведено описание экспериментальных и теоретических методов для изучения локальной и электронной структуры исследуемых объектов. В частности, рассмотрены физические принципы, лежащие в основе рентгеновской спектроскопии поглощения XANES и HR-XANES. Приведены описания экспериментальных установок, на которых были получены рентгеноспектральные данные. Описаны теоретические методы для расчёта спектров рентгеновского поглощения – метод многократного рассеяния и метод конечных разностей.

Во **втором** разделе представлены результаты исследования механизмов адсорбции ионов тяжёлых металлов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} почвой (чернозёмом Ростовской области) и её отдельными фракциями на основе методов экстракционного фракционирования и рентгеновской спектроскопии XANES. Исследуемые образцы были искусственно насыщены металлами, которые вносились в форме оксидов и нитратов. Срок инкубации металлов в почве составил один и два года.

По данным экстракционного фракционирования было установлено, что в образцах почвы ионы Cu, Zn и Pb преимущественно содержатся в составе минеральной фракции, связанной с алюмосиликатами (60, 67 и 55% от суммарного содержания всех фракций) [A2, A3]. При искусственном насыщении почвы металлами в виде оксидов и нитратов (концентрация металлов варьировалась от 2000 до 10000 мг/кг), также происходит их аккумуляция в минеральной фазе. Анализ особенностей экспериментальных XANES спектров *K*-краёв Cu (8979 эВ), Zn (9659 эВ) и *L*₃-края Pb (13035 эВ),

измеренных для образцов почвы, показал, что локальное атомное окружение тяжёлых металлов изменяется по сравнению со стандартными соединениями (оксиды и нитраты Cu, Zn и Pb). Основные изменения в локальном окружении происходят в течение двух лет [A2, A5].

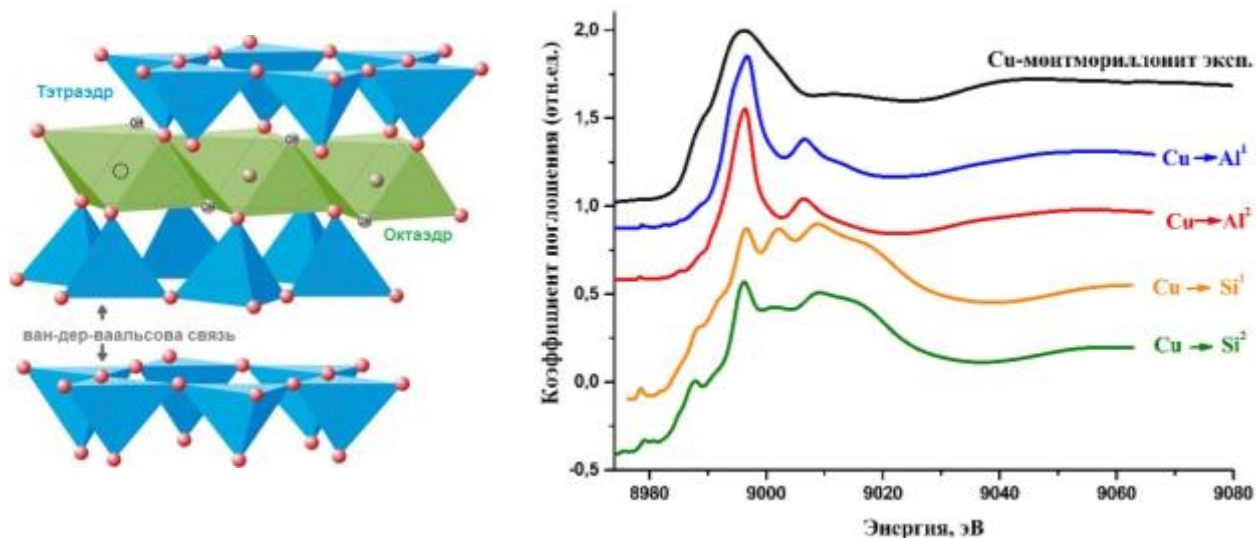


Рисунок 1– Структура природного алюмосиликата, красным показаны атомы кислорода, синим обозначены тетраэдрические позиции, а зелёным - октаэдрические позиции (слева); моделирование спектров поглощения XANES K-края Cu для возможных одноатомных дефектов замещения Cu →Al, Si в различных кристаллографически неэквивалентных позициях элементарной ячейки монтмориллонита

Природные глинистые минералы, такие как каолинит ($\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$), монтмориллонит $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и бентонит $(\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$, обладают достаточно высокими сорбционными свойствами [4, 5], и могут поглощать ионы тяжёлых металлов, в частности ионы Cu^{2+} , Zn^{2+} и Pb^{2+} , при этом происходит замещение октаэдрических позиций атомов Al [A5]. Структура таких минералов (рис. 1а) представляет собой слои, состоящие из кремнекислородных тетраэдров и алюмогидроксильных октаэдров, которые могут образовывать плотную

упаковку или иметь слабую связь между слоями.

Для того, чтобы подтвердить механизм сорбции, было проведено моделирование дефекта замещения $Me \rightarrow Al$ ($Me = Cu, Zn, Pb$) с помощью теории функционала электронной плотности, которая реализована в программном комплексе VASP 5.3.

По результатам моделирования спектров рентгеновского поглощения для моделей дефектов одноатомного замещения $Me \rightarrow Al$ ($Me = Cu, Zn, Pb$) во всех случаях получено удовлетворительное согласие с экспериментальными данными для теоретических спектров (рис. 1б). Полученные нами и описанные в разделе 2 результаты позволили сформулировать *первое* научное положение.

Третий раздел посвящён исследованию взаимосвязи между параметрами локальной структуры полиморфных фаз триоксида урана UO_3 (в частности длина связи $U-O_{ax}$) и особенностями спектров рентгеновского поглощения высокого разрешения HR-XANES M_4 -края урана.

Экспериментальные спектры высокого энергетического разрешения HR-XANES M_4 -края U в α -, β -, γ - фазах триоксида урана UO_3 (рис. 2) были измерены на источниках синхротронного излучения ESRF (Франция) и ANKA (Германия) [A9, A11]. Полиморфные фазы UO_3 были синтезированы в Технологическом институте Карлсруэ (г. Карлсруэ, Германия).

HR-XANES спектры (рис. 2) имеют три выделенные спектральные особенности - **A** (~ 3727 эВ), **B** (~ 3729 эВ) и **B** (~ 3733 эВ). Пики **A**, **B** и **B** соответствуют электронным переходам с $3d_{3/2}$ на $5f_{\delta}/5f_{\phi}$, $5f_{\pi}$ и $5f_{\sigma}$ незаполненные валентные орбитали U(VI) в виде UO_2^{2+} -иона (уранил). Гибридизованные $5f$ и $6p$ орбитали U образуют σ ковалентную связь преимущественно с $2p$ орбиталями атомов O [8], расположенных в аксиальной плоскости (O_{ax}). Поэтому энергетическое положение пика **B** существенно зависит от изменения длины связи $U-O_{ax}$ [A13].

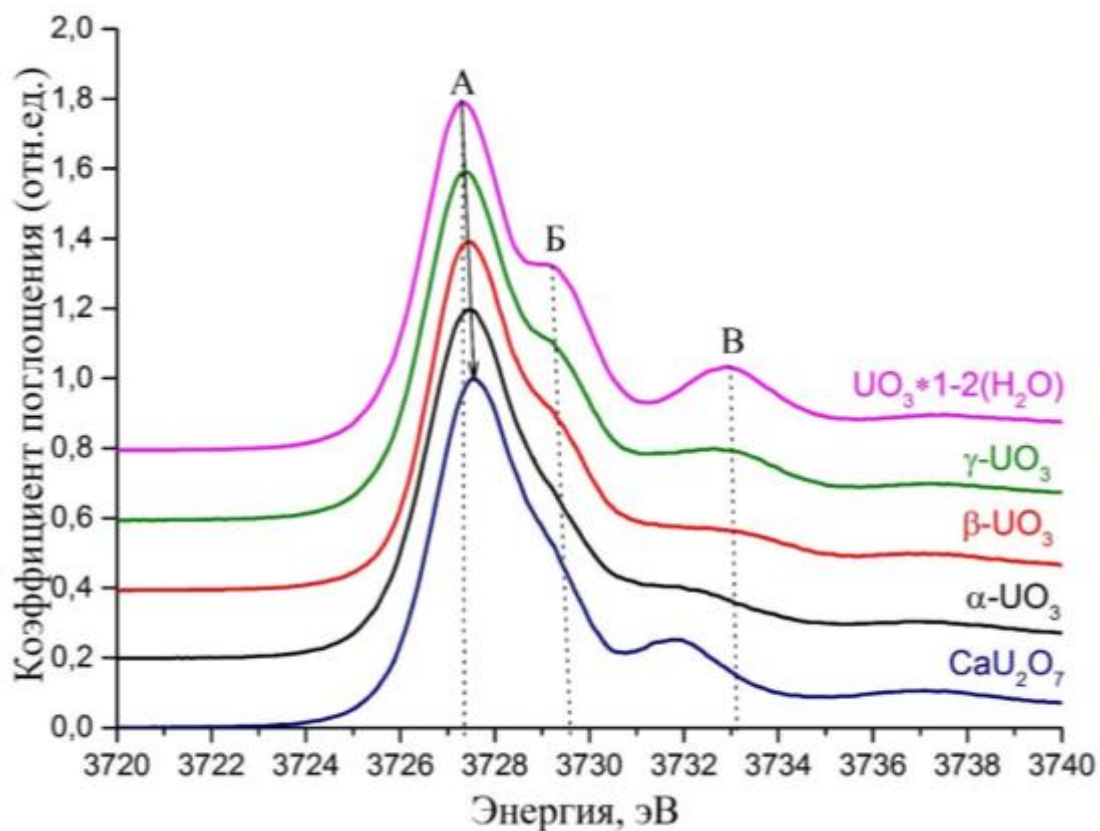


Рисунок 2- Экспериментальные HR-XANES спектры M4-края U

Таблица 1 - Среднее значение длин связи U-O для полиморфных фаз UO_3 , $Ca_2U_2O_7$ и $UO_3 \cdot 1-2(H_2O)$

Соединение	U-O	
	аксиальная, Å	экваториальная, Å
$\alpha-UO_3$	2,08	2,40
$\beta-UO_3$	1,70	2,25
$\gamma-UO_3$	1,83	2,27
$UO_3 \cdot 1-2H_2O$	1,78	2,36
CaU_2O_7	1,91	2,31

Уран может образовывать короткие 1,77 Å (уранильный тип) и длинные > 1,9 Å (уранатный тип) связи U-O_{ак}. Например, в $UO_3 \cdot 1-2(H_2O)$ длина связи U-O_{ак} составляет 1,78 Å, а в $Ca_2U_2O_7$ равна 1,91 Å (таблица 1). Разница в длинах связи сказывается на энергетическом положении пиков **A**, **B** и **B**.

При сравнении экспериментальных HR-XANES спектров можно отметить, что на спектре $\text{Ca}_2\text{U}_2\text{O}_7$ пик **A** сдвинут в область больших энергий ($\Delta=0,4$ эВ), в то время как пик **B** ($\Delta=0,3$ эВ) и **B** ($\Delta=1,9$ эВ) сдвинуты в сторону меньших энергий по сравнению с аналогичными пиками на спектре $\text{UO}_3 \cdot 1-2(\text{H}_2\text{O})$. Удлинение связи $\text{U}-\text{O}_{\text{ax}}$ на $0,13 \text{ \AA}$ в $\text{Ca}_2\text{U}_2\text{O}_7$ приводит к уменьшению электронной плотности вблизи U, тем самым снижая степень ковалентности связи $\text{U}-\text{O}_{\text{ax}}$. В результате, за счёт плохого экранирования дырки, основной пик **A** на спектре $\text{Ca}_2\text{U}_2\text{O}_7$ сдвигается вправо относительно положения пика **A** на спектре $\text{UO}_3 \cdot 1-2(\text{H}_2\text{O})$. Интенсивность спектральных особенностей **B** и **B** возрастает, начиная со спектра $\alpha\text{-UO}_3$ и заканчивая спектром $\text{UO}_3 \cdot 1-2(\text{H}_2\text{O})$. По приведённым в литературных источниках термодинамическим данным [7], ковалентный характер связи U-O возрастает в следующем порядке $\alpha\text{-UO}_3$ (-1135 кДж/моль) < $\beta\text{-UO}_3$ (-1142 кДж/моль) < $\gamma\text{-UO}_3$ (-1146 кДж/моль) < $\text{UO}_3 \cdot 1-2(\text{H}_2\text{O})$ (-1158 кДж/моль). Таким образом, интенсивность пиков **B** и **B** связана с ковалентностью связи $\text{U}-\text{O}_{\text{ax}}$, то есть чем ковалентнее связь, тем интенсивность пиков выше [A1].

Было проведено теоретическое моделирование спектров поглощения M_4 -края U в полиморфных фазах UO_3 . Полученные теоретические спектры хорошо описывают все спектральные особенности и согласуются с экспериментальными данными. Также были проведены расчёты спектров для моделей, которые описывают варьирование длины связи U-O для всех вышеуказанных соединений в рамках теории полного многократного рассеяния. Также были рассчитаны спектры для моделей, которые описывают следующие случаи:

- изменение длины связи U-O в аксиальной плоскости:
сжатие $\text{U}-\text{O}_{\text{ax}}=1,78 \text{ \AA}$, растяжение $\text{U}-\text{O}_{\text{ax}}=2,084 \text{ \AA}$;
- варьирование длины U-O в экваториальной плоскости:
сжатие $\text{U}-\text{O}_{\text{eq}}=2.252 \text{ \AA}$ (в), растяжение $\text{U}-\text{O}_{\text{eq}}=2.522$;
- варьирование аксиальной и в экваториальной длины связи U-O.

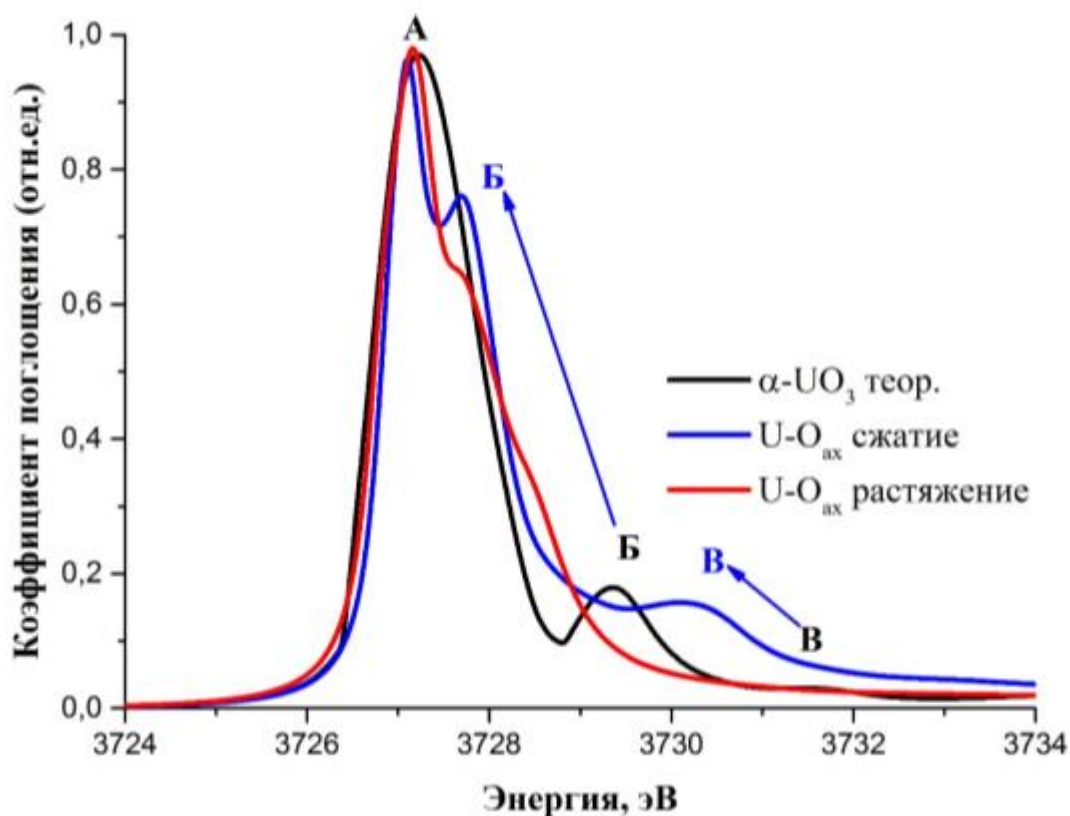


Рисунок 4 – Теоретические спектры, воспроизводящие зависимость интенсивностей спектра M_4 -края U от длины связи U-O

Расчёты, проведённые для моделей, в которых варьировалась длина связи U-O, показали, что уменьшение связи приводит к увеличению энергетического положения между особенностями **Б** и **В** и росту их относительной интенсивности (рис. 4). Увеличение расстояния U-O приводит к обратному – относительное положение особенностей **Б** и **В** уменьшается, а их интенсивность снижается. Кроме того, было обнаружено, что варьирование длины связи U-O_{ax} в аксиальной плоскости приводит к заметным изменениям спектральных особенностей, тогда как аналогичная процедура изменения U-O_{eq} в экваториальной плоскости не оказывает значительного влияния на форму спектров M_4 -края U [A9, A12].

Полученные нами и описанные в разделе 3 результаты позволили сформулировать *второе* научное положение.

В четвертом разделе описаны результаты экспериментального и теоретического изучения локальной структуры биметаллических цеолитов на основе Co/Zn типа ZIF-8 до и после сорбции йода. Описана методика микроволнового синтеза биметаллических цеолитов $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{-ZIF}$ с концентрацией $x = 5; 25$ и 50% [A10].

По данным рентгеновской порошковой дифракции было установлено, что структура биметаллических цеолитов $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{-ZIF}$ идентична исходным Zn-ZIF-8 и Co-ZIF-67. Спектры рентгеновского поглощения XANES (рис. 5) биметаллических цеолитов $\text{Co}_x\text{Zn}_{y-x}\text{-ZIF}$ совпадают по положению и интенсивности особенностей со спектрами для ZIF-8 и ZIF-67, что может указывать на то, что ионы Co и Zn имеют одинаковое локальное атомное окружение: атомы Co и Zn имеют тетраэдрическое окружение и сохраняют зарядовое состояния (+2) [A6].

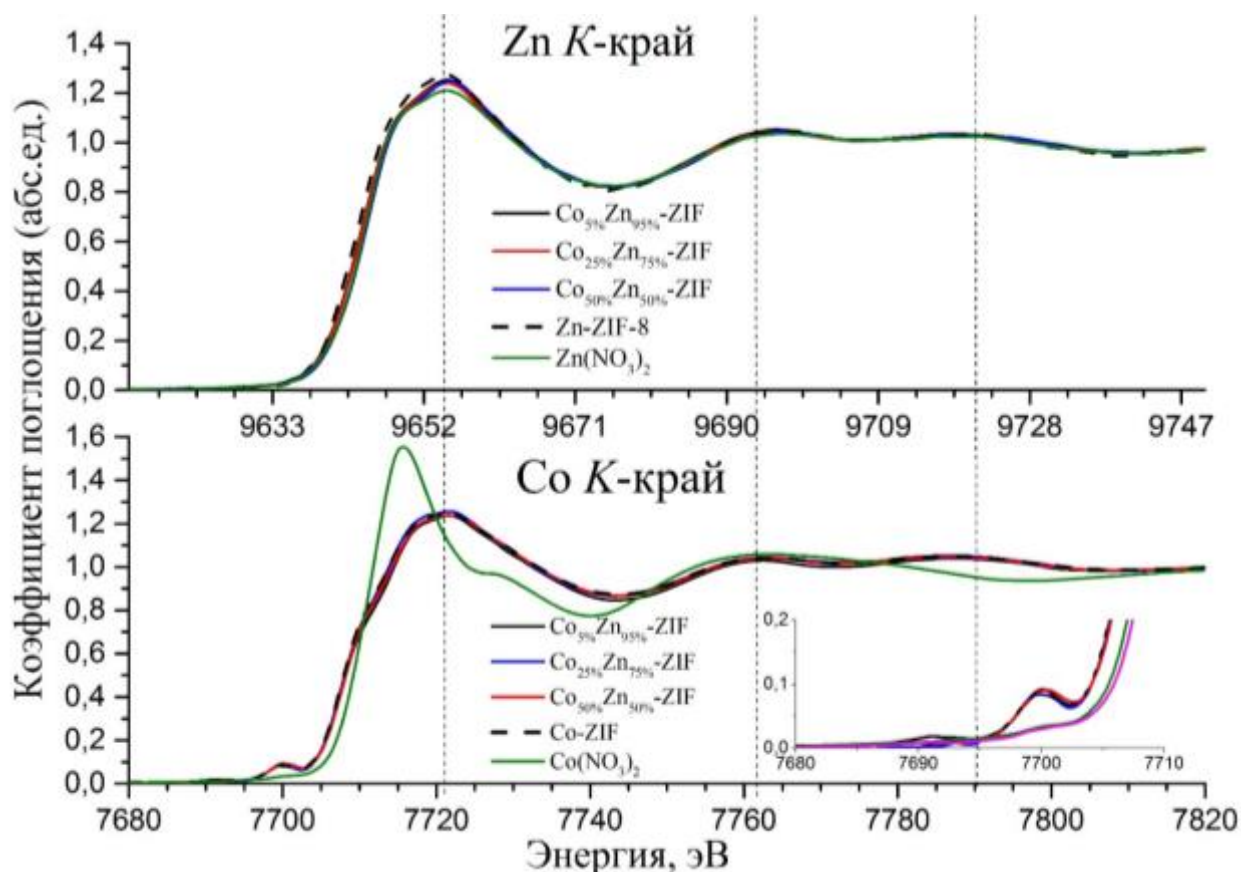


Рисунок 5– Экспериментальные XANES спектры, измеренные для *K*-края поглощения Co и Zn в металлических цеолитах и спектры референтных соединений – $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

Структура биметаллических цеолитов не изменяется при варьировании соотношения Zn:Co и идентична структуре Zn-ZIF-8 и Co-ZIF-67. С помощью энергодисперсионного микроанализа было установлено, что атомы Zn и Co распределены статистически равномерно в образце. Процентное содержание атомов Zn и Co зависит от закладываемого соотношения Zn:Co на начальных этапах синтеза. Проведённый энергодисперсионный микроанализ подтвердил относительную концентрацию металлов в образцах, заложенную на начальных этапах синтеза.

Значения площади активной поверхности ($\sim 1235,3 \text{ м}^2/\text{г}$), измеренные по методу BET, и анализ распределения пор ($\sim 0,688 \text{ см}^3/\text{г}$) в биметаллических цеолитах блики к соответствующим значениям Zn-ZIF-8, который применяется для сорбции радиоактивного йода. Была рассмотрена возможность сорбции йода биметаллическими цеолитами из раствора и из газообразной фазы. По проведённому термогравиметрическому анализу установлено, что цеолиты способны сорбировать йод в свои поры вплоть до 88% от массы образца. При взаимодействии с молекулами йода структура цеолитов $\text{Co}_x\text{Zn}_{y-x}\text{ZIF}$ не изменяется (рис. 6) и полностью соответствует структуре до взаимодействия [A7].

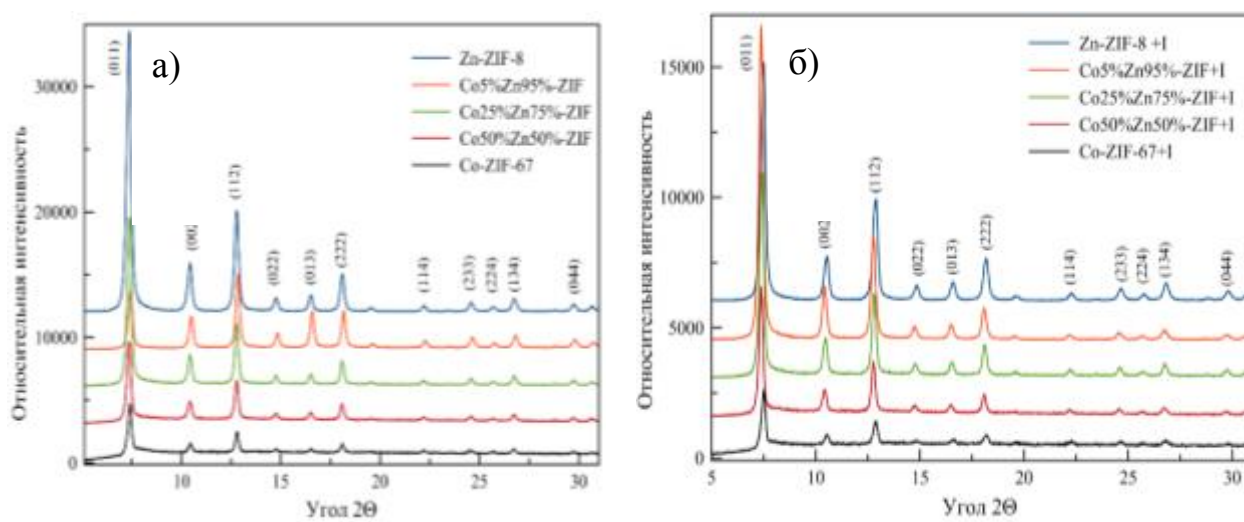


Рисунок 6 - Рентгеновская дифракция образцов биметаллических $\text{Co}_x\text{Zn}_{y-x}\text{ZIF}$ цеолитов, полученных с помощью микроволнового синтеза, до (а) и после (б) взаимодействия с молекулами I_2

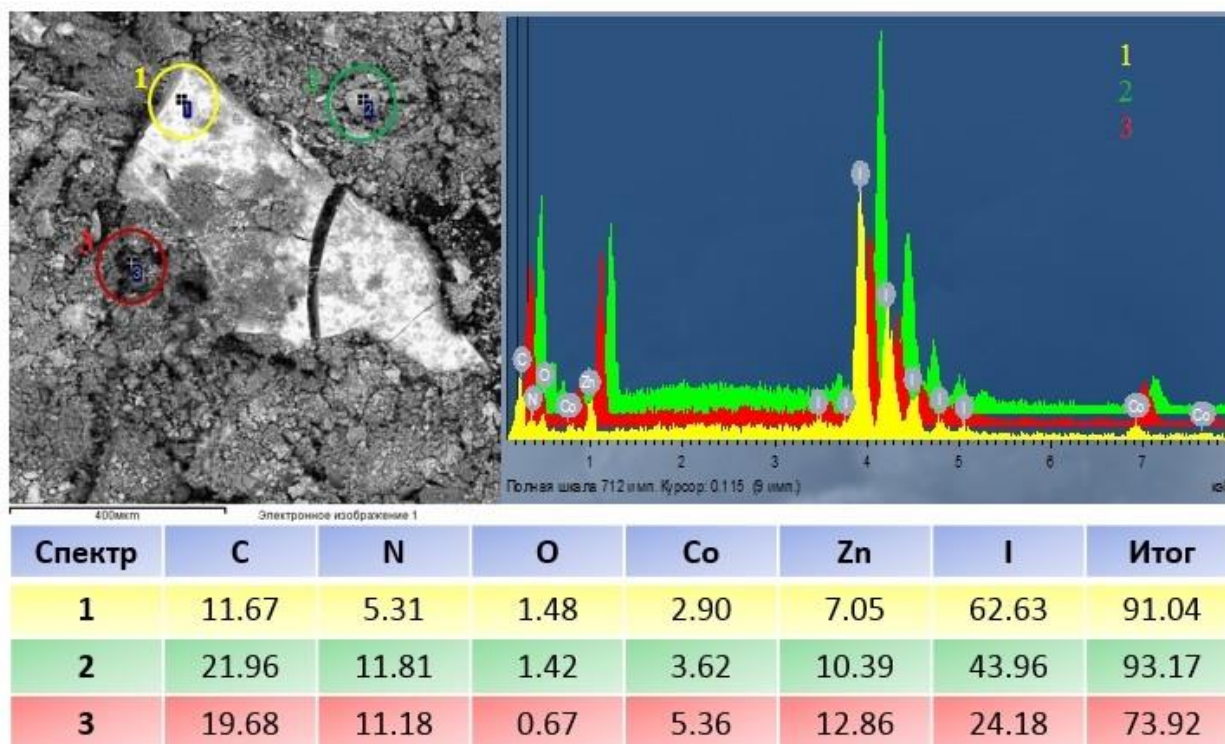


Рисунок 7 - Данные сканирующей электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа образца Co-ZIF-67 после взаимодействия с парами йода (слева сверху – СЭМ изображение, справа сверху – энергодисперсионный спектр из трёх выбранных участков образца, снизу – расшифровка к энергодисперсионным спектрам)

Дополнительные исследования образца Co-ZIF-67 с помощью метода рентгенофлуоресцентной микроскопии (рис. 7), показали наличие йода в образце. Предварительно йод с поверхности был устранён при нагревании.

Моделирование спектров XANES K -краёв Zn и Co подтвердило, что локальная структура металлических и биметаллических цеолитов схожа, и никак не зависит от соотношения Zn:Co. Было показано [7], что в процессе сорбции молекулы I_2 входят внутрь пор цеолита, при этом, не образуя каких-либо дефектов кристаллической структуры. Поскольку структура биметаллических цеолитов схожа со структурой Zn-ZIF и после взаимодействия с йодом она не изменяется, о чём свидетельствуют данные рентгеновской дифракции (рис. 7) и спектроскопии XANES, можно сделать

вывод о том, что полученные при микроволновом синтезе биметаллические цеолиты поглощают молекулы йода внутрь пор [А6].

Полученные нами и описанные в разделе 4 результаты позволили сформулировать *третье* научное положение.

В **заключении** приведены основные результаты и выводы работы:

1) в результате анализа методом XANES впервые полученных экспериментальных рентгеновских спектров соединений меди, цинка и свинца в почве и почвенных фракциях и их теоретических расчётов определены особенности локальной атомной и электронной структур и показано, что при внесении ионов тяжёлых металлов в виде оксидов и нитратов в почву изменяется их локальное окружение;

2) показано, что концентрация вносимого тяжёлого металла не оказывает влияния на механизмы трансформации его локального окружения в почве;

3) имеет значение форма внесения металла в виде оксида или нитрата, так и период насыщения: основные изменения локального окружения ионов металлов в почве происходят в течение двух лет;

4) преобладающим механизмом закрепления ионов тяжёлых металлов в почве является сорбция глинистой фракцией монтмориллонита, бентонита или каолинита с замещением октаэдрических позиций алюминия атомами меди, цинка или свинца;

5) при измерении спектров рентгеновского поглощения высокого энергетического разрешения HR-XANES M_4 -края U для серии полиморфных фаз UO_3 экспериментальные спектры имеют три особенности: **A** на ~ 3727 эВ, **B** на ~ 3729 эВ и **B** на ~ 3732 эВ, которые соответствуют электронным переходам с $3d_{3/2}$ на незаполненные валентные орбитали $U(VI)$: $5f_{\delta}/5f_{\phi}$, $5f_{\pi}$ и $5f_{\sigma}$;

6) уменьшение расстояния U-O в аксиальной плоскости приводит к увеличению интенсивности особенностей **B** на ~ 3729 эВ и **B** на ~ 3732 эВ на спектрах HR-XANES M_4 -края U;

7) изменение интенсивности спектральных особенностей **Б** и **В** на спектрах HR-XANES M_4 -края U коррелирует с изменением степени ковалентности связи в полиморфных фазах UO_3 ;

8) при микроволновом синтезе биметаллических цеолитов на основе Zn/Co сохраняется такое же тетраэдрическое локальное атомное окружение атомов металлов, как и в исходных цеолитах типа Co-ZIF-67 и Zn-ZIF-67, а варьирование соотношения Zn/Co в биметаллических цеолитах не приводит к каким-либо изменениям в их структуре;

9) при взаимодействии биметаллических цеолитов с парообразным йодом происходит сорбция молекул йода в поры цеолитов до 88% от массы образца.

Список цитируемой литературы

1. Распоряжение Правительства РФ от 2 июня 2016 г. № 1082-р «Об утверждении плана основных мероприятий по проведению в 2017 году в РФ Года экологии» // <http://www.mnr.gov.ru/upload/iblock/3ee/1082.pdf>
2. Основы государственной политики в области экологического развития Российской Федерации на период до 2030 года // <http://kremlin.ru/events/president/news/15177>
3. Global Energy Statistical Yearbook 2017 // <https://www.enerdata.net/publications/world-energy-statistics-supply-and-demand.html>
4. Elzinga, E. J. Nickel sorption mechanisms in a pyrophyllite-montmorillonite mixture / E. J. Elzinga, D. L. Sparks // Journal of Colloid and Interface Science. – 1999. – V. 213, № 2. – P. 506-512.
5. Dähn, R. Th uptake on montmorillonite: A powder and polarized extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) study / R. Dähn, A. M. Scheidegger, A. Manceau, E. Curti, B. Baeyens, M. H. Bradbury, D. Chateigner // Journal of Colloid and Interface Science. – 2002. – V. 249, № 1. – P. 8-21.
6. Guillaumont, R. Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium. / R. Guillaumont, Mompean F. J. // Agency O. N. E.: Elsevier, 2003.
7. Sava, D. F. Capture of Volatile Iodine, a Gaseous Fission Product, by Zeolitic Imidazolate Framework-8 / D. F. Sava, M. A. Rodriguez, K. W. Chapman, P. J. Chupas, J. A. Greathouse, P. S. Crozier, T. M. Nenoff // Journal of the American Chemical Society. – 2011. – V. 133, № 32. – P. 12398-12401.
8. Vitova, T. The role of the 5f valence orbitals of early actinides in chemical bonding/ Vitova T., Pidchenko I., Fellhauer D., Bagus P. S., Joly Y., Pruessmann T., Bahl S., Gonzalez-Robles E., Rothe J., Altmaier M., Denecke M. A., Geckeis H. // Nature Communications. – 2017. – V. 8. – P. 16053

Основные публикации автора по теме диссертации

Статьи в журналах, индексируемых в базах Scopus и Web of Science

A1. **Podkovyrina Y.S.** Probing covalency in the UO₃ polymorphs by U M4 edge HR-XANES/ Podkovyrina Y.S., Pidchenko I., Prüßmann T., Bahl S., Göttlicher J., Soldatov A., Vitova T. // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – Vol. 712, №1. – P.012092.

A2. Nevidomskaya D.G. Comprehensive study of Pb (II) speciation in soil by X-ray absorption spectroscopy (XANES and EXAFS) and sequential fractionation / Nevidomskaya D.G., Minkina T.M., Soldatov A.V., Shuvaeva V.A., Zubavichus Y.V., **Podkovyrina Y.S.** // Journal of Soils and Sediments – 2016. – Vol. 16, №4 - P. 1183-1192.

A3. Minkina T.M. New approaches to studying heavy metals in soils by X-ray absorption spectroscopy (XANES) and extractive fractionation / Minkina T.M., Soldatov A.V., Nevidomskaya D.G., Motuzova G.V., **Podkovyrina Y.S.**, Mandzhieva S.S. // Geochemistry International – 2016. – Vol. 54, №2 – P. 197-204

A4. Minkina T.M. Speciation of copper and zinc compounds in artificially contaminated chernozem by X-ray absorption spectroscopy and extractive fractionation / Minkina T.M., Soldatov A.V., Motuzova G.V., **Podkovyrina Y.S.**, Nevidomskaya D.G.// Journal of Geochemical Exploration – 2014. – Vol.144, Part B. – P. 306-311.

A5. Minkina T.M. Molecular-structural analysis of the Cu (II) ion in ordinary chernozem: Evidence from XANES spectroscopy and methods of molecular dynamics/ Minkina T.M., Soldatov A.V., Motuzova G.V., **Podkovyrina Y.S.**, Nevidomskaya D.G / Doklady Earth Sciences – 2013. – Vol.449, №2 – P.418-421.

Тезисы и расширенные тезисы докладов на конференциях

A6. **Podkovyrina Y.S.** Investigation of bimetallic Co-Zn zeolitic imidazolate frameworks: characterization and properties/ **Podkovyrina Y.S.**, Butova V.V., Bulanova E.A.// Book of abstracts, The 6th International School for Young

Researchers “Smart Nanomaterials & X-Ray and Electron Spectroscopy Using Free Electron Laser”. - Rostov-on-Don, Russia, 2017 – P.55.

A7. Butova V.V. ZIF-67 for iodine adsorption / Butova V.V., **Podkovyrina Y.S.** Bulanova E.A., Budnyk A.P., Lamberti C., Soldatov A.V. // Book of abstracts, The 6th International School for Young Researchers “Smart Nanomaterials & X-Ray and Electron Spectroscopy Using Free Electron Laser”. - Rostov-on-Don, Russia, 2017 -P. 17.

A8. **Подковырина Ю.С.** Теоретическое исследование HR-XANES спектров M4 края урана/ Подковырина Ю.С., Пидченко И.Н., Солдатов А.В., Витова Т. // Материалы Всероссийской научной конференции студентов физиков и молодых учёных ВНКСФ-23. – Екатеринбург, Россия, 2017. – С. 110-111.

A9. **Подковырина Ю.С.** Изучение полиморфных фаз UO₃ методом HR-XANES/ **Подковырина Ю.С.**, Пидченко И.Н., Солдатов А.В., Витова Т. - Сборник тезисов XXII Всероссийской конференции «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь». – Владивосток, Россия, 2016 – С.97.

A10. **Podkovyrina Y.S.** Study of Co-based metalorganic compounds by XANES spectroscopy / **Yu.S. Podkovyrina**, E.A. Bulanova, V.V. Butova // Book of abstracts, The International Joint School "Smart Nanomaterials and X-ray Optics 2016: Modeling, Synthesis and Diagnostics". – Kaliningrad, Russia, 2016. – P.40.

A11. **Подковырина Ю.С.** Исследование α -, β -, γ -UO₃ с помощью спектроскопии HR-XANES/ Подковырина Ю. С., Пидченко И.Н., Витова Т., Солдатов А. В. // Материалы Всероссийской научной конференции студентов физиков и молодых учёных ВНКСФ-22. – г. Таганрог, Россия, 2016. – С. 137-138.

A12. **Подковырина Ю.С.** HR-XANES спектроскопия и ab-initio расчёты для изучения уранил- и уранат- соединений урана / **Ю.С. Подковырина**, А.В.Солдатов // Сборник тезисов Национальной молодёжной научной школы «Синхротронные и нейтронные исследования» СИН-НАНО 2015 – Москва,

Россия, 2015. – С. 97-98.

A13. **Podkovyrina Y.S.** U M₄ HR-XANES and ab-initio investigations of UO₃ polymorphic forms / Podkovyrina Y.S., Pidchenko I., Prüßmann T., Bahl S., Soldatov A., Vitova T. // Book of abstracts, 16th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure XAFS16. – Karlsruhe, Germany, 2015. – P. 154.

A14. **Podkovyrina Y.S.** Study of Fe₃O₄ nanoparticles with U using HR-XANES and DFT calculations / Podkovyrina Y.S., Pidchenko I., Soldatov A., Polly. R., Vitova T. // Book of Abstracts IWSN 2015 School (Smart Nanomaterials and x-ray Optics 2015. Modeling, Synthesis and Diagnostics) – Rostov-on-Don, Russia, 2015. – P.

A15. **Podkovyrina Yu.S.** High Resolution XANES Spectroscopy for Studying magnetite Nanoparticles / Podkovyrina Y.S., Pidchenko I., Soldatov A., Vitova T. // Book of Abstracts XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014). – Moscow, Russia, 2014. – P.175.

A16. **Podkovyrina Yu.S.** Speciation of uranium sorbed on magnetite/maghemite nanoparticles: HR-XANES and «ab-initio» calculations / Podkovyrina Y.S., Pidchenko I., Prüßmann T., Kvashnina K., Soldatov A., Vitova T. // Book of Abstracts, Actinide XAS Conference 2014. - Villigen, Switzerland, 2014. – P.32.

A17. **Podkovyrina Yu.S.** / Application of XAFS for study Cu, Zn in Soil / Podkovyrina Yu.S. // Book of Abstracts «Advanced Materials Design at X-ray and Neutron Facilities: Soft Matter and Nano Composites», RACIRI Summer School. - Saint-Petersburg, Russia, 2013. – P.75-77.