**Окислительно-восстановительное поведение Pu(VI) и Pu(V) в водных растворах**

***Кузенкова А.С.***

*Аспирант, 3 года обучения*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,*

*факультет наук о материалах, 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. Ранее в статье Квашниной с соавторами[1] было показано, что образование наночастиц PuO2 из растворов Pu(VI) путём добавления аммиака происходит через формирование и последующее растворение фазы NH4PuO2CO3. А в работе Ницше с соавторами[2] наблюдалось формирование фаз состава NaPuO2CO3 из Pu(V) и Pu (VI) в растворах, имитирующих природные подземные воды. Несмотря на возможность образования представленных твёрдых фаз Pu(V) в естественных условиях, в литературе до сих пор нет подробной информации об этих соединениях.

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) 10–4 M с использованием NaOH для корректировки pH. В течение эксперимента контролировалась степень осаждения плутоний-содержащих фаз и изменение рН. Также проводился контроль окислительно-восстановительных реакций посредством измерения Eh, определение степеней окисления Pu в растворе методом жидкостной экстракции (Д2ЭГФК) и спектрофотометрии.

В растворах наблюдалось образование различных гидролизных форм Pu(VI), а также увеличение количества Pu(V) со временем. Через 10–20 дней в растворах с pH > 6 наблюдалось образование твёрдой фазы предположительного состава NaPuO2CO3, что было определено при помощи рентгенофазового анализа (РФА). Параметры решётки полученных твёрдых фаз уточнялись по порошковой дифракции по методу Ритвельда. По данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) обнаружено, что данная твёрдая фаза кристаллизуется в виде крупных гексагональных кристаллов размером ⁓1 мкм. Для определения влияния катиона на стабильность и структуру получаемых карбонатов Pu(V) были проведены синтезы при pH = 8 с использованием NaOH, KOH или NH4OH в качестве осадителя.

Благодаря спектроскопии рентгеновского поглощения 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 Захариасеном[3].

По истечении более продолжительного времени с начала эксперимента в зависимости от значения рН наблюдалось растворение NaPuO2CO3 и образование наночастиц PuO2, при этом размер частиц увеличивался с уменьшением pH начального раствора.

*Работа выполнения при поддержке гранта РНФ 23-23-00292.*

**Литература**

1. Kvashnina K.O. et al. A novel meta-stable pentavalent plutonium solid phase on the pathway from aqueous Pu(VI) to PuO2 nanoparticles // Angewandte Chemie. 2019, №58(49), p. 17558 - 17562
2. Nitsche H. et al. Long term plutonium solubility and speciation studies in a synthetic brine // Radiochimica Acta. 1994, №66/67, p. 3 – 8
3. F.H. Ellinger and W.H. Zachariasen. The crystal structure of KPuO2CO3, NH4PuO2CO3 and RbAmO2CO3 // The Journal of Physical Chemistry. 1954, №58(5), p. 405-408.