

атомами и увлечением атомов движущимися электронами в результате упругих соударений. Поэтому формула для эффективного заряда включает как параметры диффундирующей примеси, так и характеристики электронов проводимости [6]:

$$z^* = z_i + n l e \sigma_i, \quad (6)$$

где z_i — кулоновский заряд атома; n — концентрация электронов проводимости; l — пробег электронов; σ_i — сечение рассеяния примесного атома. К сожалению, полного расчета по формуле (6) произвести невозможно.

В приближении двухзонной модели твердого тела эффективный заряд связан с температурой [7]:

$$z^* = z_i + \frac{b}{T + \rho_0/\alpha}, \quad (7)$$

где ρ_0 и α — параметры температурной зависимости сопротивления, а b — некоторая константа. Оценка z_i , по выражению (7), дает $z_i = -233$ (1273—1473° К) и $z_i = -2$ (1373—1473° К). Значение собственного заряда (—233) не имеет, очевидно, физического смысла, и в этом температурном интервале выбранное приближение несправедливо. Но в интервале температур 1373—1473° К заряд углерода в бериллии имеет вполне приемлемое значение. Отрицательная ионизация атомов углерода должна привести к увеличению их размеров, поэтому вряд ли справедливо мнение о том, что углерод с бериллием образует твердые растворы внедрения [5].

В работе [8] проанализированы результаты изучения электропереноса в 26 двойных системах. Оказывается, что значения подвижности и механизм миграции связаны друг с другом, причем для примесей внедрения

$$U = 0,01 \div 7,2 \frac{\text{см/ч}}{\text{в/см}}, \text{ а для примесей замещения}$$

$$U = 3 \cdot 10^{-4} \div 1,5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{см/ч}}{\text{в/см}}. \text{ В нашей работе полу-}$$

чено значение $U \approx 10^{-4}$ и ниже (см. таблицу). Таким образом, вероятно, углерод в бериллии является примесью замещения.

Из изложенного можно сделать следующие выводы: 1) изучен электроперенос углерода в поликристаллическом бериллии с крупностью зерна 56 мкм;

2) определены эффективные заряды в бериллии при 1273, 1373 и 1473° К, равные —26,5; —0,154 и —0,264 соответственно;

3) в приближении двухзонной модели твердого тела рассчитан собственный заряд углерода в бериллии ($z_i = -2$ для интервала 1373—1473° К);

4) предполагается, что в системе бериллий — углерод могут быть твердые растворы замещения.

Поступило в Редакцию 9/IV 1971 г.

ЛИТЕРАТУРА

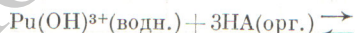
1. В. Н. Гринюк и др. «Изв. АН СССР. Металлы», 4, 77. (1967).
2. Б. И. Болтакс. Диффузия в полупроводниках. М., Физматгиз, 1961.
3. В. Зайт. Диффузия в металлах. М., Изд-во иностр. лит., 1958.
4. П. П. Кузьменко, Г. П. Гриневич. В сб. «Диффузионные процессы в металлах». Киев, 1968, стр. 5.
5. И. И. Папилов, Г. Ф. Тихинский. Физическое металловедение бериллия. М., Изд-во АН СССР, 1968.
6. В. Б. Фикс. Ионная проводимость в металлах и полупроводниках. М., Физматгиз, 1969.
7. Д. Ф. Калинович и др. «Физика твердого тела», 10, 8, 1480 (1968).
8. J. Verhoeven. J. Metals, 26, 1 (1966).

Термодинамика экстракции плутония (IV) из хлорно- и азотнокислых растворов в присутствии щавелевой кислоты

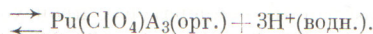
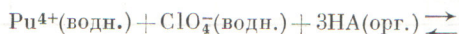
А. С. СОЛОВКИН, А. И. ИВАНЦОВ

УДК 66.061.5:546.799.4

Как показал анализ литературных [1] и собственных данных, проведенный по методикам работ [2—4], экстракция Pu (IV) из азотнокислых сред растворами 2-теоиолтрифторацетона (НА) в C_6H_6 описывается уравнениями:



а экстракция из хлорнокислых сред — также уравнением



В соответствии с этим зависимость коэффициента распределения от состава водной и органической фаз вы-

разится уравнением

$$D = \frac{a_{НА}^3}{a_{H^+}^3} \left(K_0^0 \frac{M'_{Pu^{4+}} \gamma_{Pu^{4+}} a_{НА}}{a_{H^+}} + K_{ClO_4}^0 M'_{Pu^{4+}} \gamma_{Pu^{4+}} a_{ClO_4} + K_{OH}^0 M'_{Pu(OH)^{3+}} \gamma_{Pu(OH)^{3+}} \right), \quad (1)$$

где a_i и γ_i — активности и коэффициенты активности соответствующих ионов и молекул; M'_i — доли i ионов в водной фазе; K_0^0 , K_{OH}^0 и $K_{ClO_4}^0$ — термодинамические константы равновесия указанных выше реакций.

Из сопоставления экспериментальных и расчетных значений D следует (табл. 1), что уравнение (1) позволяет удовлетворительно описать распределение Pu (IV) в широком интервале составов водной и органической фаз.

При введении в систему щавелевой кислоты коэффициент распределения Pu (IV) уменьшается, причем

Экстракция Pu(IV) растворами HA в C₆H₆ (K₀⁰ = 4 · 10⁶, K_{ClO₄}⁰ = 3,5 · 10⁶, K_{H₂O}⁰ = 2,2 · 10⁷)

Таблица 1

Концентрация, моль/л				D	
HNO ₃	LiNO ₃	HClO ₄	HA	Эксперимент	Расчет
0,127	—	—	0,0129	1,08	1,3
0,127	—	—	0,015	2,26	2,08
0,127	—	—	0,0172	3,59	3,27
1,5*	—	1,5	0,05	0,35	0,38
1,56**	3,5	—	0,19	1,54	1,61
4,98***	—	—	0,19	0,044	0,046

* γ_{Pu⁴⁺} = 0,021, γ_{Pu(OH)³⁺} = 0,039.
 ** γ_{Pu⁴⁺} = 0,12, γ_{Pu(OH)³⁺} = 0,125, γ_{H⁺} = 7,0.
 γ_{Pu(OH)³⁺} = 0,03.
 *** γ₂ соответственно равны 0,155, 0,152 и 3,74,
 γ_{Pu(OH)³⁺} = 0,014.

тывали с применением уравнения

$$[Pu(OH)C_2O_4] = \frac{\beta_{H_2C_2O_4}^0 [Pu(OH)^{3+}] \gamma_{Pu(OH)^{3+}} [H_2C_2O_4]}{a_{H^+}^2 [Pu^{4+}]}$$

Расчет всех необходимых параметров при экстракции Pu(IV) HA и ТБФ проводился по методикам, описанным в работах [2—5].

Интересно отметить, что механизм экстракции Pu(IV) HA из хлорнокислых сред не отличается от механизма, найденного для циркония [4], т. е. и в том,

Экстракция Pu(IV) раствором ТБФ (25 об. %) в декане в присутствии H₂C₂O₄ Таблица 3

Концентрация, моль/л		D	
HNO ₃	H ₂ C ₂ O ₄ · 10 ³	Эксперимент	Расчет
2,0	22,4	0,068	0,063
2,0	33,6	0,038	0,041
4,0	5,6	6,25	6,55
4,0	11,2	4,0	4,0
4,0	22,4	2,25	2,22
4,0	44,8	1,20	1,05
4,0	78,4	0,6	0,7

как показал статистический анализ экспериментальных данных, образование неэкстрагируемого HA комплексного вида протекает по единственно возможной реак-



Для расчета величины

$$D_{экстр} = \frac{[Pu(OH)C_2O_4^+] a_{H^+}^2}{[Pu(OH)^{3+}] \gamma_{Pu(OH)^{3+}} [H_2C_2O_4]} = 2,4 \cdot 10^7$$

показали, что отношение $\gamma_{Pu(OH)C_2O_4^+} / \gamma_{H_2C_2O_4} = N \approx 2,4 \cdot 10^7$. Поскольку экспериментальные значения D экстрагируемого HA (табл. 2), так и ТБФ (табл. 3) в широ-

Экстракция Pu(IV) 0,05 M растворами HA в C₆H₆ в присутствии H₂C₂O₄ Таблица 2

Концентрация, моль/л			D	
HNO ₃	HClO ₄	H ₂ C ₂ O ₄ · 10 ³	Эксперимент	Расчет
0,127	—	0,8	0,042	0,043
0,127	—	1,6	0,027	0,024
0,127	—	8,0	0,0055	0,0055
1,9	—	0,8	0,142	0,138
1,9	—	1,6	0,079	0,080
1,9	—	4,0	0,037	0,035
1,9	—	8,0	0,013	0,018

ком интервале составов водной фазы, очевидно, что в присутствии H₂C₂O₄ значения D расчи-

и другом случае в органической фазе образуются соединения одинакового состава MA₄ и M(ClO₄)₃. Однако из азотнокислых сред Pu(IV) экстрагируется в виде PuA₄ и Pu(OH)A₃, в то время как цирконий — в виде ZrA₄ и Zr(NO₃)₃. Изменение механизма экстракции плутония по сравнению с цирконием при переходе от хлорно-к азотнокислым растворам можно объяснить следующим.

Высокие электростатические характеристики иона Zr⁴⁺ приводят к тому, что при переходе от хлорнокислых к азотнокислым растворам гидратная оболочка иона Zr_{aq}⁴⁺ не претерпевает структурных изменений, причем структура гидратной оболочки благоприятствует вхождению в состав экстрагируемого HA-комплекса как иона ClO₄⁻, так и иона NO₃⁻ (в меньшей степени, см. [4]). В противоположность этому структура гидратной оболочки иона Pu_{aq}⁴⁺ меняется при переходе от хлорнокислых к азотнокислым растворам. Если в хлорнокислых растворах она близка к структуре иона Zr_{aq}⁴⁺, на что указывает вхождение в состав экстрагируемого комплекса аниона ClO₄⁻, то в азотнокислых средах изменение структуры гидратной оболочки иона Pu_{aq}⁴⁺ таково, что препятствует вхождению в состав экстрагируемого комплекса аниона NO₃⁻. Изменение структуры гидратных оболочек четырехзарядных катионов актинидных элементов при изменении состава водной фазы показано на примере ионов U_{aq}⁴⁺ [6—8] и Np_{aq}⁴⁺ [8, 9]. Естественно предположить, что тенденция к изменению структуры гидратной оболочки ионов M_{aq}⁴⁺ будет возрастать в ряду Pu_{aq}⁴⁺ < Np_{aq}⁴⁺ < U_{aq}⁴⁺ < Th_{aq}⁴⁺.

Поступило в Редакцию 4/VI 1971 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Плутоний. Справочник. М., Атомиздат, 1971.
2. А. С. Соловкин. «Ж. неорган. хим.», 15, 1914 (1970).
3. А. С. Соловкин. «Атомная энергия», 30, 545 (1971).
4. А. С. Соловкин, А. И. Иванцов. «Ж. неорган. хим.», 16, 22 (1971).
5. А. С. Соловкин. Высаливание и количественное описание экстракционных равновесий. М., Атомиздат, 1969.
6. А. С. Соловкин. Ж. неорган. хим., 14, 1124 (1969).
7. А. Г. Рыков, В. Я. Васильев. «Радиохимия», 12, 714 (1970).
8. В. Я. Васильев. Диссертация, Мелекес. НИИАР, 1970.
9. А. Г. Рыков, Н. Б. Блохин. «Радиохимия», 12, 717 (1971).

Модельный эксперимент по определению водо-нефтяного контакта в случае пресных пластовых вод при регистрации запаздывающих нейтронов

Я. Э. КОСТЮ, А. П. ОСИПЕНКО, В. А. ШКОДА-УЛЬЯНОВ

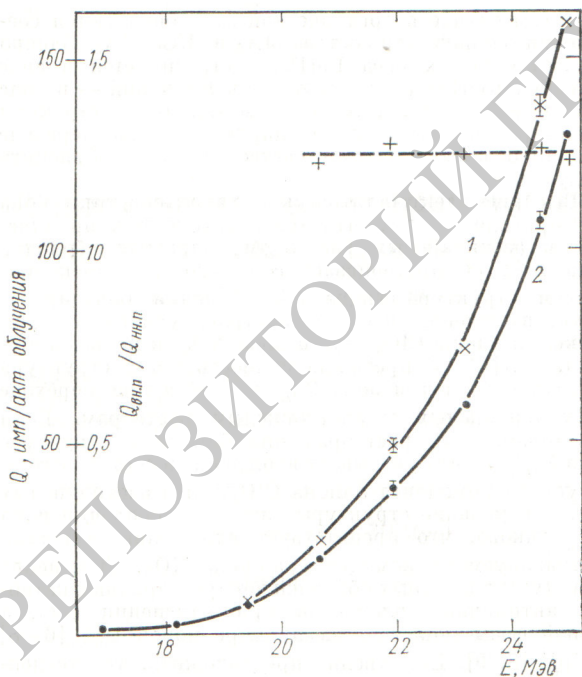
УДК 543.53

Известна актуальность разработки методики отбивки водо-нефтяного контакта (ВНК) в скважинах с маломинерализованными или пресными пластовыми водами. Приведенные в работах [1, 2] результаты предварительного эксперимента и оценочные расчеты свидетельствуют о принципиальной возможности разграничения водо- и нефтенасыщенных пластов горных пород при этих условиях, если использовать реакцию $O_8^{18}(\gamma, p)N_7^{17}$. Результаты описываемых ниже исследований, проведенных на модели скважины, подтверждают основные выводы предыдущих работ авторов.

Модель, имитирующая скважину, представляла собой металлический бак размерами $160 \times 120 \times 80$ см. Стальной колонной и цементными кольцами имитировалась обсаженная скважина. Бак разделялся на два отсека, заполняемых нефтью и водой или же смесями песок — вода и песок — нефть (пористость песка ~21%). При проведении измерений использовалась стандартная аппаратура (два независимых канала). Нейтронные счетчики СНМ-11 — детекторы излучения — заливались парафином (имитировалась заполненная скважина) и помещались в стальную трубу (колонну) на одинаковом расстоянии от γ -пучка, который проходил в пласты перпендикулярно к оси скважины. Во время проведения измерений интенсивности излучения бетатрона составляла ~10—15 р/мин на 1 м.

Заполненные отсеки бака — «пласты» — облучались до полного насыщения активности N_7^{17} (приблизительно шесть периодов полураспада). По истечении 100 мсек после выключения пучка γ -квантов автоматически запускались оба счетных канала и регистрировались запаздывающие нейтроны, образованные в пластах в результате реакции $O_8^{18}(\gamma, p)N_7^{17} \xrightarrow{T_{1/2} = 4,15 \text{ сек}} O_8^{17} \rightarrow O_8^{18} + n$.

В процессе проведенных измерений при заполнении отсеков водой и нефтью (без цементных колец, но с железной трубой) получены следующие отношения выходов запаздывающих нейтронов ($Q_{з.н}$) в зависимости от энергий бомбардирующих γ -квантов (в скобках указано, на каком расстоянии от перегородки между отсеками входит середина γ -пучка в воду или нефть):



Выход запаздывающих нейтронов на акт облучения из водоносного (1) и нефтеносного (2) пластов в зависимости от энергии падающего α -излучения (пунктирная линия — отношение выходов запаздывающих нейтронов).

E, Мэв	$Q_{з.н}$ (из воды)/ $Q_{з.н}$ (из нефти)
21,22	5,59 (30 см); 4,04 (20 см); 3,66 (10 см)
21,72	6,74 (30 см)
21,99	7,32 (30 см)

При проведении эксперимента было исследовано влияние цементных колец, которое связано с наличием