**ПРИМЕНЕНИЕ СИНХРОТРОННЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОВЕДЕНИЯ Pu(VI)**

А.С. Кузенкова1, А.Ю. Романчук1, Р.Д. Светогоров2, А.Л. Тригуб2, С.Н.   
Калмыков1

*1Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,   
химический факультет, Москва, Россия,  
 2НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия*

E–mail: kyznastya@mail.ru

Плутоний – один из самых сложных для изучения элементов, так как он может присутствовать в растворе одновременно в нескольких степенях окисления, причём химическое поведение каждой из них отличается. В литературе большое внимание уделялось поведению Pu(IV) в разных средах и очень мало изучался плутоний в окисленных формах. Одна из работ, посвящённая поведению Pu(VI) - статья Квашниной с соавторами1. В ней рассматривался вопрос образования наночастиц PuO2 из растворов Pu(VI) путём добавления аммиака в условиях присутствия карбонатов. Отмечалось, что при осаждении происходит формирование и последующее растворение метастабильной фазы пятивалентного плутония NH4PuO2CO3. Интересно отметить, что впервые аналогичная структура карбонатов Pu(V) была описана Эллингером и Захариасеном в 1954 году2 по результатам порошковой дифракции. Ницше с соавторами3 даже наблюдал формирование фаз состава NaPuO2CO3 из Pu(V) и Pu(VI) в растворах, имитирующих природные подземные воды, что поднимает вопрос о возможном стабильном существовании подобных тройных карбонатов. Однако, несмотря на возможность образования представленных твёрдых фаз Pu(V) в условиях окружающей среды, в литературе до сих пор нет единого понимания о свойствах и термодинамической устойчивости данных соединений.

В рамках данной работы поведение Pu(VI) изучалось в водных растворах на воздухе в диапазоне pH от 2 до 12. Было приготовлено несколько растворов с начальной концентрацией Pu(VI) = 10-4M с использованием NaOH для корректировки pH. В течение эксперимента контролировалась степень осаждения плутоний-содержащих фаз, а также изменение рН и Eh растворов. Кроме того, определение степеней окисления Pu в растворе проводилось методом жидкостной экстракции (Д2ЭГФК) и спектрофотометрии. Образовавшиеся твёрдые фазы были характеризованы рентгенофазовым анализом (РФА) и спектроскопией рентгеновского поглощения (XANES, EXAFS) с применением синхротронных источников, а также просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения (ПЭМВР).

Из всех растворов Pu(VI) наблюдалось медленное восстановление и осаждение плутония из раствора. Однако, при pH = 6 – 10 в течение 10 – 30 дней наблюдалось последующее растворение и переформирование твёрдой фазы с образованием наночастиц PuO2, что было подтверждено при помощи РФА, ПЭМВР и спектроскопии рентгеновского поглощения.

Из растворов с высоким значением окислительно-восстановительного потенциала (0,6 – 0,8 В) при pH=8 наблюдалось образовывание устойчивой твёрдой фазы, которая была охарактеризована при помощи РФА как карбонат плутония предположительного состава NaPuO2CO3. Данная твёрдая фаза кристаллизуется в виде крупных гексагональных кристаллов размером ⁓1 мкм. Карбонат Pu(V) был повторно получен различными методами при pH=8 и pH=10, при этом в некоторых соединениях наблюдалась примесь PuO2. Параметры решётки полученных твёрдых фаз уточнялись по порошковой дифракции по методу Ритвельда.

Благодаря спектроскопии рентгеновского поглощения с применением синхротронных источников удалось установить, что в твёрдой фазе плутоний присутствует преимущественно в пятивалентной форме (XANES спектроскопия). При моделировании полученных спектров EXAFS удалось описать локальное окружение плутония в структуре карбоната. Было обнаружено, что расстояние между плутонием и кислородом в аксиальной плоскости в структуре плутонила PuO2+ равно 1,81 Å, что значительно отличается от значений 1,94 Å, рассчитанных по порошковой дифракции Эллингером и Захариасеном4.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-73-10056.

[1] Kristina O. Kvashnina et al. *Angewandte Chemie* 58(49) (2019) 17558 – 17562.

[2] F.H. Ellinger and W.H. Zachariasen. The Journal of Physical Chemistry 58(5)(1954) 405-408.

[3] Heino Nitsche et al. *Radiochimica Acta* 66/67 (1994) 3 – 8.