

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Кузенкова Анастасия Сергеевна

**Двойные карбонаты Pu(V) и Np(V) с катионами щелочных и
щёлочноземельных металлов: исследование структуры и поведения в
водных растворах**

1.4.13 Радиохимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук Романчук Анна Юрьевна

Москва – 2025

Оглавление

Список сокращений и условных обозначений	4
Введение.....	5
Глава 1. Литературный обзор	11
1.1 Особенности электронной структуры актинидов.....	11
1.2 Поведение актинидов в водных растворах	13
1.2.1 Поведение плутония в водных растворах	13
1.2.2 Поведение нептуния в водных растворах	24
1.3 Карбонаты плутония и нептуния.....	26
1.4 Термодинамические расчёты.....	48
1.5 Выводы из литературного обзора.....	51
Глава 2. Экспериментальная часть.....	56
2.1 Подготовка рабочих растворов Np и Pu.....	56
2.2 Синтез твёрдых карбонатов нептуния	56
2.2.1 Осаждение двойных карбонатов Np(V) с катионами щелочных металлов	57
2.2.2 Синтез двойных карбонатов Np(V) с катионами щёлочноземельных металлов	58
2.3 Синтез твёрдых фаз карбонатов плутония.....	60
2.3.1 Исследование поведения Pu(VI) в водных растворах	60
2.3.2 Осаждение двойных карбонатов Pu(V) с катионами щелочных металлов из растворов Pu(VI).....	62
2.4 Характеризация твёрдых фаз.....	63
2.4.1 Определение фазового состава и морфологии образцов	63
2.4.2 Определение областей когерентного рассеяния.....	65
2.5 Исследование растворимости твёрдых фаз	65
2.5.1 Проведение экспериментов по исследованию растворимости	65
2.5.2 Расчёт константы растворимости	66
Глава 3. Результаты и их обсуждение	67
3.1 Двойные карбонаты Np(V) с одновалентными катионами.....	67
3.2 Определение условий образования двойных карбонатов Np(V) с катионами щёлочноземельных металлов	79
3.3 Определение константы равновесия реакции растворения $Mg_{0,5}NpO_2CO_3$	101

3.4 Сравнение структур и свойств соединений двойных карбонатов Np(V)	110
3.5 Поведение Pu(VI) в водных растворах.....	112
3.5 Поведение Pu(VI) в водных растворах при повышенной температуре.....	121
3.6 Уточнение механизмов образования карбоната Pu(V) из растворов Pu(VI)	125
3.7 Синтез двойных карбонатов пятивалентного плутония из растворов Pu(V)	135
3.8 Определение области термодинамической стабильности фазы KPuO_2CO_3	138
Заключение	141
Выводы	142
Список литературы	143

Список сокращений и условных обозначений

водн – водная фаза

Д2ЭГФК – ди(2-этилгексил)фосфорная кислота

ЖСС – жидкостно-сцинтилляционная спектрометрия

ИО – ионный обмен

ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

КЧ – координационное число

МПВ – модельная природная вода

нкр – нанокристаллическая твёрдая фаза

ОКР – область когерентного рассеяния

ПШПВ – полуширина на полувывсоте пика

ПЭМВР – просвечивающая электронная микроскопия с высоким разрешением

РАО – радиоактивные отходы

РД – рентгеновская дифракция

РЭМ – растровая электронная микроскопия

РФА – рентгенофазовый анализ

тв – твёрдая фаза

ТГА – термогравиметрический анализ

ТГ/ДСК – термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия

ЭДС – энергодисперсионный рентгеновский анализ

EXAFS – спектроскопия протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения

K_{sp}, K_s – произведение растворимости/константа растворимости

NEA – агенство по ядерной энергетике (Nuclear Energy Agency)

SE и BSE – электронные изображения во вторичных и обратно рассеянных электронах

SIT теория – теория с учетом специфических ионных взаимодействий

TRIS – 2-амино-2-(гидроксиметил)-пропан-1,3-диол

XAFS – спектроскопия рентгеновского поглощения

XANES – окологкраевая структура спектроскопии рентгеновского поглощения

Введение

Актуальность темы исследования

Среди приоритетных направлений развития ядерной энергетики особое значение имеет разработка надежных технологий захоронения радиоактивных отходов (РАО). Одним из перспективных способов является размещение РАО в устойчивых геологических формациях [1–4]. При проектировании таких объектов необходимо учитывать возможные неблагоприятные сценарии, включая поступление воды в пункт захоронения и последующую миграцию радионуклидов в окружающую среду [5]. Для обеспечения долговременной безопасности требуется прогнозное моделирование процессов миграции радионуклидов из мест захоронения, что, в свою очередь, предполагает установление закономерностей и количественных характеристик их взаимодействия с компонентами инженерных барьеров и вмещающих пород. Определение состава и растворимости твёрдых фаз позволяет установить максимально возможные концентрации радионуклидов в загрязнённых водах.

Исследование химических свойств плутония и нептуния осложнено из-за возможности протекания окислительно-восстановительных реакций, что связано с особенностями электронной структуры f-элементов. Так, в восстановительной среде наиболее стабильны Pu(III, IV) и Np(III, IV), а в окислительной среде – Pu(V, VI) и Np(V, VI), которые существуют в растворах в виде актиноил катиона AnO_2^+ и актинил катиона AnO_2^{2+} ($An = Pu, Np$). При этом, нептуний наиболее стабилен в пятивалентной форме, в то время как плутоний – более чувствителен к окислительно-восстановительным условиям и способен присутствовать в нескольких степенях окисления одновременно. В природных водах самым распространённым анионом является карбонат, а преобладающими катионами — ионы щелочных и щёлочноземельных элементов. Ввиду радиотоксичности и сложности работы с актинидами, их соединения остаются малоизученными.

Степень разработанности темы исследования

Несмотря на наличие работ по исследованию структур двойных карбонатов Np(V) и Pu(V), зачастую данные об этих соединениях разрознены и не согласованы.

На сегодняшний день есть только две решённые и описанные с достаточной достоверностью структуры: $\text{LiNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [6] и $\text{NH}_4\text{NpO}_2\text{CO}_3$ [7]. К тому же, большинство работ посвящено исследованию соединений двойных карбонатов Np(V) и Pu(V) с катионами щелочных металлов, а для щёлочноземельных металлов есть лишь одна работа, описывающая только предположение о возможности синтеза этих соединений [8].

В термодинамических данных по соединениям двойных карбонатов пятивалентных актинидов также существуют значительные пробелы. На сегодняшний день известно лишь несколько констант равновесия растворения (произведение растворимости, ПР) соединений нептуния с катионами щелочных металлов [9,10] и отсутствуют данные об аналогичных соединениях двойных карбонатов Pu(V) . Данная проблема может быть связана с экспериментальными сложностями при установлении термодинамических параметров в системах с актинидами и карбонат-ионами.

Цель и задачи исследования

Целью работы является определение условий формирования, кристаллической структуры и растворимости в водных растворах двойных карбонатов Pu(V) и Np(V) с катионами щелочных и щёлочноземельных металлов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- Установление условий формирования двойных карбонатов Np(V) с катионами K^+ , Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} , установление их кристаллической структуры и морфологии.
- Экспериментальное определение произведения растворимости $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$, $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$ и KNpO_2CO_3 .
- Определение условий формирования двойных карбонатов пятивалентного плутония из растворов Pu(V) и Pu(VI) .

Научная новизна

- Впервые установлены структуры ромбического карбоната Np(V) состава $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, гексагонального карбоната Np(V) состава KNpO_2CO_3 и уточнена структура гексагонального KPuO_2CO_3 .
- Впервые получены твёрдые фазы двойного карбоната Np(V) с катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} . Проведён рентгеноструктурный анализ и определены параметры кристаллической ячейки для соединений: $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Впервые получено соединение $\text{Mg}_{0,5}\text{PuO}_2\text{CO}_3$.
- Экспериментально определены произведения растворимости для синтезированных соединений: $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KNpO_2CO_3 .
- Установлена область стабильности двойного карбоната Pu(V) -калия в диапазоне.

Теоретическая и практическая значимость работы

Для создания модели долгосрочного поведения плутония и нептуния в ближней и дальней зонах хранилищ РАО получены сведения о структуре двойных карбонатов Np(V) и Pu(V) , которые могут образоваться при взаимодействии с природными водами и компонентами инженерных барьеров. Установлены условия образования этих фаз, а также определены термодинамические параметры, необходимые для описания растворимости двойных карбонатов нептуния $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KNpO_2CO_3 .

Методология и методы исследования

Основным методом синтеза двойных карбонатов пятивалентных актинидов было прямое химическое осаждение из раствора, содержащего Np или Pu , в присутствии карбонатов. При этом в процессе синтеза проводилась постоянная характеристика растворов с контролем концентраций плутония и нептуния при помощи жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии (ЖСС), определение их физико-химических форм спектрофотометрией в видимом и ближнем

инфракрасном (ИК) диапазоне, определение степени окисления плутония методом экстракции, а также постоянный мониторинг значений pH и Eh.

Результирующие твёрдые фазы были охарактеризованы методами синхротронной рентгеновской дифракции (РД), спектроскопии рентгеновского поглощения (XANES, EXAFS), термогравиметрии (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), просвечивающей и растровой электронной микроскопии (ПЭМ и РЭМ), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), спектроскопии комбинационного рассеяния.

Исследование растворимости твёрдых фаз проводилось в режиме недонасыщения с постоянным контролем концентрации компонентов при помощи ЖСС и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Проводилось определение физико-химических форм актинидов в системе при помощи спектрофотометрии, постоянно контролировалось значение pH и Eh в системе, а также контролировалось состояние твёрдой фазы.

Основные положения, выносимые на защиту

- Двойной карбонат Np(V) с Na^+ состава $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, представляет собой слоистую структуру, образованную анионными ромбическими слоями $[\text{NpO}_2\text{CO}_3]_n^{n-}$ (с симметрией примитивной прямоугольной решётки Браве) и межслоевыми гидратированными катионами $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3]_n^{n+}$, а двойной карбонат Np(V) с K^+ состава KNpO_2CO_3 имеет гексагональную слоистую структуру с анионными слоями $[\text{NpO}_2\text{CO}_3]^-$ и катионами K^+ между ними.
- Соединения $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с ромбической решеткой и $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с моноклинной решеткой могут быть получены методом ионного обмена из фазы $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в растворах хлоридов двухвалентных катионов.
- В ряду двойных карбонатов Np(V) с катионами Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} соединение KNpO_2CO_3 обладает наибольшей термодинамической стабильностью.
- Соединения KPuO_2CO_3 и $\text{Mg}_{0,5}\text{PuO}_2\text{CO}_3$ могут быть получены методом медленного химического осаждения из раствора Pu(VI) .

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.13 Радиохимия по следующим областям исследований: Соединения радиоактивных элементов. Синтез. Строение. Свойства. Окислительно-восстановительные реакции радиоактивных элементов. Состояние и распределение радионуклидов в различных фазах. Процессы фазообразования и коллоидообразования. Формы существования и миграции радионуклидов в природных средах. Научные основы радиохимической технологии и проблемы обращения с радиоактивными отходами.

Степень достоверности

Достоверность полученных результатов определяется использованием современного оборудования, воспроизводимостью полученных результатов и соответствием расчётных и экспериментальных результатов.

Личный вклад автора заключается в критическом обзоре литературных данных, постановке задач; проведении экспериментальных работ по синтезу двойных карбонатов $Np(V)$ и $Pu(V)$, проведении экспериментов по растворимости; термодинамическом моделировании растворимости; анализе и обработке экспериментальных данных, в том числе, результатов спектроскопии рентгеновского поглощения, просвечивающей и растровой электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, термогравиметрии, спектроскопии комбинационного рассеяния; обобщении и систематизации результатов, подготовке публикаций по выполненной работе. Решение структур полученных соединений проводилось совместно с сотрудниками кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ к.х.н., с.н.с. Цымбаренко Д.М. и Шаульской М.Д. Личный вклад автора в совместных публикациях преимущественно основополагающий.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы были представлены в виде стендовых и устных докладов на следующих российских и международных научных конференциях: Международная научная конференция студентов, аспирантов и

молодых учёных «Ломоносов», 2023 (Москва, Россия); Международная конференция «Синхротронное излучение и лазеры на свободных электронах» (СИ и ЛСЭ – 2024) (Новосибирск, Россия); Всероссийская школа-конференция «Актуальные проблемы неорганической химии: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов» 2022 (Московская область, Россия); Международный форум природоподобных технологий: Курчатовский форум синхротронных и нейтронных исследований (Курчатов ФСНИ-2023) (Москва, Россия); XXIII межвузовская молодежная научная школа-конференция имени Б. С. Ишханова "Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине" (Москва, Россия); Школа молодых ученых «Научные основы завершающих стадий ядерного топливного цикла» (Московская область, Россия); Российская конференция по радиохимии «Радиохимия 2022» (Санкт-Петербург, Россия), «Радиохимия 2025» (Красноярск, Россия); Goldschmidt 2023 (Лион, Франция); 10th International Conference on Nuclear and Radiochemistry (NRC10) 2024 (Брайтон, Англия); XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии 2024 (Федеральная территория «Сириус», Россия).

Публикации

Основные результаты, положения и выводы диссертации изложены в 4 статьях в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в МГУ имени М.В.Ломоносова по специальности и отрасли наук.

Структура и объём работы

Диссертационная работа изложена на 153 страницах печатного текста и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка цитируемой литературы. Список цитируемой литературы содержит 147 наименований. Работа содержит 12 таблиц и 64 рисунка.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Особенности электронной структуры актинидов

Актиниды представляют особый интерес к изучению из-за особенностей их электронной структуры. Атомные орбитали $5f$ и $6d$, очень близки по энергии и способны участвовать в образовании связи. Конфигурации основного состояния от протактиния до нептуния занимают обе орбитали $5f^{n-1}6d$ ($n = 2 - 4$), тогда как конфигурация $5f^n$, аналогичная ряду лантаноидов, описывает основное состояние Pu ($n = 6$) и последующих членов ($n = 7-14$).

Особенность химии плутония заключается в том, что он может присутствовать в растворе одновременно в нескольких степенях окисления (III, IV, V и VI). Кроме того, было доказано существование $Pu(VII)$ [11,12], а недавние исследования показали возможность существования $Pu(VIII)$ [13–15], так как плутоний имеет 8 валентных электронов $5f^6$. В 2017 году было также подтверждено существование органометаллических комплексов $Pu(II)$ [16].

Эти свойства объясняются особенностями электронной конфигурации плутония. Изолированные атомы Pu содержат 8 валентных электронов с конфигурацией $5f^6$. Различие в энергии $6d$ и $5f$ орбиталей очень незначительно, и это приводит к «конкуренции» между конфигурациями $5f^n$ и $5f^{n-1}6d$ в образовании молекулярных связей. Согласно «концепции актинидов» Сиборга, $5f$ оболочка элементов после актиния начинает заполняться таким образом, что электронные конфигурации актинидов и лантаноидов должны быть совершенно аналогичными, а элементы этих двух семейств должны вести себя одинаково [17]. Причина различия между «лёгкими» актинидами (до Am) и лантаноидами связана с большей радиальной протяжённостью $5f$ орбиталей, по сравнению с $4f$ (Рисунок 1). Сложная электронная структура плутония была объектом исследований для учёных теоретиков более 50 лет. Арко с соавторами [18] представил наиболее свежий взгляд на электронную структуру актинидов, включая плутоний. Актиниды имеют заполненную $5f$ электронную оболочку, аналогично редкоземельным элементам с заполненной $4f$ электронной оболочкой. При этом $5f$ электроны более

лёгких актинидов по своему поведению больше похожи на 5d электроны переходных металлов, чем на 4f редкоземельных.

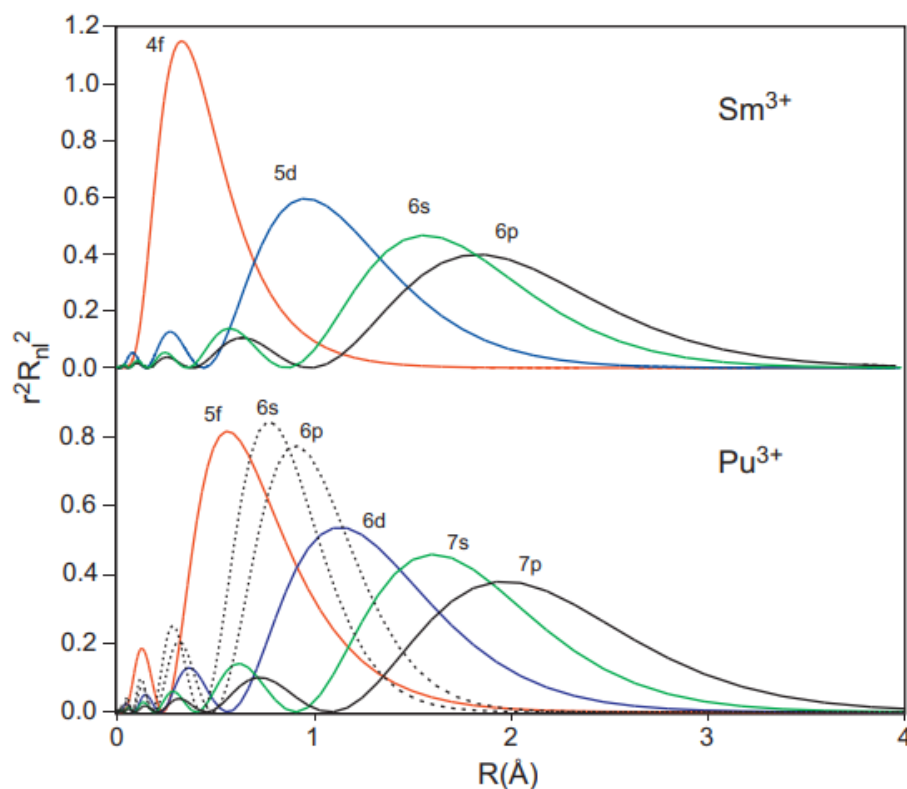


Рисунок 1 – Функция радиального распределения Pu^{3+} и Sm^{3+} [19]

В легких актинидах, вплоть до плутония, каждый дополнительный 5f-электрон (как и каждый d-электрон в переходных металлах) переходит в зону проводимости, где увеличивает силы химической связи, сближая атомы и приводя к уменьшению атомного объема. Начиная с америция, электроны 5f ведут себя как электроны 4f редкоземельных элементов, локализуясь в каждом узле решетки и становясь химически инертными. При отсутствии вклада 5f в связь, атомный объем америция внезапно увеличивается и лишь слегка сжимается с увеличением атомного номера, поскольку 5f-электроны остаются локализованными в оставшейся части ряда. Как показано на Рисунок 2, такое поведение похоже на поведение лантаноидов. Легкие актиниды не обладают локальными моментами и все валентные электроны находятся в зоне проводимости, тогда как тяжелые актиниды и лантаноиды обычно обладают локальными моментами.

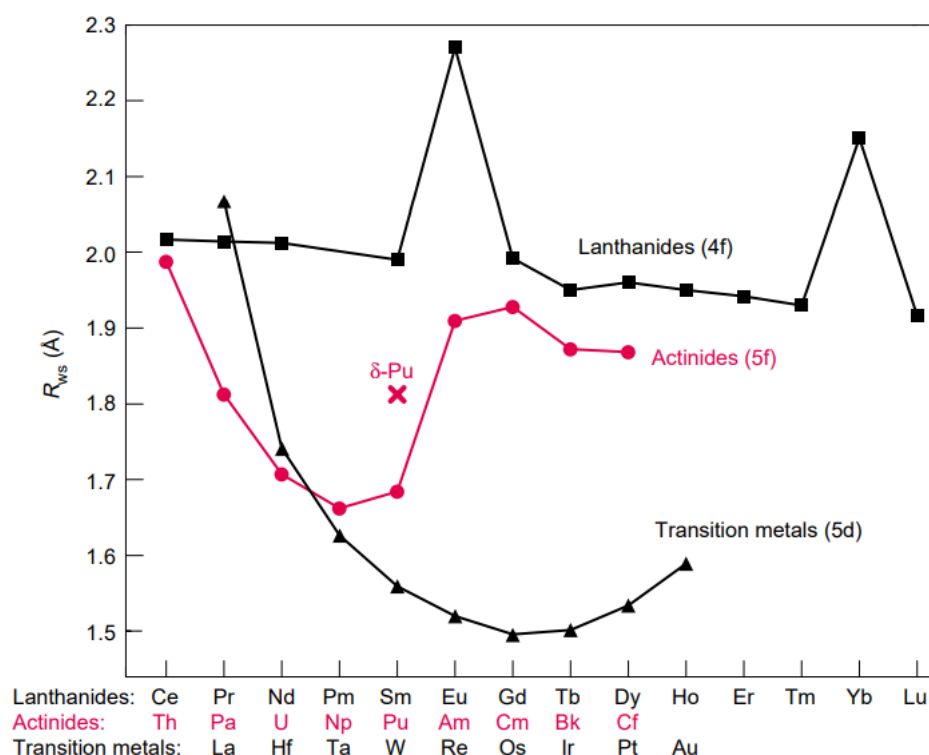


Рисунок 2 – Радиус Вигнера-Зейтца для актинидов, по сравнению с лантаноидами и 5d-переходными металлами [20]

1.2 Поведение актинидов в водных растворах

1.2.1 Поведение плутония в водных растворах

Химия плутония в водном растворе уникальна и богата. Пять степеней окисления: Pu(III), Pu(IV), Pu(V), Pu(VI) и Pu(VII) можно получить и стабилизировать в водном растворе при соответствующих условиях. Низшие степени окисления Pu(III) и Pu(IV) обычно более стабильны в кислом растворе, тогда как более высокие степени окисления Pu(VI) и Pu(VII) предпочтительнее в щелочных условиях. Четырехвалентный плутоний является наиболее стабильным и, следовательно, наиболее изученным, за ним следует плутоний в трехвалентном и шестивалентном состояниях. Пятивалентный плутоний наиболее стабилен в разбавленных состояниях в растворах с близкими к нейтральному значениями pH. Хотя Pu(V) был обнаружен наряду с другими распространенными степенями окисления, исследования растворимых комплексов этой степени окисления не получили широкого распространения до 1990-х годов, когда поведение плутония в матрицах окружающей среды приобрело важное значение.

В сильноокислых условиях, не образующих комплексы, например, в растворах хлорной кислоты, как Pu(III), так и Pu(IV) существуют в виде простых гидратированных ионов Pu^{3+} или Pu^{4+} , сохраняющих свой общий формальный заряд. Катионы пятивалентного и шестивалентного плутония имеют настолько большие положительные заряды, что в водном растворе они образуют уникальный класс диоксо-катионов PuO_2^+ и PuO_2^{2+} , которые обычно называют плутоноил- и плутонил-ионами соответственно. По оценкам, эффективные заряды этих плутонильных катионов составляют 2,2 и 3,3 соответственно [21]. Семивалентный плутоний нестабилен в кислом растворе и может быть получен только в условиях сильнощелочного раствора. В щелочных условиях семивалентный плутоний образует тетраоксо-форму PuO_4^- , которая всегда координируется с гидроксид-ионами, образуя $\text{PuO}_4\text{OH}_2^{3-}$.

Существование диоксо-ионов в Pu(V) и Pu(VI) (PuO_2^+ и PuO_2^{2+} соответственно) первоначально было основано на кристаллографических данных твёрдых соединений плутония. Для Pu(VI) данные рентгенофазового анализа (РФА) структур $\text{NaPuO}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3$ и $\text{Cs}_2\text{PuO}_2\text{Cl}_4$ подтвердили, что соединения изоструктурны соответствующим аналогам урана, нептуния и америция и содержат линейное звено PuO_2^{2+} [22]. Для Pu(V) также была определена формула PuO_2^+ благодаря существованию PuO_2^+ в структуре KPuO_2CO_3 [23] и отчасти из-за окислительно-восстановительной пары Pu(VI)/Pu(V), реакция в которой обратима и не зависит от концентрации ионов водорода (за исключением сдвига потенциала вследствие гидролиза). Это свидетельствовало об отсутствии структурной перестройки при окислительно-восстановительном процессе и, следовательно, о том, что содержание кислорода в обоих ионах одинаково.

Недавние исследования спектроскопии рентгеновского поглощения и колебательной спектроскопии обеспечивают более подробную характеристику растворимых форм ионов плутония во всех степенях окисления. В некомплексообразующих кислых условиях Pu(III), Pu(IV), Pu(V) и Pu(VI) координируются молекулами воды, в результате чего образуются гидратированные катионы $\text{Pu}(\text{OH}_2)_n^{3+}$, $\text{Pu}(\text{OH}_2)_n^{4+}$, $\text{PuO}_2(\text{OH}_2)_n^+$, $\text{PuO}_2(\text{OH}_2)_n^{2+}$ соответственно

(Рисунок 3 – Структуры акваионов Pu(III), Pu(IV), Pu(V), Pu(VI) Pu(VII) в водных растворах. Структурный анализ в растворе с использованием EXAFS-спектроскопии (спектроскопия протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения) был использован для определения количества координированных молекул воды (n) и расстояний Pu–O в аква-ионах [24,25]. Аква-ионы Pu(V) и Pu(VI), согласно данным EXAFS, содержат две короткие плутонильные связи Pu=O длиной 1,81(1) и 1,75(1) Å соответственно, что согласуется с предположениями для диоксо-ионов. Каждое плутонильное звено координируется четырьмя или пятью молекулами воды на расстоянии Pu–O 2,47(1) и 2,41(1) Å для Pu(V) и Pu(VI) соответственно [25]. Аналогичные исследования аква-ионов UO_2^{2+} , NpO_2^{2+} и PuO_2^{2+} показывают, что координационное число 5 является наиболее распространенным для представленных катионов [26]. Теоретический анализ XANES (околокраевая структура спектроскопии рентгеновского поглощения) в сочетании с экспериментальными данными позволил по-новому взглянуть на электронную структуру этих ионов, особенно на природу связывающих взаимодействий между плутонием и аксиальными атомами кислорода Pu=O в аква-ионах PuO_2^{+} и PuO_2^{2+} [27].

Ионы Pu(VII) содержат кратные связи Pu=O, а также полиоксо-ионы с четырьмя и более оксо-группами, в зависимости от условий растворения. Обратимое восстановление в паре Pu(VII/VI) аналогично обратимому восстановлению Pu(VI/V), что подтверждает образование полиоксо-иона. Был предложен ряд анионных полиоксо форм Pu(VII), которые образуются в диапазоне концентраций гидроксидов от 0,5 до 18 М и включают $\text{PuO}_4(\text{OH}_2)_2^-$; $\text{PuO}_4(\text{OH})(\text{OH}_2)_2^{2-}$, $\text{PuO}_4(\text{OH})_2^{3-}$, $\text{PuO}_5(\text{OH})^{4-}$ или PuO_6^{5-} , в зависимости от концентрации [28–30]. Из предложенных соединений только $\text{PuO}_4(\text{OH})_2^{3-}$ имеет известный аналог в химии нептуния $\text{NpO}_4(\text{OH})_2^{3-}$ [31], который имеет весьма необычную геометрию с четырьмя короткими связями Np=O в квадратной плоскости и двумя аксиальными лигандами OH^- [31–33].

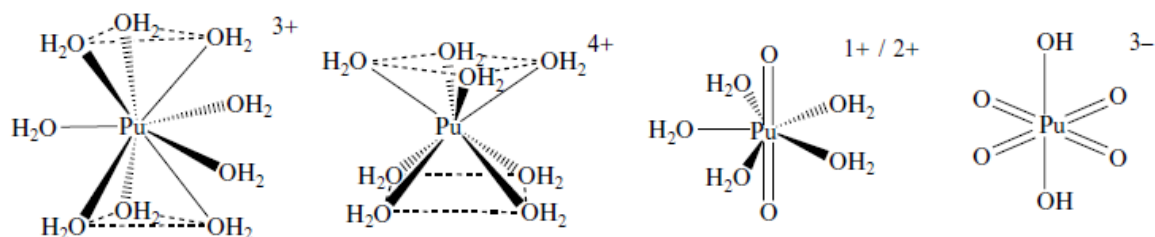
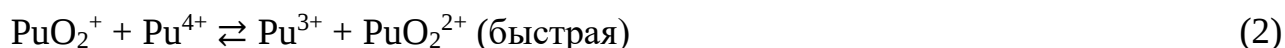


Рисунок 3 – Структуры акваионов Pu(III), Pu(IV), Pu(V), Pu(VI) Pu(VII) в водных растворах [22]

В умеренно кислых растворах Pu(V) неустойчив к реакциям диспропорционирования. Ожидается, что диспропорционирование Pu(V) на Pu(VI) и Pu(IV) или Pu(III) будет происходить по одному из двух возможных механизмов. Изучая скорость диспропорционирования Pu(V) в 0,5 М HCl, Конник [34] показал, что реальный механизм состоит из медленной реакции (1) в сочетании с быстрым равновесием (2).



с суммарной реакцией



Конник указывал, что диспропорционирование Pu(V) в условиях его эксперимента происходит по механизму уравнения (3), но при очень низких концентрациях Pu(III) механизм обязательно должен измениться на тот, который представлен уравнением (4).



Таким образом, уравнения (3) и (4) представляют собой предельные случаи диспропорционирования Pu(V), а реальный путь реакции зависит от степеней окисления плутония, присутствующих в растворе [34]. Использование уравнений (3) или (4) широко цитировалось в литературе, но оригинальные предостережения Конника об их тесной связи с условиями реакций не всегда учитывались. Без этого понимания уравнения (3) и (4) выглядели бы противоречивыми, поскольку они не предсказывают одни и те же продукты реакции (Pu^{3+} в (3) и Pu^{4+} в (4)). Во многих условиях реакций, встречающихся в лаборатории, диспропорционирование Pu(V)

может следовать обоим механизмам, и в этом случае ни одно уравнение 3 или 4 само по себе не описывает на достоверном уровне диспропорционирование Pu(V). Это кажущееся несоответствие подробно обсуждалось Сильвером [35–39], который показал, что реакция диспропорционирования при любых конкретных условиях раствора может быть выражена как линейная комбинация этих двух предельных случаев.

Примечательно, что обе реакции диспропорционирования Pu(V) имеют константы равновесия четвертого порядка и зависят от концентрации ионов водорода. Это иллюстрирует, почему растворы Pu(V) стабильны только при pH, близком к нейтральному, когда концентрация ионов водорода низкая. Многие исследователи использовали это наблюдение для приготовления растворов Pu(V) в отсутствие других степеней окисления [40–43]. Рабидо изучал кинетику и механизм реакции Pu(V)/Pu(VI) в условиях отсутствия Pu(III) [44].

Растворы Pu(VI) обычно готовят окислением в концентрированной HClO₄ при высокой температуре [45]. Кислые растворы PuO₂²⁺ в отсутствие комплексообразователей имеют желтый или оранжевый цвет. Нитрат шестивалентного плутония также можно получить путем нагревания растворов плутония в азотной кислоте почти до сухого состояния при температуре около 170°C. После охлаждения нитратного расплава образуется стеклообразное твердое вещество, которое является очень стабильной формой хранения Pu(VI) и легко растворяется в водных растворах [46].

В растворах HClO₄ Pu(VI) нестабилен по отношению к восстановлению, индуцированному α-частицами. При миллимолярных или более высоких концентрациях плутония, при значениях pH примерно от 0 до 2, скорость восстановления составляет примерно от 1,2 до 2,0 % от общего количества плутония в день [47]. При очень низких концентрациях плутония (2,2·10⁻⁵ М) скорости значительно медленнее. Сообщалось также, что ионы хлорида ингибируют α-восстановление Pu(VI) по аналогии с Pu(IV) [47].

Ньютон с соавторами [43] в своих исследованиях показали, что восстановление Pu(VI) соответствует реакции первого порядка, при этом в качестве

восстановителей выступают продукты радиолиза воды. Pu(V), в свою очередь, диспропорционирует с уравнением скорости процесса второго порядка, при этом в растворе появляются Pu (VI) и коллоидный Pu(IV):



Однако Хашке и Оберсби [48] представили экспериментальные данные из работы [43] в графическом виде и указали, что как реакция восстановления Pu(VI), так и диспропорционирование Pu(V) будут подчиняться закону скорости второго порядка. На основе этих данных, они пришли к выводу, что Pu(VI) будет диспропорционировать согласно следующему уравнению с последующим быстрым восстановлением Pu(VII) водой:



Дальнейшие исследования механизма восстановления Pu(VI) [49,50] не прояснило этот вопрос. Однако, в обзорной работе Шилова с соавторами [51] подробно изучили ряд работ, посвящённых исследованию восстановления и диспропорционирования плутония в высоких степенях окисления. Авторы утверждают, что гипотеза о том, что Pu(VI) в кислых растворах диспропорционирует в Pu(VII) и Pu(V), не может быть принята из-за высокого окислительно-восстановительного потенциала пары Pu(VII)/(VI). Плутоний(VI) восстанавливается в результате радиационно-химических реакций, вызванных его α -излучением, и образования димера (так называемый эксимер) возбужденного иона Pu(VI) с невозбужденным ионом Pu(VI), который быстро распадается на Pu(V) и H₂O₂. Плутоний(V), в свою очередь, в дальнейшем или претерпевает реакцию диспропорционирования, или при высоких концентрациях плутония в растворе может участвовать в радиационно-химических процессах.

Гидролиз Pu(VI) занимает промежуточное положение между гидролизом Pu(III) и Pu(IV), что соответствует его эффективному заряду 3,2. Тананаев [52] был одним из первых, кто изучал поведение Pu(VI) и Am(VI) в водных растворах и образование различных гидролизных форм при помощи спектрофотометрии в видимом и ближнем ИК диапазоне. Автор отметил, что интенсивность пика поглощения на длине волны 831 нм, принадлежащего к плутонил-иону PuO₂²⁺,

постепенно уменьшается с увеличением pH и при концентрации $[\text{LiOH}] = 7,5 \cdot 10^{-3}$ пик полностью исчезает. Кроме того, с увеличением концентрации анионов OH^- , автор отметил появление двух других пиков поглощения на длинах волн 850 нм и 865 нм, а при ещё большем увеличении pH пики поглощения исчезают. В результате автор сделал вывод о возможном существовании нескольких гидролизных форм Pu(VI) в разбавленных растворах ($[\text{Pu(VI)}] = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{M}$) с различными значениями pH. В работе отмечается, что при повышении концентрации актинида ожидается полимеризация, а также возможно дальнейшее осаждение Pu(VI) из раствора с увеличением концентрации OH^- .

Пашалидис с соавторами [53] изучали гидролиз $^{242}\text{Pu(VI)}$, используя спектроскопию поглощения с контролем pH в растворах 1 M NaClO_4 в диапазоне pH от 1 до 6. Первая константа гидролиза $\lg \beta_1 = 8,69 \pm 0,07$ была найдена для реакции $\text{PuO}_2^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{PuO}_2(\text{OH})^+$, которую, с использованием литературных данных, экстраполировали на нулевую ионную силу и определили значение константы при $I = 0$, которое оказалось равным $\lg \beta_1 = 8,84 \pm 0,3$. Константа образования второй гидролизной формы ($\text{PuO}_2(\text{OH})_2$) также была подсчитана авторами и оказалась равной $\lg \beta_2 = 17,58 \pm 0,2$, однако авторы отмечают достаточно маленькую область стабильности этой гидролизной формы. Как и в описанной выше работе, авторы отметили образование полимеров Pu(VI) при увеличении $[\text{PuO}_2^{2+}]$ и значений pH в растворе. На год позже Пашалидис с соавторами [54] снова изучали гидролиз Pu(VI) в атмосфере аргона при более высоких значениях pH (от 4,5 до 9,0) в 0,1 M NaClO_4 в контакте с твёрдой фазой плутония $\text{PuO}_2\text{CO}_3(\text{тв})$, которая изменилась со временем на $\text{PuO}_2(\text{OH})_2(\text{тв})$. Авторы определили основные гидролизные формы Pu(VI) как PuO_2OH^+ в около нейтральных и $\text{PuO}_2(\text{OH})_2(\text{водн})$ в слабо щелочных растворах. Были найдены константы стабильности этих двух гидролизных форм, которые согласуются с данными, найденными ранее: $\lg \beta_{11} = 8,10 \pm 0,15$ и $\lg \beta_{12} = 14,25 \pm 0,18$. Авторы сравнили первую константу с известными литературными данными для UO_2OH^+ ($\lg \beta_{11} = 8,4 \pm 0,03$) и также отметили согласование результатов.

Работа Райли с соавторами [55] была посвящена исследованию различных гидролизных форм Pu(VI) в диапазоне концентраций $10^{-2} - 10^{-5}$ М. Свежеприготовленный раствор Pu(VI) добавлялся к 5 мл 0,1 М NaNO₃ и титровался стандартизированным раствором 0,1 М или 0,01 М NaOH при постоянном измерении значений pH. В процессе титрования были измерены спектры поглощения. Концентрация Pu(VI) в растворе определялась путём расчёта кривой титрования $\frac{d(\text{объём титранта})}{d(p[H])}$ и предполагая, что разность между двумя максимумами соответствует двум эквивалентам добавленного титранта. Всего было проведено 10 титрований для концентраций 1 – 10 мМ в диапазоне pH = 2,7 – 8,4. Также было проведено титрование Pu(VI) 0,1 – 0,5 мМ в диапазоне pH = 3,7 – 7,8. По результатам экспериментов, на кривых титрования наблюдается две точки перегиба: в нуле и в двух эквивалентах добавленного основания (в расчёте на молярные эквиваленты плутонила, Рисунок 4).

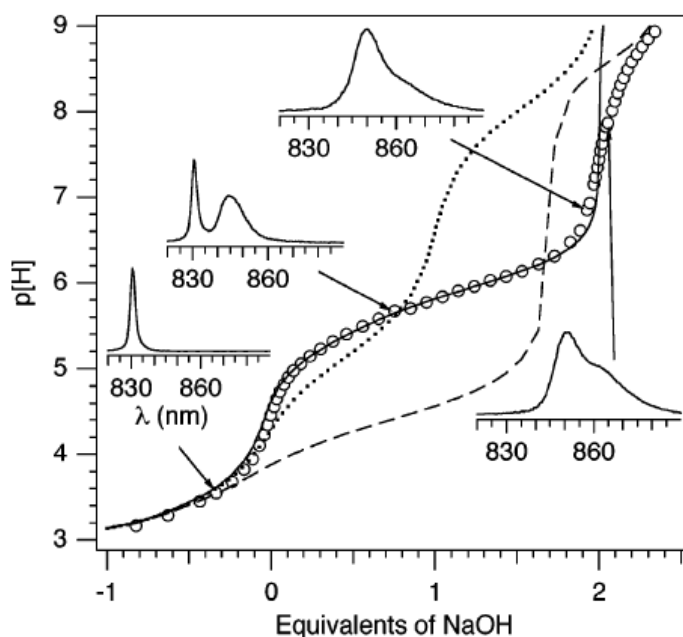
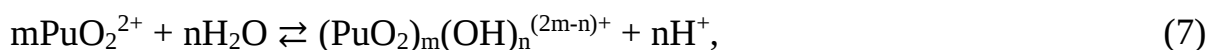


Рисунок 4 – Потенциометрическое титрование Pu(VI) раствором NaOH. Спектры поглощения, измеренные во время титрования, показаны на врезках.

[Pu(VI)] = 1 мМ, I = 0,10 М NaNO₃, T = 25°C. (кружки) - экспериментальные данные; (сплошная линия) - аппроксимация; (точечная линия) – теоретический расчёт с использованием литературных констант гидролиза Pu(VI); (пунктирная линия) – теоретический расчёт с использованием литературных констант гидролиза U(VI) [55]

Первая точка перегиба соответствует нейтрализации избытка кислоты в маточном растворе Pu(VI). Вторая точка перегиба соответствует образованию формы $(\text{PuO}_2)_m(\text{OH})_n^{(2m-n)+}$. Комбинация потенциальных физико-химических гидролизных форм, использованная для моделирования полученных результатов, включала моно-, ди- и трёхъядерные комплексы, образованных в соответствии с реакцией:



причём данная реакция могла проходить как единожды, так и многократно.

По результатам потенциометрии авторы предположили существование $(\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ и $(\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_4^0$ в диапазоне концентраций Pu(VI) в растворе $10^{-2} - 10^{-3}$ М. Молярное отношение гидроксидов плутония к общей концентрации плутония вычисляется по формуле:

$$\bar{n} = \frac{[\text{H}^+] - [\text{H}]_{\text{tot}}}{[\text{Pu}]_{\text{tot}}} \quad (8)$$

где $[\text{H}]_{\text{tot}}$ и $[\text{Pu}]_{\text{tot}}$ – общие концентрации кислоты и плутония соответственно.

На графике зависимости $\bar{n}$ от pH было показано, что видообразование в системе с концентрацией Pu(VI) выше 0,5 мМ отличается от форм, образованных в растворах при более низких концентрациях. Высокое значение $\bar{n}$ при одинаковых pH для разных концентраций Pu подтверждает образование полимерных частиц. В диапазоне >1 мМ потенциометрическое титрование лучше всего согласуется с образованием $(\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ и $(\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_4^0$. Авторы отметили, что мономеры образуются только в растворах с $[\text{Pu(VI)}] = 10^{-4}$ М и имеют формулы PuO_2OH^+ и $\text{PuO}_2(\text{OH})_2^0$. Для всех предложенных гидролизных форм плутония были получены оптические спектры поглощения, измеренные в процессе потенциометрического титрования. При низких значениях pH спектры показывают характерную линию для PuO_2^{2+} при 830 нм. Интенсивность этого пика, а, следовательно, и концентрация, уменьшаются с увеличением pH по мере протекания гидролиза. Первая гидролизная форма была обнаружена на длине волны 845 нм с коэффициентом экстинкции $270 \pm 10 \text{ см}^{-1} \cdot \text{М}^{-1}$, что соответствует $(\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$. При pH = 6,85 Pu(VI) полностью гидролизуеться и появляется вторая полоса

поглощения при 850 нм, соответствующая $(\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_4^0$. Дальнейшее повышение pH и гидролиза Pu(VI) даёт дополнительную полосу поглощения при 864 нм, что соответствует $\text{PuO}_2(\text{OH})_3^-$. При более низких концентрациях плутония (10^{-4} М) спектры поглощения были менее информативными, так как находились близко к пределу обнаружения данного метода. В 0,2 мМ растворе Pu(VI) первая гидролизная форма была обнаружена на длине волны 842 нм и соответствует PuO_2OH^+ . Спектр раствора Pu(VI) с pH = 7,95 при 0,2 мМ показывает наличие сразу двух полос поглощения: при 842 нм и при 850 нм. Авторы отмечают, что при малых концентрациях плутония отсутствует полоса поглощения на 845 нм, вместо неё максимум поглощения смещается в сторону больших длин волн, к пику 850 нм. Стоит отметить, что авторы указали на восстановление шестивалентного плутония до Pu(V) с течением времени. Так, по результатам жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии (ЖСС) концентрация Pu(VI) снизилась на 11% за 13 дней и появился заметный пик 569 нм, соответствующий Pu(V). Авторы отмечают, что изменение значений pH в исследуемых растворах могут быть объяснены изменением степени окисления плутония и изменением концентрации Pu(VI).

В работе Чо с соавторами [56] при помощи спектрофотометрии изучалось образование водных физико-химических форм плутония. Основное внимание было уделено влиянию Pu(V), полученного при восстановлении Pu(VI), на стабильность гидролизных форм Pu(VI). Для обнаружения следовых количеств ионов PuO_2^+ к спектрофотометру была подключена капиллярная ячейка с длиной оптического пути 100 см. Как следствие улучшенной чувствительности детектирования, полоса поглощения при 569 нм, относящаяся к Pu(V), детектировалась уже в течение одного дня после приготовления образца из чистого раствора Pu(VI). Первая обнаруженная гидролизная форма плутония была $(\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ при концентрациях плутония 0,1–0,12 мМ и в слабокислых условиях (pH 5–6). Константа образования $(\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ была определена как $\lg^*\beta'_{22} = -7,34 \pm 0,22$ в 0,01 М NaClO_4 . Эта двудерная гидролизная форма была нестабильна и исчезала в течение одного месяца после начала эксперимента в заданных условиях. В диапазоне нейтральных значений pH образовывалась вторая гидролизная форма

$\text{PuO}_2(\text{OH})_2(\text{водн})$ или $(\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_4(\text{водн})$ с полосой поглощения на длине волны 850 нм и оставалась стабильной более одного года. Со временем авторы наблюдали образование асимметричного плеча в районе 860 нм, которое по предположению авторов может относиться к $\text{PuO}_2(\text{OH})_3^-$. Образование первой гидролизной формы в виде $(\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, а не $\text{PuO}_2(\text{OH})^+$ как в работах, рассмотренных выше, авторы объяснили увеличением концентрации плутония, использованного в данной работе, что поспособствовало образованию димеров, вместо ожидаемых мономеров.

В следующей работе Чо с соавторами [57] сконцентрировались на изучении мономеров Pu(VI) при помощи спектрофотометрии. Чтобы исключить образование полимерных частиц, концентрацию плутония в этот раз использовали ниже 50 мкМ. К тому же авторы учли постепенное восстановление плутония и добавили окислитель NaOCl для поддержания степени окисления Pu(VI) . Следовые количества Pu(V) контролировались путем измерения окислительно-восстановительного потенциала и спектроскопии поглощения с использованием капиллярной ячейки с длиной оптического пути 100 см. Определенные молярные коэффициенты поглощения (ϵ , $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) составляли 272 ± 26 и 436 ± 33 для частиц $\text{PuO}_2(\text{OH})^+$ и $\text{PuO}_2(\text{OH})_2(\text{водн})$, соответственно. Были подсчитаны константы образования мономерных гидролизных форм Pu(VI) при ионной силе 0,01M NaClO_4 :

$$\lg^* \beta'_1 (\text{для } \text{PuO}_2(\text{OH})^+) = -5,8 \pm 0,3,$$

$$\lg^* \beta'_2 (\text{для } \text{PuO}_2(\text{OH})_2(\text{водн})) = -13,4 \pm 0,2$$

$$\lg^* \beta'_3 (\text{для } \text{PuO}_2(\text{OH})_3^-) = -24,3 \pm 0,8.$$

При сравнении полученных констант с известными в литературе константами образования мономерных гидролизных форм для U(VI) авторы заметили небольшие отклонения, которые не смогли объяснить.

Рао с соавторами [58] сконцентрировались на изучении гидролиза Pu(VI) при переменных температурах (283 – 343 K) с использованием потенциометрии, микрокалориметрии и спектрофотометрии. Полученные данные авторы описали при помощи трёх реакций гидролиза: $m\text{PuO}_2^{2+} + n\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{PuO}_2)_m(\text{OH})_n^{(2m-n)+} + n\text{H}^+$,

в которых $(n,m) = (1,1), (2,2)$ или $(5,3)$. Обнаруженные авторами гидролизные формы отлично согласуются с работами, рассмотренными выше. Константы равновесия $(\beta_{n,m})$ были определены при помощи потенциометрии при температурах 283, 298, 313, 328 и 343 К. При повышении температуры с 283 до 343 К, константы $\beta_{1,1}$, $\beta_{2,2}$ и $\beta_{5,3}$, увеличились на 1, 1,5 и 4 порядка соответственно. Усиление гидролиза при повышенных температурах авторы связывают со значительным увеличением степени ионизации воды при повышении температуры.

1.2.2 Поведение нептуния в водных растворах

Нептуний существует в водном растворе в виде ионов со степенями окисления от +3 до +7. Эти степени окисления могут изменяться в результате реакций восстановления и окисления, а также реакции диспропорционирования Np(V) . На стабильность степени окисления сильно влияют такие факторы, как присутствие окислителя или восстановителя, кислотность раствора, присутствие комплексообразующего лиганда и концентрация самого нептуния в растворе. Трехвалентный и четырехвалентный нептуний существуют в виде гидратированных катионов Np^{3+} и Np^{4+} . В кислых растворах без лиганда Np^{3+} быстро окисляется на воздухе до Np^{4+} . Даже в умеренно кислых растворах Np^{4+} подвергается значительному гидролизу. Np(III) и Np(IV) образуют нерастворимые гидроксиды в водных растворах низкой кислотности, а гидроксид Np(III) легко окисляется на воздухе до гидроксида Np(IV) . Ион пятивалентного нептуния, который является наиболее стабильной степенью окисления в растворе, и ион шестивалентного нептуния ведут себя как сильные кислоты Льюиса, и в кислом растворе эти ионы существуют в форме NpO_2^+ и NpO_2^{2+} (для Np(V) и Np(VI) соответственно). NpO_2^{2+} стабилен в кислом растворе, но относительно легко восстанавливается до NpO_2^+ . Np(V) и Np(VI) образуют гидроксиды в нейтральных и основных растворах. Растворимость этих гидроксидов в водном растворе выше, чем у гидроксида Np(IV) .

Пятивалентный ион NpO_2^+ стабилен и диспропорционирует лишь в очень кислых растворах. NpO_2^+ диспропорционирует до Np^{4+} и NpO_2^{2+} посредством реакции (9). Степень диспропорционирования усиливается, когда кислотность раствора и концентрация NpO_2^+ высоки:



$$K_{\text{диспр.}} = [\text{Np}^{4+}][\text{NpO}_2^{2+}]/[\text{NpO}_2^+]^2[\text{H}^+]^4$$

Константа равновесия увеличивается с добавлением в раствор реагентов, образующих комплексы с Np^{4+} и NpO_2^{2+} . Например, было показано, что $K_{\text{диспр.}} = 4 \cdot 10^{-7}$ для Np(V) в 1 М HClO_4 и $K_{\text{диспр.}} = 2,4 \cdot 10^{-2}$ для Np(V) в 1 М растворе H_2SO_4 [59]. Хиндман с соавторами [60] изучали реакцию (10) в среде HClO_4 с варьированием ионной силы раствора и температуры.



На основании полученных данных авторы предположили, что скорость реакции диспропорционирования уравнения (9) выражается уравнением (11).

$$-d[\text{NpO}_2^+]/dt = k[\text{NpO}_2^+][\text{H}^+]^2 \quad (11)$$

Многие научные группы работали над изучением констант образования гидроксо-комплексов нептуния [61]. В исследованиях гидролиза оксокомплекса с проведением экспериментов по растворимости [62–64] были получены меньшие константы, чем в более ранних исследованиях [65–70], что, вероятно, связано с карбонатным комплексообразованием в процессе растворения. Нек с соавторами [64] изучили гидролиз иона NpO_2^+ при 298 К, проводя эксперименты по определению растворимости в диапазоне pH 7 – 14 в 0,1, 1,0 и 3,0 М растворах NaClO_4 в атмосфере аргона, не содержащей CO_2 . В 0,1 М NaClO_4 осадок гидроксида Np(V) оставался аморфным (зелёного цвета) в течение нескольких месяцев, тогда как в 1,0 М NaClO_4 осадок переходил из аморфного в более стабильное состаренное состояние (белого цвета) за сравнительно короткое время. В 3,0 М NaClO_4 изначально образуется состаренная фаза $\text{NpO}_2\text{OH(тв)}$. С использованием теории специфического ионного взаимодействия (SIT) были рассчитаны термодинамические константы: при $I = 0$ $\lg K_{sp} = -8,76 \pm 0,05$ для аморфного $\text{NpO}_2(\text{OH})_2(\text{ам})$, $\lg K_{sp} = -9,44 \pm 0,10$ для состаренного $\text{NpO}_2(\text{OH})_2(\text{тв})$,

$\lg\beta_1 = 2,7 \pm 0,2$ для гидролизных форм NpO_2OH и $\lg\beta_2 = 4,35 \pm 0,15$ для $\text{NpO}_2(\text{OH})_2$. Твердые соединения (свежеосаждённые и состаренные NpO_2OH) не анализировались на предмет возможного включения ионов натрия в структуру, однако кривые растворимости, полученные для двух твердых веществ в 1,0 М NaClO_4 , убедительно свидетельствуют о том, что они имеют схожую стехиометрию.

1.3 Карбонаты плутония и нептуния

Карбонаты плутония представляют особый интерес для изучения в контексте обсуждения поведения плутония в окружающей среде, включая аспекты минералогии актинидов и изоляции ядерных отходов. Схемы разделения на основе карбоната, в которых используются зависящие от pH свойства комплексообразования этого лиганда, были предложены в качестве альтернативы процессам кислотной или органической экстракции отработавшего ядерного топлива [71]. Некоторые особенности карбонатного комплексообразования являются общими для различных ионов плутония. Актинильные ионы PuO_2^+ и PuO_2^{2+} имеют пентагональную и гексагональную бипирамидальную структуру, в которой линейная трехатомная единица $\text{O}=\text{An}=\text{O}$ образует ось пентагонально- или гексагонально-бипирамидального координационного полиэдра по отношению к карбонато- и аква-атомам кислорода, связанным с металлическим центром. Помимо хелатирования иона плутония, карбонатные лиганды часто образуют водородные связи с водой внешней сферы или противоионами, образуя цепочки и слои в твердотельных структурах. Для всех степеней окисления константы устойчивости исходного монокарбонатного комплекса известны с наибольшей точностью, поскольку их можно определить спектрофотометрически по уменьшению/смещению характеристической полосы поглощения аква-иона. Термодинамические константы предельных карбонатокомплексов лучше известны из исследований растворимости и карбонатного титрования, чем константы, соответствующие промежуточным соединениям, поскольку первые обычно имеют большие области стабильности. Промежуточные карбонатные комплексы не

охарактеризованы ни по одной из степеней окисления. В нескольких обзорах по карбонатам актинидов и химии окружающей среды подробно описаны карбонатные комплексы плутония [71–76].

Карбонатные комплексы трехвалентного плутония обычно быстро окисляются до четырехвалентных соединений. В водных растворах Pu(III) отмечено ступенчатое образование карбонатных комплексов $\text{Pu}(\text{CO}_3)^+$ и $\text{Pu}(\text{CO}_3)_2^-$. Могут образовываться дополнительные карбонатные и гидроксокарбонатные комплексы, которые окисляются до Pu(IV). Константы образования $\lg_{10} \beta_1 = 7,5$ и $\lg_{10} \beta_2 = 12,4$ были оценены при низкой ионной силе (0,1 – 0,5 М) [77]. Эти значения не были проверены, но согласуются с хорошо известными константами карбонатокомплексов Am(III) [78].

Четырехвалентный плутоний, вероятно, образует ступенчатые комплексы $\text{Pu}(\text{CO}_3)_n^{4-2n}$ ($n = 1-5$) с увеличением pH раствора и концентрации карбоната [64]. Монокарбонат Pu(IV) формулы $\text{Pu}(\text{CO}_3)^{2+}$ получают добавлением карбоната к кислым растворам иона или опосредованным карбонатом растворением твердых гидроксидов или оксидов. Константа образования $\text{Pu}(\text{CO}_3)^{2+}$ составляет $\lg_{10} \beta_1 = (17,0 \pm 0,7)$ [79,80]. Учитывая общепринятое гидратное число Pu(IV), равное восьми, этот комплекс, вероятно, имеет шесть дополнительных молекул воды во внутренней координационной сфере. В концентрированных карбонатных растворах $\text{Pu}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ находится в равновесии с $\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$.

Капдевила с соавторами [81] изучали образование карбонатного комплекса формулы $\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ методом электронной абсорбционной спектроскопии с различной ионной силой. Изучив равновесие в уравнении (12), им удалось определить константу равновесия реакции $\lg_{10} K_5 = -(1,36 \pm 0,09)$, а также константу образования комплекса $\lg_{10} \beta_5 = (35,8 \pm 1,3)$ в 3 М растворе NaClO_4 . В обзоре NEA предлагается константа при нулевом значении ионной силы $\lg_{10} \beta_5 = (36,65 \pm 1,13)$ [61]. Путем объединения значения β_5 с константой равновесия K_5 для уравнения (12) константа образования $\text{Pu}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ при нулевой ионной силе оказалась равной $\lg_{10} \beta_4 = (37,0 \pm 1,1)$ [61].



Твердые карбонаты Pu(IV) общей формулы $M_xAn(CO_3)_y \cdot nH_2O$ были синтезированы с различными катионами ($M = Na^+, K^+, NH_4^+, C(NH_2)_3^+$; $y = 4, 5, 6, 8$) путем осаждения из растворов. Например, $[Na_6Pu(CO_3)_5]_2 \cdot Na_2CO_3 \cdot 33H_2O$ кристаллизовали из 2,5 М раствора Na_2CO_3 и охарактеризовали монокристаллическим рентгеноструктурным анализом [82]. Структура содержит ион $Pu(CO_3)_5^{6-}$, который можно рассматривать как псевдогексагональную бипирамиду с тремя лигандами CO_3^{2-} в экваториальной плоскости и двумя в аксиальных положениях, как показано на Рисунок 5. Данные XAFS для Pu(IV) в 2,5 М растворе Na_2CO_3 позволили определить длины связей и координационные числа, которые хорошо соответствуют аксиальным расстояниям $Pu=O$, несвязывающим $Pu-C$ и расстояниям $Pu-O$ в экваториальной плоскости, составляющие 2,42(1), 2,87(1) и 4,12(1) Å соответственно, обнаруженные в структуре иона $Pu(CO_3)_5^{6-}$. В зависимости от условий реакции могут образовываться зеленые аморфные порошки составов $K_4Pu(CO_3)_4 \cdot nH_2O$, $K_6Pu(CO_3)_5 \cdot nH_2O$, $K_8Pu(CO_3)_6 \cdot nH_2O$ и $K_{12}Pu(CO_3)_8 \cdot nH_2O$ [83]. Поскольку Кларк с соавторами определил ион $Pu(CO_3)_5^{6-}$ как «предельную» форму, то разумно предположить, что две последних твердых фазы будут иметь формулу $[K_6Pu(CO_3)_5][K_2CO_3] \cdot nH_2O$ и $[K_6Pu(CO_3)_5][K_2CO_3]_3 \cdot nH_2O$. Натриевые соли с формулами $Na_4Pu(CO_3)_4 \cdot 3H_2O$, $Na_6Pu(CO_3)_5 \cdot 2H_2O$ и $Na_6Pu(CO_3)_5 \cdot 4H_2O$ также описаны как светло-зеленые кристаллические соединения, которые деградируют на воздухе [83]. Аналогично сообщается о соединениях $(NH_4)_4Pu(CO_3)_4 \cdot 4H_2O$ и $[Co(NH_3)_6]_2Pu(CO_3)_5 \cdot 5H_2O$ [84].

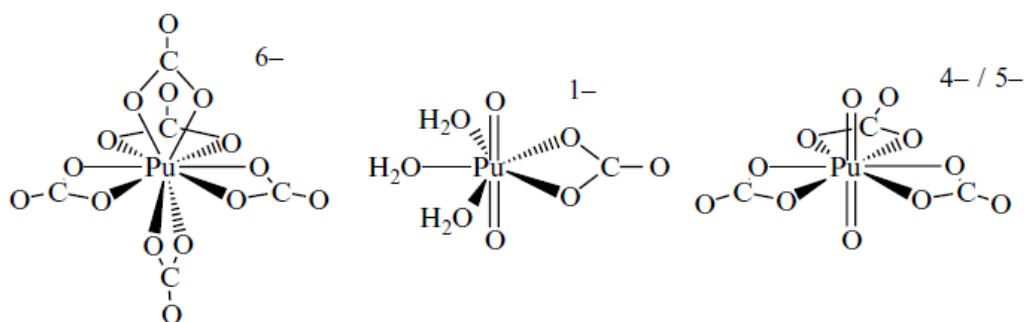


Рисунок 5 – Структуры аквакомплексов Pu(IV) с карбонат-анионами [22]

Карбонатные комплексы пятивалентного плутония получают добавлением растворов карбонатов щелочных металлов к слабокислым растворам PuO_2^+ или одноэлектронным восстановлением карбонатных комплексов Pu(VI) . Методом спектрофотометрии обнаружены моно- и трикарбонатные комплексы $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)^-$ и $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ и определены константы их образования. Напротив, бикарбонатный комплекс $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$ обнаружен не был и его существование только предполагается. С помощью чувствительной лазерной фотоакустической спектроскопии была определена константа образования $\lg_{10} \beta_1 = (4,6 \pm 0,04)$ для $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)^-$ [85]. Константа образования $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ была рассчитана с использованием уравнения Нернста из реакции обратимого восстановления шестивалентного $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ при 339 мВ (относительно стандартного водородного электрода) в 1 М Na_2CO_3 с использованием данных об известных константах образования карбонатов Np(V) , которая оказалась равной $\lg_{10} \beta_3 = 7,5$ [86,87]. Эти растворы, вероятно, изоструктурны соответствующим комплексам $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)(\text{OH}_2)^{3-}$ и $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$, которые были охарактеризованы с помощью EXAFS спектроскопии и проиллюстрированы в работах [88]. Эти комплексы имеют общую актинил-карбонатную структуру с аксиальными звеньями $\text{O}=\text{An}=\text{O}$ с длинами связи 1,85 Å и бидентатными атомами кислорода карбоната и воды, расположенными в экваториальной плоскости с образованием пятиугольного или гексагонального бипирамидального координационного полиэдра при средних расстояниях связи 2,45 и 2,42 Å соответственно. Спектры оптического поглощения не позволяют предположить, что бискарбонатный комплекс $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$ в каких-либо условиях является преобладающей формой в растворе, что согласуется с небольшой разницей между константами стабильности для моно- и трис-форм, что предполагает очень маленькое поле стабильности для этой промежуточной формы. Смешанные гидроксокарбонатные комплексы были предложены для Np(V) [89], но существование аналогичных форм Pu(V) всё ещё не подтверждены.

Твердые вещества карбоната Pu(V) , впервые были получены в 1954 году, тогда и была определена структура KPuO_2CO_3 из порошковой дифрактограммы [23]. Гораздо больше данных имеется для аналогичных солей карбонатов Np(V) ,

$M\text{NpO}_2\text{CO}_3$ и $M_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2$, где M – ион щелочного металла или аммония [8,90–99]. Представленные соединения демонстрируют структурные изменения, связанные с сходством размеров гидратированных ионов, таких как K^+ и NpO_2^+ , а также со степенью гидратации. Например, для $M\text{NpO}_2\text{CO}_3$, где в ряду $M = \text{Cs}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ и Li^+ , внутри слоя $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ на границе калий–натрий наблюдается фазовый переход из гексагональной в орторомбическую. Обе твердые фазы содержат слои актинил-карбоната, при этом гексагональные слои переходят в орторомбические смещением цепочек актинильных звеньев за счет полутрансляции вдоль кристаллографической оси (Рисунок 6). Орторомбическая структура (Рисунок 6б) более открыта, чем гексагональная структура (Рисунок 6а), которая, по-видимому, обеспечивает более тесные контакты, необходимые для более мелких катионов натрия и лития.

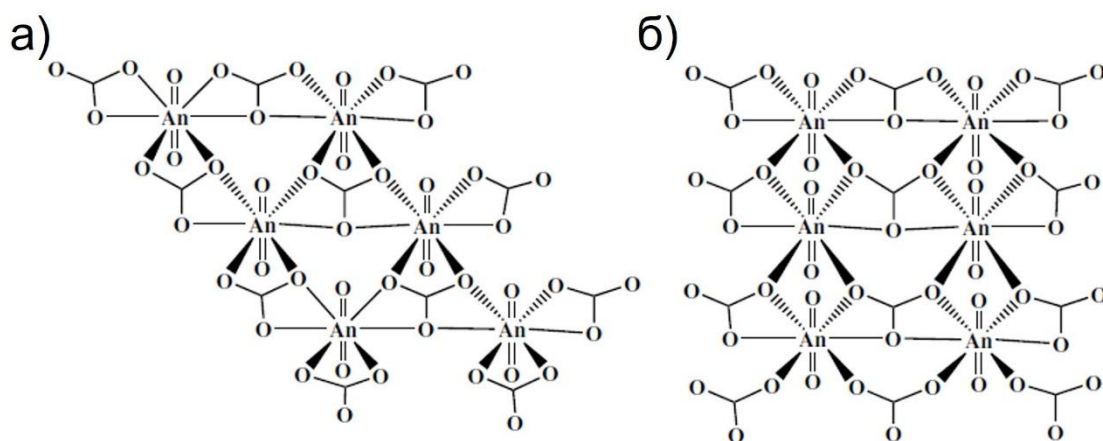


Рисунок 6 – Структуры слоёв карбонатов актинидов с а) гексагональной и б) орторомбической структурой слоя [22]

Бискарбонатное соединение $M_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2$ имеет орторомбическую структуру с псевдогексагональным слоем, аналогичным представленному на рисунке 6а, за исключением того, что половина ионов AnO_2^+ в слое анионного карбоната заменена катионами щелочных металлов. Можно предположить, что катионы M^+ и AnO_2^+ образуют чередующиеся цепочки внутри гексагонального слоя, соответствующие составу $[\text{M}_{0,5}(\text{AnO}_2)_{0,5}(\text{CO}_3)]$ внутри слоя, как показано на Рисунок 7. Катионный и анионный слои ориентированы так, что катион щелочного металла M^+ располагается непосредственно над и под линейным ионом AnO_2^+

соседних слоев. Анионный карбонатный слой и катионные слои калия выстраиваются так, что они параллельны кристаллографической оси *c*, и это обеспечивает взаимодействие $M-O=An$ между слоями и дает максимально упорядоченную структуру [74].

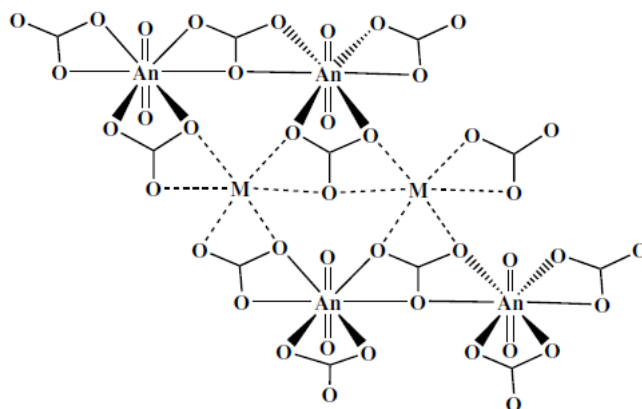
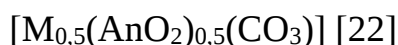


Рисунок 7 – Структура карбонатного слоя, соответствующего составу



Карбонатные комплексы шестивалентного плутония изучались в первую очередь как продолжение химии уранил-карбоната. Образование карбонатных комплексов $Pu(VI)$ увеличивается с увеличением pH и концентрации карбонатов. Пашалидис и др. [100] изучили растворимость как UO_2CO_3 , так и PuO_2CO_3 в водных карбонатных растворах и определили константы равновесия образования $PuO_2(CO_3)$, $PuO_2(CO_3)_2^{2-}$ и $PuO_2(CO_3)_3^{4-}$. Полученные результаты хорошо согласуются с более ранними исследованиями твердых соединений урана, нептуния и плутония $AnO_2(CO_3)$ в работах Ульмана и Шрайнера [101] и твердых соединений $PuO_2(CO_3)$ в работах Робуша и Виторге [102].

Оба комплекса: $PuO_2(CO_3)(\text{водн.})$, и $PuO_2(CO_3)_3^{4-}$ были обнаружены спектрофотометрически. Несмотря на то что формы $AnO_2(CO_3)_2^{2-}$ были обнаружены спектрофотометрически для $U(VI)$ и $Np(VI)$, область стабильности соответствующего аналога $PuO_2(CO_3)_2^{2-}$ оказалась настолько мала, что данное соединение экспериментально обнаружено не было. Спектрофотометрические и калориметрические исследования образования монокарбонатного комплекса гидроксида $Pu(VI)$ показали, что карбонат может конкурировать с гидроксидом в

координации с плутонием [103]. Последующие исследования растворимости и дополнительные спектрофотометрические данные позволили получить константу образования $\lg_{10}\beta_1 = (8,7 \pm 0,3)$ для $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)$ в 0,1 М NaClO_4 [100]. Порошковая рентгеновская дифракция и XAFS исследования соответствующего твердого вещества $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)$ показывают, что он изоструктурен $\text{UO}_2(\text{CO}_3)$ [104]. Эта твёрдая фаза имеет слоистую структуру, где локальным координационным окружением иона плутонила является гексагональное бипирамидальное расположение атомов кислорода с плутонильными звеньями, перпендикулярными ромбической плоскости [74]. Каждый атом плутония образует шесть экваториальных связей с атомами кислорода четырех карбонатных лигандов: две бидентатно и две монодентатно. Орторомбическая плоскость идентична показанной на Рисунок 7.

Анализ EXAFS и рентгеноструктурный анализ монокристаллов показывают, что анион $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ изоструктурен аналогу уранила, который имеет псевдогексагональную пирамидальную координационную геометрию. Было обнаружено, что расстояние в аксиальной плоскости $\text{Pu}=\text{O}$ составляет 1,74Å со средним расстоянием $\text{Pu}-\text{O}$ в экваториальной плоскости до карбонатных лигандов 2,45Å [105,106]. Константа стабильности $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ была определена на основе растворимости, калориметрии и спектрофотометрических исследований и составляет $\lg_{10} \beta_3 = (18,2 \pm 0,4)$ в 0,1 М электролитах [101,102]. Пашалидис и др. определили значение $(17,8 \pm 0,2)$ в 0,1 М растворе NaClO_4 , а NEA пересчитали их значение, чтобы исправить систематическую ошибку, и получили $(18,4 \pm 0,2)$ [107].

В отличие от химии уранилкарбоната, где бискарбонат $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ и его олигомер $(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_6^{6-}$ являются основными формами [108], бискарбонат-плутонильный комплекс $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ имеет маленькую область стабильности и ни он, ни олигомер $(\text{PuO}_2)_3(\text{CO}_3)_6^{6-}$ так и не были охарактеризованы. Подобно шестивалентным гидроксидам, реакции олигомеризации, по-видимому, резко замедляются в ряду от урана к плутонию. Было предложено существование смешанных олигомеров $(\text{UO}_2)_2(\text{PuO}_2)(\text{CO}_3)_6^{6-}$ и $(\text{UO}_2)(\text{PuO}_2)_2(\text{CO}_3)_6^{6-}$ на основе исследований оптического поглощения [76]. Аналогичным образом, другие

полимерные формы, известные для уранила $(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_3^-$, $(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{OH})_2(\text{HCO}_3)^+$ и $(\text{UO}_2)_{11}(\text{CO}_3)_6(\text{OH})_{12}^{2-}$ в условиях высокой концентрации ионов металлов или высокой ионной силы [109], не были обнаружены для плутонила.

Ницше с соавторами [110] исследовал поведение Pu(III, IV, V и VI) в растворе с составом, имитирующим условия глубинного захоронения РАО WIPP (Нью Мексико, США). В состав раствора входят различные катионы (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и K^+) и анионы (Cl^- , SO_4^{2-} , Br^-), в том числе карбонат-анионы. Преимущественно раствор состоит из катионов Na^+ и анионов Cl^- при $\text{pH} = 7$. Поведение каждой степени окисления плутония исследовалось отдельно. Начальная концентрация актинида в растворе варьировалась от $1,3 \cdot 10^{-4}$ до $5,1 \cdot 10^{-4}$ М. Авторы наблюдали окислительно-восстановительное поведение плутония в растворе и выпадение различных осадков до достижения равновесного состояния системы (в течение ~350 дней). По достижении равновесного состояния системы, общая концентрация плутония в растворе была в диапазоне от $3 \cdot 10^{-8}$ до $7,6 \cdot 10^{-7}$ М. Во всех растворах через 350 дней доминирующей степенью окисления был Pu(VI). Кроме того, в растворе, где начальная степень окисления была Pu(VI) через 328 дней наблюдалось присутствие около 28% Pu(V), а в растворе с начальным Pu(V) – 18% Pu(V) (Рисунок 8). Авторы предполагают, что высокие степени окисления плутония в качестве продуктов реакции во всех экспериментах обусловлены альфа-радиолизом раствора. Образовавшиеся твёрдые фазы во всех экспериментах были характеризованы методом РФА. Из растворов с начальной степенью окисления Pu(III, IV), по мнению авторов, образуется «полимер Pu(IV)», как, по видимому, авторы описывают наночастицы PuO_2 . Из растворов PuO_2^+ и PuO_2^{2+} , по мнению авторов, образуется карбонат Pu(V), причём из-за высокого содержания Na^+ в растворе, авторы делают вывод о составе твёрдой фазы как о $\text{NaPuO}_2\text{CO}_3$ моноклинной структуры.

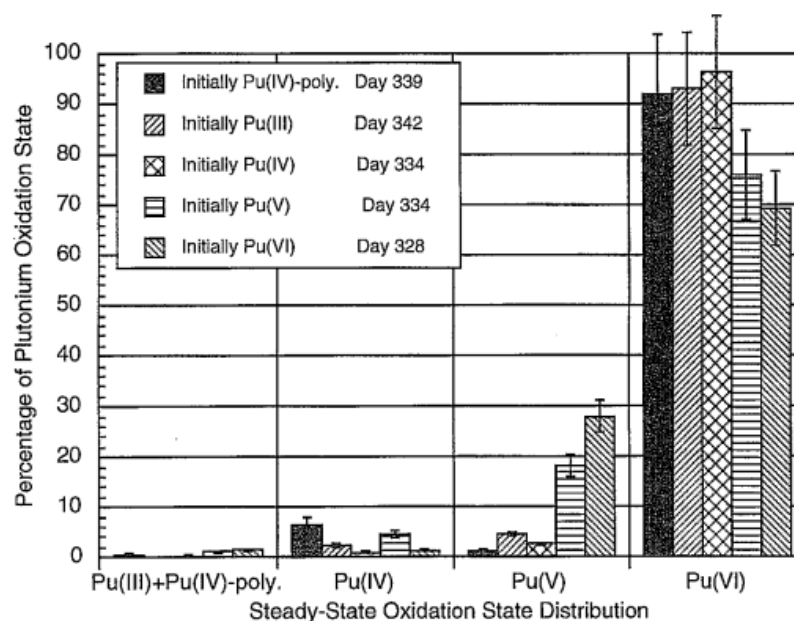


Рисунок 8 – Распределение степеней окисления плутония в равновесном состоянии в растворах, имитирующих условия глубинного захоронения РАО [110]

В работе Квашниной с соавторами [111] изучалось образование наночастиц PuO_2 из Pu(VI) в щелочных условиях при $\text{pH}=11$ и $\text{pH}=8$. Было обнаружено, что реакция протекает с образованием промежуточной твёрдой фазы. Показано, что эта промежуточная фаза содержит Pu(V) и имеет схожую с $\text{NH}_4\text{PuO}_2\text{CO}_3$ структуру. При проведении эксперимента при $\text{pH}=8$ авторы заметили такую же кинетику осаждения, как и при $\text{pH}=11$, разница отмечалась только в количестве промежуточной фазы.

Растворимость карбоната Pu(VI) в соляных растворах была исследована Райли с соавторами [55]. Синтезированная твёрдая фаза PuO_2CO_3 помещалась в растворы NaCl и NaClO_4 с различной ионной силой в присутствии карбонатов. С использованием термодинамического моделирования авторы вычислили константу растворимости PuO_2CO_3 при нулевой ионной силе ($\lg K^0_{s,0} = -14,82 \pm 0,05$).

Для Np в литературе присутствует значительно больше информации о карбонатах в твёрдой фазе. Первой публикацией, посвященной химии нептуния в карбонатных средах, была статья Нигон и соавторов [112]. В работе обсуждался синтез карбонатов Pu(V) , Am(V) и Np(V) путём осаждения из растворов карбонатов калия, натрия, рубидия или аммония. Полученные твёрдые фазы были исследованы

методом РФА, однако детально структуры соединений не были описаны. Авторы говорят, что соединения состава $\text{RbAmO}_2\text{CO}_3$ и $\text{NH}_4\text{AmO}_2\text{CO}_3$ имеют гексагональную структуру. Твёрдые фазы двойных карбонатов Am(V) , Np(V) и Pu(V) с калием, по мнению авторов, должны иметь орторомбическую структуру, что отличается от ранее полученных данных для соединения KPuO_2CO_3 [23]. В случае же натриевых карбонатов с Pu(V) и Np(V) по результатам рентгеновской дифракции образуются фазы с моноклинной структурой. Горбенко-Германов и Зенкова осаждали твердые фазы состава M-Np(V)-CO_3 (где $\text{M} = \text{K}, \text{Cs}$) разной стехиометрии, в том числе $\text{K}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{тв})$, но фазы оказались метастабильны [113].

В работе Кенана и Крузе [114] гексагональные соединения KAmO_2CO_3 и KNpO_2CO_3 синтезируются путём осаждения из пятивалентных форм при помощи 0,1 М раствора K_2CO_3 при $\text{pH}=7$. Во всех синтезах мгновенно образуется слегка окрашенный осадок, после чего раствор с осадком держался при температуре 90°C на 3-4 часа. Получившиеся осадки были промыты несколько раз при помощи 0,01 М KHCO_3 , а после несколько раз промыт сначала при помощи этилового спирта, а затем при помощи ацетона и высушен в течение ночи. Структура полученных соединений представляет собой слои $[\text{AnO}_2\text{CO}_3]^-$ ($\text{An} = \text{Am}$ или Np), соединённые между собой катионами K^+ . Компонент AnO_2^+ является линейным и параллелен оси c . Авторы отмечают, что с изменением актинида ось c уменьшается вследствие сжатия. Отсутствие изменения оси a не удивительно, так как карбонатные кислороды слабо координированы с центральным атомом, в отличие от кислородов, расположенных на расстоянии 1,94 Å. Авторы делают вывод, что изменение длины оси c наблюдается вследствие изменения расстояния в аксиальной плоскости $\text{Np}=\text{O}$ 1,98 Å и $\text{Am}=\text{O}$ 1,92 Å.

В работах Волкова с соавторами 1974 года [95–97] образцы состава $\text{K}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ синтезировались путём смешивания водных растворов пятивалентного нептуния и карбоната калия различных концентраций (применялся как прямой, так и обратный порядок добавления реактивов). Осадок выдерживали в маточном растворе в течение 1 – 2 суток, а затем отделяли от маточного раствора

центрифугированием. Осадок карбонатного соединения пятивалентного нептуния с калием, осаждённый из 0,1 – 0,2 М раствора K_2CO_3 промывался только ацетоном, а соединения, получаемые в более концентрированных растворах карбоната, быстро промывали 3 – 4 раза 0,1 М K_2CO_3 и по два раза спиртом и эфиром. Далее соединения сушили на воздухе при комнатной температуре. В результате получались соединения одинакового состава, но различных структур: модификация А – в растворах K_2CO_3 в диапазоне концентраций 1,8 – 5,6 М, а модификация В – в диапазоне концентраций 0,8 – 1,5 М. Авторы отмечают, что форма А также образуется в условиях, при которых в статье Горбенко-Германова [113] по данным химического анализа образуется фаза $K_5NpO_2(CO_3)_3$.

По результатам химического анализа у формы А содержание калия и CO_3^{2-} является повышенным при низком содержании нептуния, но при этом состав формы А не отвечает составу $K_5NpO_2(CO_3)_3$. Авторы выдвигают два объяснения:

- 1) Форма А является кристаллической модификацией соединения $K_3NpO_2(CO_3)_2$, а отклонение результатов химического анализа связано с захватом и неполным удалением K_2CO_3 из осадков.
- 2) Форма А соответствует соединению $K_5NpO_2(CO_3)_3$, а отклонение от стехиометрического содержания в ней компонентов наблюдается из-за разрушения этого соединения при подготовке к анализу.

Авторы склоняются к первому объяснению, так как дифракционная картина формы А остаётся неизменной при различных концентрациях K_2CO_3 , то есть избыток карбоната калия не входит в кристаллическую решётку формы А.

В непромытых осадках присутствует кристаллический $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$. После промывки его не удаётся найти рентгенографически, но возможно он входит в осадок в рентгеноаморфном состоянии, а повышенный захват карбоната калия формой А связан с мелкодисперсностью осадка. Кривые титрования форм А и В подобны, но различаются соотношением эквивалентов кислоты, израсходованных на титрование CO_3^{2-} и $[NpO_2CO_3]^-$, что согласуется и с данными химического анализа осадков. Эти факты указывают на неравноценность связи двух групп CO_3^{2-} в дикарбонатных соединениях нептуния.

В разбавленных растворах 0,2 М K_2CO_3 образуется твёрдая фаза изоструктурная $KNpO_2CO_3$ ($pH \approx 6$) с вариациями параметра c от образца к образцу. Количество воды в монокарбонате было переменным и имеет цеолитную природу. В работах авторов изучалось содержание воды в монокарбонатах нептуния (позже аналогичное поведение наблюдалось для плутония и америция), полученных электрохимическим восстановлением $Np(VI)$ в растворе карбоната калия (при электролизе в 0,1 – 0,2 М K_2CO_3 образуются фазы с гексагональной решёткой изоструктурные $KNpO_2CO_3 \cdot nH_2O$), а также добавлением раствора K_2CO_3 к азотнокислomu раствору $Np(V)$. Установлено, что параметр c гексагональной решётки имеет непостоянное значение и изменяется в зависимости от способа получения, влажности, температуры и времени выдержки при различных условиях. При этом характер изменения достаточно сложный. Циклическое нагревание и увлажнение одного и того же образца указывают на обратимость процесса. Наблюдаемое изменение соответствует внедрению молекул воды между слоями $[NpO_2CO_3]^-$.

Авторы отмечают, что наличие цеолитных свойств у монокарбонатов позволяет иначе интерпретировать некоторые результаты. Так, например, в статье Кенана и Крузе 1964 года [114] рассматриваемое актинидное сжатие при изменении параметра c для монокарбонатов разных актинидов, теряет смысл.

Помимо соединений нептуния, авторы в своей работе [95–97] провели синтез соединений $K_3AmO_2(CO_3)_2 \cdot xH_2O$ (Модификация А была получена в 4,7 М K_2CO_3 и модификация В – в растворах 1 и 2,3 М карбоната калия) и $K_3PuO_2(CO_3)_2 \cdot xH_2O$, синтезированного в 1 М K_2CO_3 . Анализ дифракционной картины модификаций А и В указывает на их индивидуальность и родственность в то же время. В А-модификации все линии, за исключением первой диффузной, хорошо индуцируются на основе гексагональной ячейки. Интенсивность диффузной линии изменяется от образца к образцу, что авторы связывают с возможным наличием второй фазы, но и не исключают возможную принадлежность диффузной линии к структуре дикарбонатов.

Все рефлексы модификаций А были проиндуцированы в ромбической ячейке с различными параметрами для $\text{K}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_3\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, при этом первая линия (011) и четвёртая (022) взаимосвязаны и относятся к одной серии плоскостей. Отношение осей b/a в ромбической ячейке равно $\sqrt{3}$, поэтому совпадение соответствующих $d(hkl)$ является следствием гексагональности или псевдогексагональности кристаллов формы А.

В соединениях формы В наблюдается наличие дополнительных линий, большинство из которых не подчиняется гексагональному мотиву. Рентгенограмму можно проиндуцировать в ромбической ячейке с параметрами, близкими для соответствующих соединений в А-модификации. Различие двух модификаций связано с понижением симметрии кристаллической решётки формы В, отклонении отношения b/a от $\sqrt{3}$ и появлении рефлексов $d(hkl)$, не подчиняющихся объёмноцентрированному мотиву.

При нагревании образцов модификации А ромбической структуры до 200°C наблюдается уменьшение параметров a и b , при этом увеличивается c . Авторы связывают этот факт с удалением молекул воды из структуры. Для соединений модификации В не обнаружено заметных изменений параметров при нагревании. При 450°C наблюдается фазовый переход из модификации В в А.

В следующей работе Волкова [94] проводился синтез соединений $\text{LiNpO}_2\text{CO}_3$ и $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$. Анализ рентгенограмм данных соединений показывает, что они изоструктурны друг другу, но неизоструктурны гексагональному KNpO_2CO_3 . Это возможно вследствие различного наложения одинаковых по строению слоёв $[\text{NpO}_2\text{CO}_3]^-$ или вследствие различия их строения. Пространственная группа по погасаниям определяется как $Pnnn$ для лития и $Pn\bar{m}n$ для натрия. Однако, такое сочетание элементов симметрии не удовлетворяет строению слоя $[\text{NpO}_2\text{CO}_3]^-$. Наиболее вероятно, что пространственная группа будет $Pm\bar{m}n$ или $Pm2_1n$. Из двух вариантов авторы отдают предпочтение второй группе. Слои $[\text{NpO}_2\text{CO}_3]^-$ удерживаются практически через систему контактов натрия – кислород группы NpO_2^+ .

В ряду монокарбонатов пятивалентного нептуния с Cs, Rb, NH_4 , K, Na, Li на границе калий – натрий происходит морфотропное превращение структуры слоя $[\text{NpO}_2\text{CO}_3]^-$ из гексагонального в ромбический, которые могут легко трансформироваться друг в друга вследствие сдвига цепочек атомов на половину трансляции вдоль оси a (Рисунок 9).

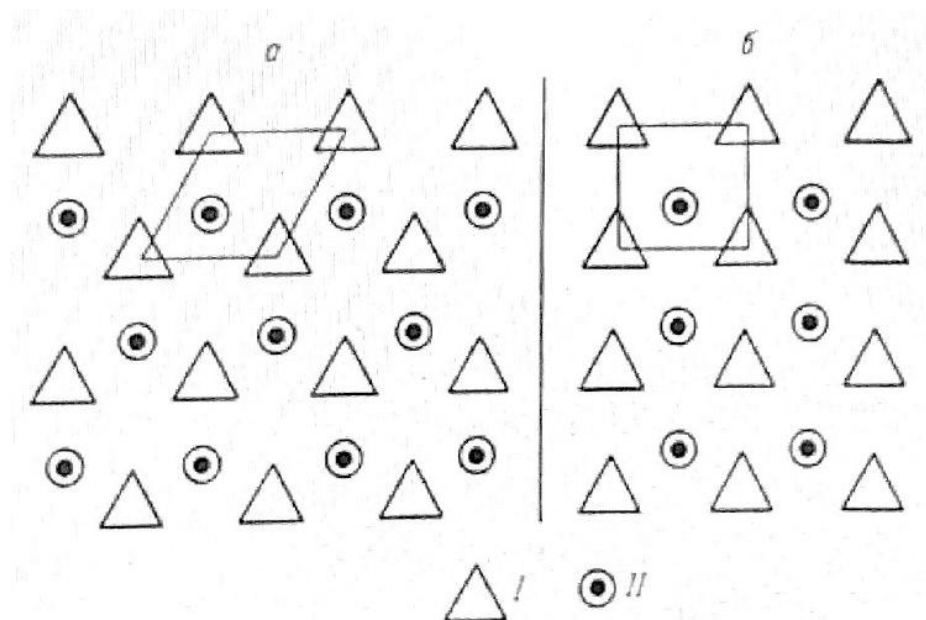


Рисунок 9 – Схема координации групп CO_3^{2-} в карбонатных комплексах пяти- и шестивалентных актинидов.

Обозначения: I – CO_3^{2-} -группа, II – NpO_2^+ [94]

Расстояние между слоями в структурах лития и натрия относительно большое (5,07 Å и 5,34 Å), несмотря на малые ионные радиусы лития (0,68 Å) и натрия (0,98 Å). Следовательно, структура ромбических кристаллов является довольно рыхлой, по сравнению с гексагональными. Слабая сила связи между анионными и катионными слоями позволяет молекулам воды проникать между слоями и образовывать различные гидратные модификации.

Различные гидратные модификации двойных карбонатов Np(V) с натрием были изучены в следующей работе Волкова с соавторами [91]. Осадки состава $\text{Na}_{0,6}\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_{0,8} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ получали путём титрования раствора нептуноила раствором NaHCO_3 до соотношения $\text{NaHCO}_3:\text{Np(V)}=1,5 - 1,6$. Была установлена формула полученного соединения как $\text{Na}_{0,6}\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_{0,8} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. Авторы сообщают, что соединение неустойчиво и в растворе 1 М NaNO_3 с $\text{pH}=8 - 9$,

доведённым раствором карбоната натрия, превращается в монокарбонат с понижением pH до 6. Авторами были предприняты попытки получить соединения с Li, K, NH₄ которые не увенчались успехом.

Было отмечено, что при нагревании исходной фазы в интервале от 60°C до 390°C существует одна фаза переменного состава $\text{Na}_{0,6}\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_{0,8} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0,7 > n \geq 0$). При нагревании параметры решётки *a* и *c* остаются постоянными, что говорит о сохранении структуры слоя $[\text{NpO}_2\text{CO}_3]^-$. При этом, в данных соединениях соотношение $\text{Np}:\text{CO}_3 = 1,25$, откуда следует, что часть атомов нептуния не помещается в анионный слой и занимает часть позиций натрия в катионном слое в виде иона NpO_2^+ .

При нагревании образца наблюдается перераспределение интенсивностей линий, что авторы обуславливают смещением атомов в катионном слое или смещением катионного слоя относительно анионного. На основании структурных расчётов формулу соединения при 350°C можно записать в виде $[\text{Na}_{0,75}(\text{NpO}_2)_{0,25}]^+ \cdot [\text{NpO}_2\text{CO}_3]^-$.

Авторы отмечают, что непрерывное изменение параметра *b* в значительных пределах обусловлено не только выходом молекул воды, но главным образом смещением катионных и анионных слоёв друг относительно друга, что приводит к закупориванию каналов, через которые выделяется оставшаяся вода, что затрудняет процесс дальнейшей дегидрации. Экспериментально было подтверждено, что отождённые образцы при высоких температурах ухудшают свою способность к поглощению воды. При этом на данных инфракрасной (ИК) спектроскопии некоторое количество воды присутствует и после нагрева до 350°C, хотя при 390°C соединение полностью разлагается.

В следующей работе Волкова [93] были синтезированы образцы двойных карбонатов нептуния состава $\text{Na}_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_{2,5} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Rb}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Осадки с натрием получали путём смешивания растворов Na_2CO_3 с Np(V) . Из растворов с концентрацией 0,3 – 1,7 моль/л выпадает соединение $\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2$, а соединение $\text{Na}_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_{2,5}$ выпадает при взаимодействии гидроокиси Np(V) с раствором 2,4 М Na_2CO_3 . $\text{Rb}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2$

образовывался при смешивании растворов с Rb_2CO_3 от 1 до 3,8 М. По данным ИК спектроскопии видно присутствие воды в результирующих твёрдых фазах.

Рентгенограммы соединений $\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2$ и $\text{Na}_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_{2,5}$ индивидуальны, но имеют значительное сходство. При повышении температуры у соединения $\text{Na}_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_{2,5}$ от 20°C до 400°C наблюдается постепенное обострение диффузных линий (за исключением первой). Одновременное присутствие диффузных и острых линий на рентгенограмме этого соединения свидетельствует, по-видимому, о частичной неупорядоченности кристаллической структуры, степень которой уменьшается с ростом температуры. Для соединения $\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2$ с ростом температуры дифракционная картина не меняется вплоть до полного разложения соединения.

При сравнении $\text{Na}_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_{2,5}$ с $\text{K}_3\text{AnO}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (А-форма, где $\text{An} = \text{Np}, \text{Am}$) [95] можно сделать вывод о том, что эти соединения изоструктурны, как и соединения $\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2$ и В-форма $\text{K}_3\text{AnO}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (в том числе соединение с плутонием), хотя между ними нет полной структурной аналогии.

Соединение $\text{Na}_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_{2,5}$, по сравнению с $\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2$ обладает более высокой симметрией, как и калиевые А-формы, в первом приближении имеет гексагональную решётку. Но при этом остаётся непроиндицирована первая диффузная линия. Её включение требует удвоения параметра а гексагональной ячейки или переход к ромбической. При нагревании наблюдается изменение параметров ячейки.

У соединения $\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2$ присутствуют дублетные линии (вместо диффузных) и появляются дополнительные рефлексы, что связано с понижением симметрии кристаллической решётки относительно $\text{Na}_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_{2,5}$. Но при этом для него сохраняются элементы гексагональной структуры.

В связи с этим, рентгенограмму можно проиндицировать используя метод гомологии при искажении гексагональной ячейки. В первом приближении кристаллическую структуру можно описать в ромбических осях. Но авторы отмечают моноклинное искажение ромбической ячейки. Кроме того, авторы отмечают, что существует набор промежуточных рентгенограмм, полученных в

различных опытах, указывающих на непрерывное изменение дифракционной картины от одного типа к другому.

Рентгенограмму $\text{Rb}_3\text{NbO}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ можно приондировать в псевдокубической ячейке, в гексагональных осях, однако истинная симметрия будет ромбической.

При сравнении параметров псевдогексагональных ячеек a , c соединений $\text{M}_3\text{AnO}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MAnO}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ можно заметить, что они идентичны, как и их объёмы. Для бикарбоната это уместно для одной формульной единицы, а для монокрбоната – для двух. Это даёт основание предполагать наличие родственных фрагментов структуры. Параметр a для монокрбоната не зависит от природы катиона: анионные слои постоянны и катион влияет только на параметр c . Тогда как для бикарбоната параметр изменяется в прямопропорциональной зависимости от ионного радиуса катиона металла. Можно предположить, что в этих структурах катионы входят в состав анионных слоёв, при этом авторы предполагают некоторые различия в способе упаковки слоёв в моно- и дикарбонатах.

Структура соединения $\text{K}_3\text{AnO}_2(\text{CO}_3)_2$ имеет объёмцентрированный мотив, вероятная пространственная группа – $Im2m$. Структура состоит из слоёв $[\text{M}_{1/2}(\text{AnO}_2)_{1/2}\text{CO}_3]$. Их можно получить путём упорядоченного замещения половины ионов AnO_2^+ на катионы щелочных металлов. Параллельно оси c образуются бесконечные цепочки атомов $-\text{O}-\text{An}-\text{O}-\text{M}-\text{O}-\text{An}-\text{O}-$. В плоскости ab цепочка $-\text{O}(\text{CO}_3)-\text{An}-\text{O}(\text{CO}_3)-\text{M}-\text{O}(\text{CO}_3)-$, где расстояние $\text{An}-\text{O}(\text{CO}_3)-\text{M}$ соответствует параметру a .

Переход от ромбической сингонии к гексагональной является переходом от упорядоченной к разупорядоченной структуре, что наблюдалось в $\text{K}_3\text{NbO}_2(\text{CO}_3)_2$ при 450 °C при переходе из модификации В в модификацию А [95,97]. При этом могут образовываться соединения, степень порядка у которых имеет промежуточное значение между этими двумя структурами. Это обстоятельство является одной из причин непрерывного изменения характера дифракционной картины для различных образцов дикарбонатных соединений.

Структуру $M_4AnO_2(CO_3)_{2,5}$ можно получить из структуры $M_3AnO_2(CO_3)_2$ путём дальнейшего замещения атомов актинидных элементов на атомы щелочных металлов в анионных слоях до соотношения AnO_2^+/M^+ в анионном слое $2/3$. Тогда анионный слой будет иметь состав $[M_{1/3}(AnO_2)_{2/3}CO_3]$. Также возможны соединения с промежуточным составом $M_{3+2x}AnO_2(CO_3)_{2+x}$, где $0 \leq x \leq 0,5$.

При переходе из слоя $[M_{1/2}(AnO_2)_{1/2}CO_3]$ в слой $[M_{1/3}(AnO_2)_{2/3}CO_3]$ должен сохраняться общий мотив структуры, а трансляционная решётка слоя должна претерпевать изменение в сторону повышения её симметрии от ромбической к гексагональной вследствие относительного избытка катионов щелочных металлов в анионном слое. При этом модификация В переходит в модификацию А. Образование типа А может быть обусловлено разупорядоченным размещением AnO_2^+ и M^+ в анионных слоях при соотношении 1:1 или уменьшением соотношения AnO_2^+/M^+ в анионных слоях.

В итоге дифракционную картину типа В образуют соединения $M_3AnO_2(CO_3)_2$ с упорядоченным расположением, а типа А – соединения состава $M_4AnO_2(CO_3)_{2,5}$ или соединения $M_3AnO_2(CO_3)_2$ с разупорядоченным расположением катионов.

Основываясь на полученных данных, авторы делают общий вывод описания карбонатных соединений. Основу структуры карбонатов составляют анионные слои состава $[M_x(AnO_2)_{1-x}CO_3]$, где x может меняться в пределах от 0 до 1. Поэтому серию соединений $MAnO_2CO_3 - M_3AnO_2(CO_3)_2 - M_4AnO_2(CO_3)_{2,5} - M_2CO_3$ можно рассматривать как единый генетический ряд с последовательным замещением групп AnO_2^+ в анионном слое на ионы щелочных металлов. Отношение числа групп CO_3^{2-} к общему числу положительных ионов в анионном слое постоянно (Рисунок 10).

Слои смешанного состава можно рассматривать как двумерный твёрдый раствор $[AnO_2CO_3] [MCO_3]$. Параметр a псевдогексагональной решётки должен зависеть от размеров ионных радиусов, а также соотношения числа катионов металла и актинида в слое. Общий характер изменения параметра a подчиняется закону Вегарда для твёрдых растворов.

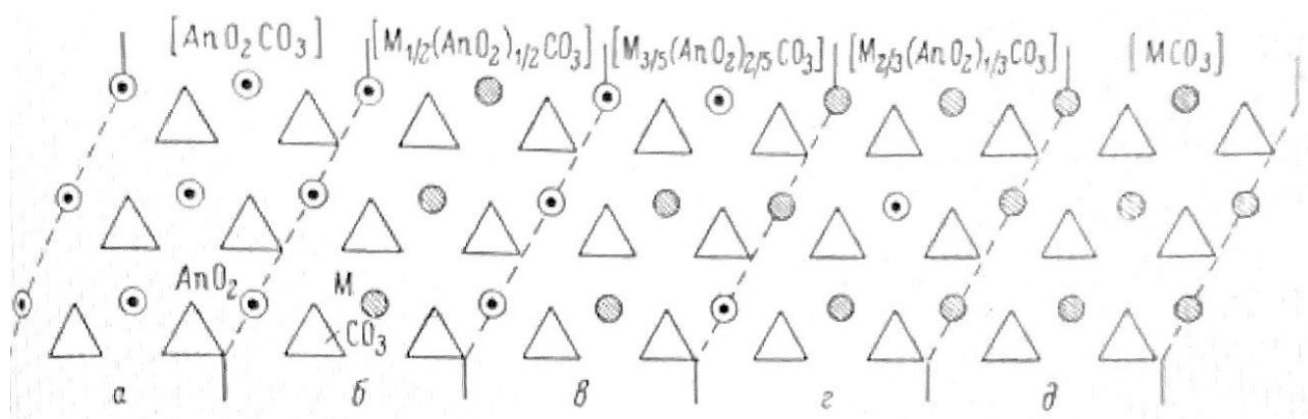


Рисунок 10 – Строение анионных слоёв в соединениях: MAnO_2CO_3 (а);

$\text{M}_3\text{AnO}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (б); $\text{M}_4\text{AnO}_2(\text{CO}_3)_{2,5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (в);

$\text{M}_5\text{AnO}_2(\text{CO}_3)_3$ (г); K_2CO_3 (д) [8]

Кроме того, в своих работах авторы сделали вывод о природе воды в карбонатах. В структуре соединений некоторая часть групп AnO_2^+ может быть замещена на катионы M^+ . Тогда вместо атомов кислорода линейной группы O-An-O могут внедряться молекулы воды и образовывать $\text{H}_2\text{O-M-H}_2\text{O}$. На присутствие катионов M в анионных слоях указывает тот факт, что параметр a решётки монокарбонатов не является постоянным и изменяется от образца к образцу. Разброс параметров a связан с непостоянством состава анионных слоёв. Поэтому монокарбонатные соединения должны записываться формулой $\text{M}[\text{M}_x(\text{AnO}_2)_{1-x}\text{CO}_3]$. Присутствие части воды между анионными слоями в монокарбонатах и части воды в дикарбонатах является следствием замещения AnO_2^+ на M^+ в самих слоях. Эта вода играет роль стабилизирующего фактора сохранения структурных типов моно и дикарбонатов при замещении анктинида на щелочной металл.

В работе Чарушниковой с соавторами [6] светло-голубые гексагональные пластинчатые кристаллы двойного карбоната $\text{LiNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ были получены при нагревании двойного малоната $\text{LiNpO}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в запаянной ампуле под слоем смеси малоната лития и малоновой кислоты при 140°C . По результатам РФА удалось установить, что кристаллы имеют моноклинную структуру с параметрами $a = 8,775(1)$, $b = 5,058(1)$, $c = 6,643(1)$, пространственная группа Cm . С

использованием другой программы для индирования дифракционных пиков, структура была описана уже как тригональная с пространственной группой $P3m1$.

Структура карбоната состоит из нейтральных слоёв $[\text{LiNpO}_2\text{CO}_3\text{H}_2\text{O}]$, расположенных перпендикулярно направлению 001, и кристаллических молекул воды. Нептуний скоординирован в гексагональной бипирамиде, окружён тремя CO_3^{2-} и тремя Li^+ . Каждый карбонатный анион координируется с тремя атомами нептуния бидентатно и монодентатно с тремя атомами лития. Две молекулы воды находятся в структуре: в координационной сфере лития и в пустотах возле слоя.

Соединение $\text{NH}_4\text{NpO}_2\text{CO}_3$ было синтезировано в работе Григорьева с соавторами [115] из комплексов молибдата Np(VI) в гидротермальных условиях. Раствор, содержащий 0,3 М молибдена (MoO_3 был растворён в 1М растворе карбоната гуанидия) и 10^{-3} М $\text{NpO}_2(\text{ClO}_4)_2$ был нагрет до 150°C в запаянной стеклянной ампуле. После 200 часов образуется монокристалл в форме тонких гексагональных пластин с пространственной группой $P6_3/mmc$. В структуре соединения каждый катион NpO_2^+ окружён тремя ионами карбоната, в результате чего создаются слои $[\text{NpOCO}_3]_n^-$, параллельные плоскости 001.

Кристаллы $(\text{NH}_4)[\text{NpO}_2\text{CO}_3]$ также были получены в работе Неволлина с соавторами [7] в ходе длительной гидротермальной обработки Np(VI) в водном растворе аммиака при 250°C . Рентгеновская дифракция и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) показывают, что был получен однофазный образец, содержащий только Np(V) . Структурные особенности $(\text{NH}_4)[\text{NpO}_2\text{CO}_3]$ были выявлены с помощью рентгеновской дифракции монокристалла и подтверждены методом колебательной спектроскопии. Благодаря набору современных методов и получению монокристалла, авторам удалось установить точную структуру соединения и уточнить параметры решётки.

Синтезу и характеристике карбонатных соединений Np(V) посвящена также работа Витовой и соавторов. Стабильные фазы $\text{K}[\text{NpO}_2\text{CO}_3](\text{тв})$ и $\text{K}_3[\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2](\text{тв})$ были получены и охарактеризованы различными лабораторными и синхротронными методами [116]. Согласно базе термодинамических констант, для многих фаз в системе $\text{Np(V)}-\text{CO}_3$ получены

константы устойчивости [117]. Например, в работе Нека и соавторов определены произведения растворимости $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$ и $\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2$ при различных ионных силах [9].

О соединениях двойных карбонатов пятивалентных актинидов с катионами щелочноземельных металлов известно намного меньше. Так, в работе Волкова с соавторами [90] говорится о ионообменных свойствах карбонатов Np(V) , Pu(V) и Am(V) . Обмен катионов происходит легко и полностью, превращение начинается непосредственно после контакта раствора с твёрдой фазой и в большинстве случаев его можно проследить по изменению цвета осадка. Авторы обращают особое внимание на возможность обмена одновалентных катионов на двухвалентные. Так, был проведён ряд экспериментов по исследованию реакции ионного обмена фазы $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в растворах $\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ и $\text{M}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2$ (где $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}^{2+}$, Ca^{2+} , Ba^{2+} и Sr^{2+}) с образованием соединений состава $\text{M}^{\text{II}}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. По мнению авторов, соединения с двухвалентными катионами образуют несколько гидратных форм и некоторые из них изоструктурны $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Однако, авторы не приводят подробностей синтеза, а также дифракционных картин и структур для результирующих твёрдых фаз.

В работе Балбони с соавторами [118] изучали соединение карбоната кальция с плутонием. Авторы выбрали барьерный синтез, при котором растворам дают возможность пассивно диффундировать в водный барьерный раствор, так что уровень насыщения целевым минералом достигается медленно. Установка для синтеза состоит из большого стакана объемом 200 мл, в котором находятся два маленьких флакона объемом 2 мл. В эти два флакона помещают по 1,5 мл насыщенных водных растворов CaCl_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Оставшийся объем каждого стеклянного флакона объемом 2 мл осторожно заполняют подкисленным водным барьерным раствором при $\text{pH} = 2$, и оставляют флаконы открытыми в большом стакане. Затем в стакан объемом 200 мл осторожно добавляют водный барьерный раствор (≈ 150 мл), чтобы минимально повредить открытые флаконы, содержащие растворы CaCl_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Затем большой стакан накрывают парафильмом для минимизации испарения. В этой экспериментальной установке растворы

постепенно диффундируют из флаконов объемом 2 мл в водный барьерный раствор, образуя многослойную водную систему, которая позволяет целевой фазе в конечном итоге кристаллизоваться. Включение Pu(VI) в кальцит изучали путем добавления исходного раствора Pu(VI) к подкисленному водному барьерному раствору (Рисунок 11).

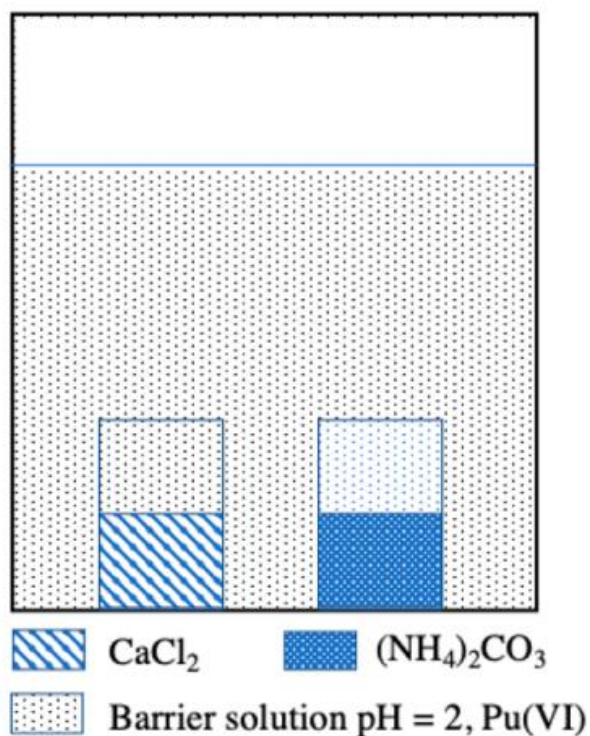


Рисунок 11 – Схема эксперимента для синтеза кристаллов кальцита из водных растворов, содержащих Pu(VI). pH барьерного раствора в начальных условиях синтеза составляет ≈ 2 и повышается до $\approx 7-8$ через 2 дня [118]

По результатам экспериментов авторы установили, что Pu(VI) восстанавливается до Pu(V) в процессе синтеза кальцита, при этом Pu находится в искаженном положении Ca в кальците или в местах дефектов в виде карбонатного комплекса Pu(V). Авторами было предложено несколько вариантов возможных структур соединения кальцита с Pu(V) на основании данных спектроскопии рентгеновского поглощения (XAS). Однако, точной структуры представленного соединения так и не было установлено.

1.4 Термодинамические расчёты

Получаемые в результате лабораторных экспериментов константы равновесия реакций определяются в присутствии раствора электролита. При этом не существует «стандартной» ионной среды или ионной силы, предпочтительной для экспериментально определенных констант равновесия. Исторически наиболее популярными средами были NaClO_4 и KNO_3 в высоких концентрациях, в настоящее время в качестве ионной среды также часто используется NaCl . Для термодинамических расчётов все экспериментально полученные термодинамические константы при различных ионных силах должны быть экстраполированы до нулевой ионной силы.

Растворы с высокой ионной силой являются неидеальными, и эта неидеальность учитывается введением коэффициента активности γ_i , связывающего концентрацию m_i иона i с его «термодинамической концентрацией» или активностью a_i : $a_i = m_i \cdot \gamma_i$. Существует несколько различных эмпирических методов оценки коэффициентов активности. Все эти модели основаны на физико-химических описаниях взаимодействий между растворенными ионами, а иногда и взаимодействий между ионами и растворителем. Тем не менее, до сих пор нет всеобъемлющей теории, позволяющей описывать любые ионные растворы. Пока такая теория недоступна, мы можем полагаться на модели, основанные на теории Дебая-Хюккеля.

Классический закон Дебая-Хюккеля учитывает только дальнотействующие электростатические взаимодействия между ионами противоположного заряда, которые рассматриваются как математические точечные заряды. Закон Дебая-Хюккеля имеет вид $\lg \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I_m}$, где A - это константа со значением $0,509 \text{ (кг/моль)}^{1/2}$ при $298,15 \text{ K}$ и $0,1 \text{ МПа}$, z_i - ионный заряд частиц i , и I_m ионная сила конкретного электролита ($I_m = 1/2 \sum m_i \cdot z_i^2$).

Диапазон действия закона зависит от электролита (как правило, до $I_m = 0,01 \text{ моль/кг}$ для 1:1 электролитов, и $0,001$ для 3:1 электролитов). Были предприняты различные эмпирические попытки «расширить» область применения закона Дебая-Хюккеля.

Введение специфического для иона «эффективного» диаметра гидратированного иона приводит к расширенному уравнению Дебая-Хюккеля $\lg \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I_m} / (1 + B \cdot \tilde{A}_i \cdot \sqrt{I_m})$, где B - постоянная с значением $0,328 \cdot 10^{10} \text{ (кг/моль)}^{1/2} \cdot \text{м}^{-1}$ при 298,15K и 0,1МПа. Параметр $\tilde{A}_i$ - параметр размера иона или эффективный диаметр иона i . Значения этого параметра для ряда ионов приведены в [119].

Расширенное уравнение Дебая-Хюккеля является точным только в разбавленных растворах, обычно с ионной силой около 0,03, поэтому было разработано несколько расширенных версий, которые используются для расчётов более концентрированных растворов. Они имеют вид: $\lg \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I_m} / (1 + B \cdot \tilde{A}_i \cdot \sqrt{I_m}) + b_i \cdot I_m$, параметры в этом уравнении те же, что и в расширенном уравнении Дебая-Хюккеля, за исключением a_i и b_i . Значения a_i и b_i определяются для каждого иона путем подгонки уравнения к измеренным активностям чистых солевых растворов. Паркхурст использовал это уравнение для солевых растворов в своих работах [120].

Ещё одно уравнение, использованное Хегельсоном [121] и Валери с соавторами [122] своих в работах имеет вид $\lg \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \frac{\sqrt{I_m}}{1 + B \cdot \tilde{A}_i \cdot \sqrt{I_m}} + B \cdot I_m$. В этом уравнении $\tilde{A}_i$ является параметром размера иона расширенного уравнения Дебая-Хюккеля, а B является параметром температуры и составляет 0,041 при 25°C, 0,0435 при 50°C и 0,046 при 100° [121]. В программном обеспечении EQ3/6 используются значения $\tilde{A}_i$, установленные Килландом [123], а значения B вычисляются как функция температуры.

Уравнение Дэвиса также широко используется для расчета коэффициентов активности. Это уравнение записывается как: $\lg \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I_m} / (1 + \sqrt{I_m}) + A \cdot z_i^2 \cdot C_D \cdot I_m$. Изначально Дэвис [124] предложил значение 0,2 для постоянной C_D , но позже изменил это значение на 0,3 после проверки дополнительных данных для разных электролитов, опубликованных со времени его первоначальной публикации [125]. Член $B \cdot \tilde{A}_i = 1$ предполагается постоянным. Единственный ион-специфический параметр в этом уравнении - это заряд иона, поэтому уравнение

часто используется для необычных ионов, для которых нет ни параметров размера ионов, ни $\bar{A}_i$, ни параметров a_i и b_i .

Член Дебая-Хюккеля, который является доминирующим в выражении для коэффициентов активности в разбавленных растворах, учитывает электростатические взаимодействия на больших расстояниях. При более высоких концентрациях раствора также необходимо учитывать неэлектростатические ближние взаимодействия. Обычно это делается путем добавления параметров в выражение Дебая-Хюккеля, как описано выше. Подход, распространяющийся на гораздо более высокие концентрации, - это теория специфического ионного взаимодействия (SIT) $\lg \gamma_i = -A \cdot z_j^2 \cdot \sqrt{I_m} / (1 + 1,5\sqrt{I_m}) + \sum \varepsilon(j, k) \cdot m_k$, где параметр $B \cdot \bar{A}_j = 1,5$ (кг/моль)^{1/2} предполагается постоянным, а $\varepsilon(j, k)$ – коэффициент межйонного взаимодействия в растворе, который описывает специфические ближние взаимодействия между ионами j и k , суммируется взаимодействие всех ионов в растворе. В случае лабораторной системы с высокой концентрацией ионной среды (1:1 соль NX) уравнение SIT упрощается до $\lg \gamma_M = -A \cdot z_M^2 \cdot \sqrt{I_m} / (1 + 1,5\sqrt{I_m}) + \varepsilon(M, X) \cdot I_m$ для катиона M , а также для аниона Y с использованием коэффициента взаимодействия $\varepsilon(Y, N)$. Подробное обсуждение уравнения SIT и его связи с подходом Питцера обсуждалось в [126]. Уравнение SIT используется для экстраполяции данных, полученных в лабораторных условиях до нулевой ионной силы. Требуемые коэффициенты $\varepsilon(j, k)$ можно найти, например в [127], или получить из данных $\lg K$ при различной ионной силе, если это возможно.

Различные расширенные уравнения Дебая-Хюккеля, обсуждаемые выше, присваивают уникальный коэффициент активности данному иону при данной ионной силе независимо от раствора электролита. Например, $\gamma_{\text{HCO}_3^-}$ - одинаково в NaCl и KCl при одинаковой ионной силе. Чтобы учесть различия $a_{\text{HCO}_3^-}$ в NaCl и KCl при одинаковой ионной силе, была введена концепция ионного взаимодействия, где предполагается, что отклонения от идеальности обусловлены слабыми реакциями комплексообразования, например, $\text{Na}^+ + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3(\text{водн})$, которые описываются константами равновесия. В

отличие от моделей ионных ассоциаций, модели взаимодействия ионов, такие как SIT и подход Питцера, учитывают индивидуальные характеристики электролитов с различными коэффициентами взаимодействия $\epsilon(j, k)$, т.е. $\epsilon(\text{HCO}_3^-, \text{Na}^+) \neq \epsilon(\text{HCO}_3^-, \text{K}^+)$, при этом слабый комплекс, такой как $\text{NaHCO}_3(\text{водн})$, не будет включен в расчёт при использовании концепции SIT. Как следствие, количество слабых комплексов, включаемых в термодинамическую базу данных, зависит от модели, используемой для расчета коэффициентов активности. Стоит отметить, что не существует однозначной процедуры для отделения слабых комплексов от сильных ионных взаимодействий. Не существует соглашения о том, где устанавливать границу между слабыми и сильными комплексами, которые были бы разными для SIT и подхода Питцера. Кроме того, слабые комплексы при комнатной температуре могут стать сильными комплексами при высоких температурах. Каждую модель стоит рассматривать индивидуально.

1.5 Выводы из литературного обзора

Несмотря на наличие работ по исследованию структур двойных карбонатов Np(V) и Pu(V) , на сегодняшний день есть только две решённые и описанные с достаточной достоверностью структуры: $\text{LiNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{NpO}_2\text{CO}_3$. В

Таблица 1 представлена краткая выжимка из литературного обзора с описанием известных на сегодняшний день структур двойных карбонатов пентавалентных актинидов. Как можно заметить, часто данные об этих соединениях разрознены и не согласованы. Многие работы были сделаны учёными в 50х годах прошлого столетия и требуют дополнительных исследований с использованием современных аналитических методов. К тому же, большинство работ посвящено исследованию соединений двойных карбонатов Np(V) и Pu(V) с катионами щелочных металлов, а для щёлочноземельных металлов есть лишь одна работа [90], описывающая методику синтеза этих соединений, однако в ней отсутствуют экспериментальные рентгенограммы.

Таблица 1 – Описанные в литературе структуры соединений двойных карбонатов пятивалентных актинидов

Структура	Описание	Ссылка
$\text{NH}_4\text{PuO}_2\text{CO}_3$	Положение атомов уточнялось из порошковой дифракции и химического анализа. Установлено, что соединения имеют пространственную группу $R\bar{6}_3/mmc$.	[23]
KPuO_2CO_3		
KAmO_2CO_3 KNpO_2CO_3	Авторы отмечают, что с изменением актинида ось c уменьшается вследствие актинидного сжатия ($\text{Np}=\text{O}$ 1,98 Å и $\text{Am}=\text{O}$ 1,92 Å). Установлено, что соединения имеют пространственную группу $R\bar{6}_3/mmc$.	[114]
$\text{K}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Модификация А	Различие двух модификаций связано с понижением симметрии кристаллической решётки модификации В, отклонении отношения b/a от значения $\sqrt{3}$ и появлении рефлексов $d(hkl)$, не подчиняющихся объёмноцентрированному мотиву. Установлено, что параметр c гексагональной решётки монокарбоната имеет непостоянное значение и изменяется в зависимости от многих факторов. Наблюдаемое изменение соответствует внедрению молекул воды между слоями $[\text{XO}_2\text{CO}_3]^-$.	[95–97]
$\text{K}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Модификация В		
$\text{K}_3\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Модификация А		
$\text{K}_3\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Модификация В		
$\text{K}_3\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Модификация В		
$\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$	Предложен метод синтеза твёрдой фазы ионным обменом из двойного карбоната Np(V) с одновалентными катионами	[90]

Продолжение таблицы 1

Структура	Описание	Ссылка
$\text{LiNpO}_2\text{CO}_3$	Соединения изоструктурны друг другу, но неизоструктурны гексагональному KNpO_2CO_3 . Это возможно вследствие различного наложения одинаковых по строению слоёв $[\text{XO}_2\text{CO}_3]^-$ или вследствие различия их строения. В ряду монокарбонатов пентавалентного нептуния с Cs^+ , Rb^+ , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ на границе калий – натрий происходит морфотропное превращение структуры слоя $[\text{NpO}_2\text{CO}_3]^-$ из гексагонального в ромбический, которые могут легко трансформироваться друг в друга вследствие сдвига цепочек атомов на половину трансляции вдоль оси <i>a</i> .	[91,94]
$\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$		
$\text{Na}_{0,6}\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_{0,8} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	Структура нестабильна. В интервале от 60°C до 390°C существует одна фаза переменного состава $\text{Na}_{0,6}\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_{0,8} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0,7 > n \geq 0$). часть атомов нептуния не помещается в анионный слой и занимает часть позиций натрия в катионном слое в виде иона NpO_2^+ . На основании структурных расчётов формулу соединения при 350°C можно записать в виде $[\text{Na}_{0,75}(\text{NpO}_2)_{0,25}]^+ \cdot [\text{NpO}_2\text{CO}_3]^-$	
$\text{Na}_{0,6}\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_{0,8} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (350°C)		
$\text{Na}_{0,6}\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_{0,8} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (100°C)		
$\text{Na}_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_{2,5} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Основу структуры карбонатов составляют анионные слои состава $[\text{M}_x(\text{AnO}_2)_{1-x}\text{CO}_3]$, где <i>x</i> может меняться в пределах от 0 до 1. Поэтому серию соединений $\text{MAnO}_2\text{CO}_3 - \text{M}_3\text{AnO}_2(\text{CO}_3)_2 - \text{M}_4\text{AnO}_2(\text{CO}_3)_{2,5} - \text{M}_2\text{CO}_3$ можно рассматривать как единый генетический ряд с последовательным замещением групп AnO_2^+ в анионном слое на ионы щелочных металлов. Отношение числа групп CO_3^{2-} к общему числу положительных ионов в анионном слое постоянно. Присутствие части воды между анионными слоями в монокарбонатах и части воды в дикарбонатах является следствием замещения AnO_2^+ на M^+ в самих слоях. Эта вода играет роль стабилизирующего фактора сохранения структурных типов моно и дикарбонатов при замещении антиниды на щелочной металл.	[8,92,93,99]
$\text{Na}_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_{2,5} \cdot x\text{H}_2\text{O}$		
$\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$		
$\text{Rb}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$		
$\text{LiNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Монокристалльный анализ. Структура решена.	[6]
$\text{NH}_4\text{NpO}_2\text{CO}_3$	Монокристалльный анализ. Структура решена.	[7,115]

В описании термодинамических констант для соединений двойных карбонатов пентавалентных актинидов присутствуют значительные пробелы. На сегодняшний день известно лишь несколько термодинамических констант для соединений нептуния с катионами щелочных металлов и отсутствуют знания о термодинамике двойных карбонатов Pu(V) (Таблица 2). Данная проблема может быть связана с экспериментальными сложностями при установлении термодинамических констант в системах с актинидами и карбонатами.

Таблица 2 – Литературные данные термодинамических констант растворимости соединений двойных карбонатов пентавалентных актинидов

Соединение	Константа растворимости ($\lg K_s^0$)	Ссылка
$\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$	$-11,00 \pm 0,07$	[9]
$\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2$	$-14,32 \pm 0,15$	[9]
KNpO_2CO_3	$-10,3 \pm 2,0$	[61]
KNpO_2CO_3	$-13,2 \pm 0,1$	[10]
$\text{K}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2$	$-15,9 \pm 0,1$	[10]

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Подготовка рабочих растворов Np и Pu

Используемые растворы Np-237 и Pu-239 непосредственно перед экспериментами переводились в требуемую степень окисления. Рабочий раствор Np представлял собой смесь Np(VI) и Np(V). Для получения Np(V) добавлялась аликвота 0,1 М NaNO₂. Степень окисления актинидов контролировалась при помощи спектрофотометрии в видимом и ближнем ИК диапазоне (UV-1900i, Shimadzu) (Рисунок 12). Рабочий раствор плутония был окислен до Pu(VI) дымящей HClO₄(конц) при температуре 200°C. Для получения раствора Pu(V), шестивалентная форма была медленно восстановлена при помощи разбавленного раствора H₂O₂ при pH 1 – 3 и постоянном контроле степеней окисления плутония в растворе при помощи спектрофотометрии.

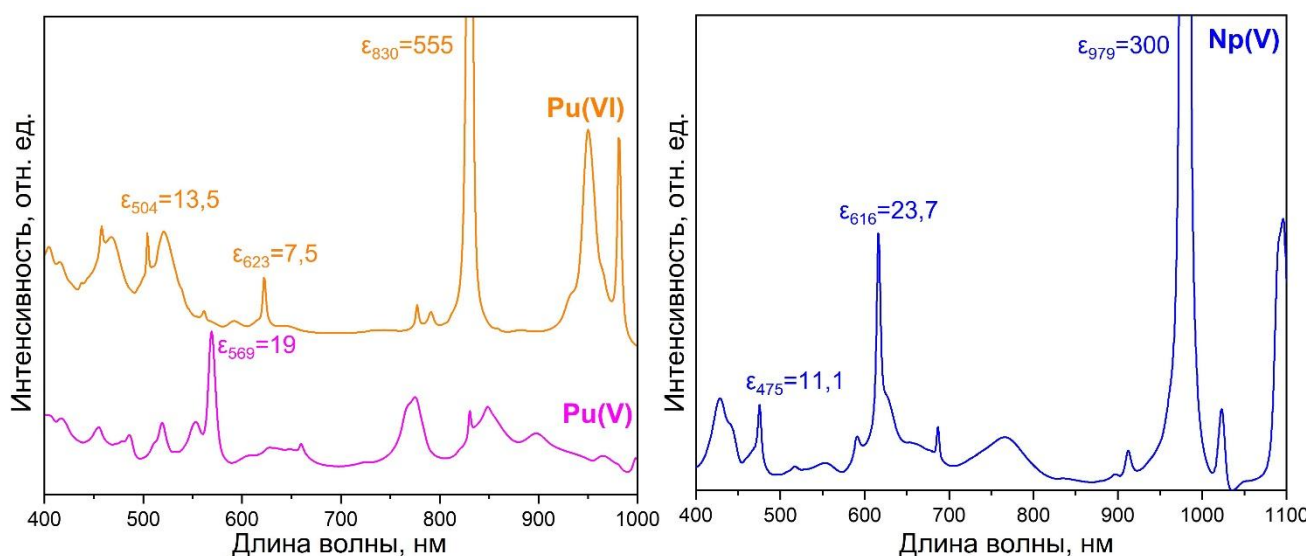


Рисунок 12 – Спектрофотометрия растворов Pu(VI), Pu(V) (а) и Np(V) (б) в видимом и ближнем ИК диапазоне с коэффициентами экстинкции (ϵ , л/моль·см²) для основных полос поглощения в 1 М HClO₄

2.2 Синтез твёрдых карбонатов нептуния

Все эксперименты проводились на воздухе при комнатной температуре 22 ± 2 °C.

2.2.1 Осаждение двойных карбонатов Nr(V) с катионами щелочных металлов

Осаждение двойных карбонатов Nr(V) с одновалентными катионами проводилось из растворов Nr(V) различных концентраций при смешивании с растворами, содержащими карбонат-анион и различные концентрации катионов металлов (Таблица 3).

Таблица 3 – Условия синтезов двойных карбонатов Nr(V) с катионами K^+ и Na^+

Образец	$[\text{Nr}]$, М	$[\text{K}]$, М	$[\text{Na}]$, М	$[\text{CO}_3^{2-}]$, М	Основание	pH
CO_3/Nr 137	$2,0 \cdot 10^{-3}$	-	$2,9 \cdot 10^{-1}$	$2,8 \cdot 10^{-1}$	NaOH	8,8
CO_3/Nr 2	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$	NaOH	7,4
CO_3/Nr 5	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$7,3 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	NaOH	8,1
CO_3/Nr 10	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$7,7 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$	NaOH	7,3
Na-Nr- CO_3 голубой	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	NaOH	9,1
Na-Nr- CO_3 зелёный	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-1}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	NaOH	7,7
CO_3/Nr 10 + NH_4	Ионный обмен CO_3/Nr 10 в среде 0,1 М NH_4Cl					

Образец CO_3/Nr 137 был получен из исходного раствора Nr(V) путем химического осаждения в значительном избытке NaHCO_3 с использованием NaOH в качестве осадителя и для доведения до необходимого значения pH. Синтез образцов CO_3/Nr 2, CO_3/Nr 5 и CO_3/Nr 10 также проводили в избытке NaHCO_3 в 2, 5 и 10 раз соответственно, при этом раствор гидроксида содержал конкурирующие катионы калия и натрия. Образцы Na-Nr- CO_3 голубой и зелёный были синтезированы путём осаждения из концентрированного раствора малого объёма Nr(V) с добавлением NaHCO_3 и использованием NaOH в качестве осадителя и для доведения значений pH. Образец NH_4/Nr получали путём осаждения из раствора Nr(V) с использованием аммиака ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) в качестве осадителя и для установления pH = 8,7. Образец CO_3/Nr 10 + NH_4 был получен методом ионного обмена. Синтезированную и промытую фазу CO_3/Nr 10 помещали в среду 0,1 М NH_4Cl на 2 дня для проведения реакции ионного обмена катиона в твёрдой фазе.

Все образцы выдерживались в маточном растворе в течение 1 – 2 дней в статичном состоянии, без постоянного перемешивания. Во всех синтезах сразу

после смешивания растворов наблюдалось образование осадка белого цвета. Степень осаждения нептуния из растворов контролировалась при помощи измерения активности методом ЖСС и вычислялась по следующей формуле:

Осаждение, % = $(A_0 - A_x) / A_0 \cdot 100\%$, где A_0 – исходная концентрация актинида в растворе и A_x – концентрация актинида в данный момент времени

Процент осаждения нептуния во всех синтезах был $\geq 80\%$ и не изменялся в зависимости от времени выдерживания твёрдой фазы в маточном растворе. Результирующие твёрдые фазы промывались 2-3 раза водой для подготовки к дальнейшей характеристики и экспериментам.

2.2.2 Синтез двойных карбонатов Np(V) с катионами щёлочноземельных металлов

Двойные карбонаты Np(V) с катионами Ca^{2+} были синтезированы методами химического осаждения 10^{-4} М Np(V) из раствора 0,05 М CaCl_2 , осаждением из модельной природной воды, имитирующей пресную воду (Np/МПВ_Ca , Таблица 4) и методом ионного обмена твёрдой фазы $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$ в среде 0,1 М CaCl_2 . Двойные карбонаты Np(V) с Mg^{2+} были получены осаждением из модельной природной воды (Np/МПВ_Mg , Таблица 4) и методом ионного обмена твёрдой фазы $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$ в среде 0,1 М MgCl_2 . Помимо исследования образования двойных карбонатов Np(V) с щёлочноземельными металлами, был проведён синтез по осаждению с двухвалентным металлом марганца Mn(II) . Образование твёрдой фазы двойного карбоната состава Mn(II)-Np(V)-CO_3 проходило путём осаждения из раствора имитанта пресной жёсткой воды с добавлением Mn(II) в систему (Np/МПВ_Mn , Таблица 4).

Проводились эксперименты по исследованию поведения Np(V) в растворах 0,1 М и 0,01 М CaCl_2 при варьировании значений рН в диапазоне от 6 до 12. Значения рН в растворах устанавливались путём добавления необходимого количества 0,1 М и 0,01 М раствора Ca(OH)_2 к растворам 0,1 М и 0,01 М CaCl_2 соответственно. К готовым растворам кальция были добавлены аликвоты Np(V) до достижения концентрации общей нептуния в каждом растворе 10^{-4} М. Образование

различных физико-химических форм нептуния в растворе контролировалось в течение эксперимента методом спектрофотометрии в видимом и ближнем ИК диапазоне (UV-1900i, Shimadzu).

При осаждении Np(V) из раствора в ходе синтеза проводился мониторинг значений pH и Eh раствора. Окислительно-восстановительный потенциал (E, мВ) образцов измерялся при помощи комбинированного платинового электрода и хлорсеребряного электрода сравнения (InLab Semi-Micro, Mettler Toledo) и преобразовывался в значение Eh (+207 мВ) с учётом корректировки на потенциал внутреннего электрода сравнения Ag/AgCl в 3 М KCl при $T = +22\text{ }^{\circ}\text{C}$. Измерения каждого образца проводились по 15 минут. Измерения значений pH проводились при помощи комбинированного стеклянного электрода (InLab Redox-Micro, Mettler Toledo), предварительно откалиброванного при помощи стандартных pH буферов. Для контроля содержания Np в растворе в течение всего эксперимента отбиралась аликвота раствора, центрифугировалась для отделения маточного раствора от осадка при 30'000 g (Allegra 64R Centrifuge, Beckman Coulter) в течение 15 минут, а затем надосадочная жидкость измерялась методом ЖСС (Tri-Carb 2810 TR, PerkinElmer; Quantulus GCT 6220, Perkin Elmer).

При синтезе методом ионного обмена, предварительно отделённая и очищенная от маточного раствора твёрдая фаза $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$ или KNpO_2CO_3 помещалась в раствор 0,1 М CaCl_2 или MgCl_2 , тщательно перемешивалась и оставлялась на 3 – 7 дней. В процессе синтеза надосадочный раствор несколько раз отделялся и заменялся на новый.

Для исследования возможного поведения Np(V) в подземных водах были синтезированы растворы имитанты природных вод [128] с варьированием концентраций катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в растворе (Таблица 4). К модельным растворам добавлялось необходимое количество Np(V) , после чего значение pH раствора доводилось при помощи NH_4OH . В процессе осаждения твёрдой фазы из раствора контролировалась концентрация нептуния, а также значения pH и Eh раствора.

Таблица 4 – Составы модельных растворов природных вод и параметры синтезов осаждения двойных карбонатов Np(V) с двухвалентными металлами

Название	Состав	С, М	pH	[Np] исх, М
Np/МПВ_Mn	NaHCO ₃	$4,6 \cdot 10^{-3}$	8,4	$2,5 \cdot 10^{-3}$
	CaSO ₄	$1,4 \cdot 10^{-3}$		
	MnSO ₄ · 5H ₂ O	$1,7 \cdot 10^{-3}$		
	KCl	$2,2 \cdot 10^{-4}$		
Np/МПВ_Ca	NaHCO ₃	$2,6 \cdot 10^{-3}$	8,1	$3,9 \cdot 10^{-4}$
	CaSO ₄	$6,0 \cdot 10^{-3}$		
	MgSO ₄ · 5H ₂ O	$9,3 \cdot 10^{-4}$		
	KCl	$2,2 \cdot 10^{-4}$		
Np/МПВ_Mg	NaHCO ₃	$4,6 \cdot 10^{-3}$	8,2	$3,9 \cdot 10^{-4}$
	CaSO ₄	$1,4 \cdot 10^{-3}$		
	MgSO ₄ · 5H ₂ O	$2,0 \cdot 10^{-3}$		
	KCl	$5,0 \cdot 10^{-3}$		

2.3 Синтез твёрдых фаз карбонатов плутония

2.3.1 Исследование поведения Pu(VI) в водных растворах

Исследование образования твёрдых фаз плутония из шестивалентной формы проходило в диапазоне pH от 2 до 12 на воздухе.

В предварительно подготовленные растворы с pH от 2 до 12, значения которых устанавливались при помощи NaOH и HClO₄, добавлялся раствор Pu(VI) до концентрации в итоговом растворе 10^{-4} М. В процессе эксперимента, контролировалась концентрация плутония в растворе с использованием ЖСС, значения pH и Eh раствора, физико-химическая форма плутония в растворе при помощи спектрофотометрии в видимом и ближнем ИК диапазоне, а также степень окисления плутония с применением метода жидкость-жидкостной экстракции с Д2ЭГФК ((Ди(2-этилгексил)фосфорная кислота) [129].

Для экстракции в равных объёмах смешивались 0,5 М Д2ЭГФК и аликвота раствора плутония при pH = 0, где значение pH устанавливалось путём добавления 1 М HCl. Раствор тщательно перемешивался в течение двух минут для оптимального распределения плутония, затем фазы разделялись центрифугированием на протяжении 30 секунд при относительном центробежном ускорении 200 g. Активность как органической, так и водной фаз измерялась

отдельно с использованием ЖСС. На основе известных данных для экстракции с Д2ЭГФК [129] известно, что в органическую фазу переходят Pu(IV) и Pu(VI), в то время как в водной фазе остаются Pu(V) и Pu(III).

Процесс осаждения плутония из раствора контролировался от 30 дней, до нескольких лет, в зависимости от скорости количественного осаждения плутония из раствора. В некоторых экспериментах наблюдения за раствором всё ещё продолжаются. В первые дни во всех экспериментах наблюдение за раствором происходило раз в 1 – 2 дня, а затем количество отборов раствора для исследований выбиралось в зависимости от скорости осаждения плутония. Так, например, если в первые 5-10 дней процент осаждения плутония из раствора возрастал больше, чем на 2 – 3%, дальнейшие исследования также проводились с периодичностью в 1 – 3 дня. При долгом отсутствии динамики в процессах осаждения, частота измерений раствора сокращалась вплоть до 1 раза в 6 месяцев.

Были проведены эксперименты при более высоких концентрациях ($1,6 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-3}$ М) Pu(VI) при различных температурах. Исходный раствор Pu(VI) доводился до значения $pH = 8 - 10$ с использованием NaOH, а затем помещался в печь при температуре 50 °C, 75 °C или 210 °C. Несколько экспериментов было проведено с добавлением NaClO для поддержания окислительных значений Eh раствора. Подробно параметры синтезов описаны ниже в Таблица 5. В процессе осаждения из раствора проходил постоянный контроль [Pu] методом ЖСС, мониторинг значений pH и Eh раствора, а также физико-химических форм плутония в растворе с использованием спектрофотометрии.

Таблица 5 – Параметры экспериментов исследования поведения Pu(VI) при повышенных температурах

Название образца	[Pu], М	pH	Температура, °C	[NaClO], М
Pu(VI), pH=8, 50°C	$1,6 \cdot 10^{-3}$	7,7	50	–
Pu(VI), pH=8 50°C NaClO	$1,6 \cdot 10^{-3}$	7,9	50	$2 \cdot 10^{-3}$
Pu(VI), pH=10 50°C	$1,6 \cdot 10^{-3}$	10,0	50	–
Pu(VI), pH=10 50°C NaClO	$1,6 \cdot 10^{-3}$	10,4	50	$2 \cdot 10^{-3}$
Pu(VI), pH=10 75°C	$1,8 \cdot 10^{-3}$	9,8	75	–
Pu(VI), pH=10 75°C_2	$3,9 \cdot 10^{-3}$	9,1	75	–
Pu(VI), pH=10 75°C NaClO	$3,9 \cdot 10^{-3}$	9,3	75	$2 \cdot 10^{-3}$

Во всех синтезах результирующие твёрдые фазы промывались водой 1 – 2 раза для проведения дальнейшей характеристики.

2.3.2 Осаждение двойных карбонатов Pu(V) с катионами щелочных металлов из растворов Pu(VI)

Двойные карбонаты Pu(V) с катионами щелочных металлов были получены методом химического осаждения из раствора $\sim 10^{-4}$ М Pu(VI) при постоянном pH. Для поддержания постоянного значения pH были использованы три метода:

- 1) постоянный контроль и доведение до значения pH = 8 – 10 путём добавления NaOH;
- 2) установление значение pH $\approx$ 7, 8 или 9 и его фиксирование при помощи буфера TRIS (2-амино-2-(гидроксиметил)-пропан-1,3-диол);
- 3) с использованием карбонатного буфера $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ при pH = 8.

Во всех экспериментах проводился постоянный контроль содержания Pu в растворе методом ЖСС, значений pH и Eh раствора, физико-химических форм плутония при помощи спектрофотометрии и степени окисления Pu методом жидкость-жидкостной экстракции.

2.3.4 Синтез твёрдых фаз плутония из растворов Pu(V) и методом ионного обмена

В работе были предприняты попытки синтеза твёрдых фаз двойных карбонатов Pu(V) с щелочными катионами Na^+ и K^+ .

Синтез твёрдой фазы двойного карбоната Pu(V) с натрием проводили двумя методами: осаждение из раствора Pu(V) и методом ионного обмена. Свежеприготовленный Pu(V) ($[\text{Pu(V)}] \sim 0,01 \text{ M}$) осаждали с использованием Na_2CO_3 при pH от 5 до 8. В некоторых синтезах применялись NaBrO_3 или NaClO в качестве окислителей для поддержания высокого окислительно-восстановительного потенциала и стабилизации Pu(V). Соотношение Pu к Na_2CO_3 в растворе изменялось от 0,09 до 5, при этом наименьшее отношение Pu/ Na_2CO_3 соответствовало более высокому pH. Концентрация окислителя также варьировалась в диапазоне от $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ до $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. В синтезе методом ионного обмена свежеприготовленная фаза KPuO_2CO_3 , полученная методом осаждения из раствора Pu(VI) при постоянном pH = 8, тщательно промывалась и помещалась на 3 дня в 0,1 M раствор NaCl.

Синтез твёрдой фазы двойного карбоната Pu(V) с калием проводился путём осаждения из раствора $6,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Pu(V) с помощью 0,029 M K_2CO_3 при pH = 7.

2.4 Характеризация твёрдых фаз

2.4.1 Определение фазового состава и морфологии образцов

Определение фазового состава, а также морфологии и размеров результирующих твёрдых фаз проводилось набором методов: рентгенофазовый анализ (РФА), просвечивающая электронная микроскопия с высоким разрешением (ПЭМВР) и растровая электронная микроскопия (РЭМ).

Данные синхротронной рентгеновской дифракции твёрдых фаз были получены на станции Белок/РСА [130] Курчатовского источника синхротронного излучения с использованием детектора Rayonix SX165. Исследуемые образцы предварительно помещались и запаивались в кварцевых капиллярах.

Дифракционные картины были получены с использованием монохроматического излучения ($\lambda = 0,745 \text{ \AA}$), сфокусированного на образце до размера 400 мкм.

Исследования ПЭМВР проводились с коррекцией aberrаций на микроскопе JEM-2100F, на ускоряющем напряжении 200 кВ. Исследуемые образцы предварительно выкапывались на медные сетки и были высушены на воздухе.

Исследования РЭМ проводились на приборе Jeol JSM IT-500 с вольфрамовым термоионным катодом, оснащенного энергодисперсионным спектрометром Oxford X-Max-n. Образцы, предварительно нанесенные на кремниевую подложку, покрывали проводящими углеродными пленками толщиной 20–25 нм в вакуумном испарителе. Электронные изображения во вторичных и обратно рассеянных электронах (SE и BSE соответственно) и аналитические измерения проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ. Для энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДС) на микроскопе Jeol JSM IT-500 ток электронного зонда устанавливался на уровне 0,7 нА, а время экспозиции составляло 60 с.

Спектры комбинационного рассеяния были получены на рамановском спектрометре Renishaw inVia Reflex при длине возбуждающего излучения 633 нм (He-Ne лазер). Лазерный свет фокусировался на образце через объектив с 50-кратным увеличением до размера пятна ~ 2 мкм. Мощность на образце составляла < 1 мВт.

Измерения термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ТГ/ДСК) проводились с использованием термоаналитического комплекса Netzsch STA Jupiter 449 F3. Нагрев происходил со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ в диапазоне температур $40^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$. Для проведения измерений использовались Pt – Rh тигли, а атмосфера представляла собой смесь N_2 –20% об. O_2 с чистотой ω ($\text{N}_2 + \text{O}_2$) = 99,999%.

Спектроскопия рентгеновского поглощения (XAFS) на краях плутония, нептуния и марганца проводились на станции структурного материаловедения Курчатовского источника синхротронного излучения [131]. Измерение XAFS-спектров Pu и Np L_3 -края проводилось с использованием монохроматизированного Si(220) рентгеновского пучка, который обеспечивал энергетическое разрешение

$\Delta E/E \approx 2 \times 10^{-4}$. Калибровка по энергии проводилась с использованием спектров XAFS стандартов Zr и Np(V) обработка спектров проводилась в программном пакете IFEFFIT [132].

2.4.2 Определение областей когерентного рассеяния

Размеры областей когерентного рассеяния исследованных образцов определялись при помощи рентгенографического метода. Величины общих уширений дифракционных максимумов (β') определялись при помощи математического описания рентгеновских максимумов (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (422), (333), (531), (600) псевдо-функцией Фойгта в программе Origin 2018, после чего величину физического уширения рассчитывали по формуле:

$$\beta = \beta' - s,$$

где s – инструментальное уширение, вычисленное на основе стандарта LaB_6 по формуле Кальотти [133]. Далее расчёт размеров областей когерентного рассеяния проводили по формуле Шеррера:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl}(2\theta)\cos(\theta)}$$

где K – фактор формы частиц (принимался равным 1 для сферических частиц), λ – длина волны рентгеновского излучения, β – физическое уширение дифракционного максимума (в единицах радиан), θ – положение дифракционного пика. Относительная погрешность определения размеров ОКР по методу Шеррера составляет 5 – 10%.

2.5 Исследование растворимости твёрдых фаз

2.5.1 Проведение экспериментов по исследованию растворимости

В работе проводилось исследование растворимости двойного карбоната $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$, полученного методом ионного обмена $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$ в растворе 0,1 М MgCl_2 , а также KNpO_2CO_3 , полученного методом прямого химического осаждения из раствора. Эксперименты проводились в режиме недонасыщения при

температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$. Твёрдая фаза $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$ помещалась в флаконы, содержащие раствор 0,01 М или 0,05 М NaClO_4 с различными значениями pH в диапазоне от 7 до 10 для. Значения pH устанавливались при помощи добавления 0,01 М NaOH или HClO_4 . Предварительно все растворы насыщались углекислым газом путём барботирования воздуха в течение трёх часов. Концентрация растворённого CO_2 была определена при помощи анализатора растворённого неорганического углерода TOC-L (Shimadzu, Япония). Для исследования растворимости двойного карбоната Np(V) с калием, твёрдая фаза KNpO_2CO_3 помещалась в растворы 0,01 М $\text{KHCO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$. Соотношение гидрокарбоната к карбонату определяли значение pH в диапазоне от 9 до 10.

В течение всего эксперимента по растворению $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$ и KNpO_2CO_3 контролировались концентрации Np (при помощи метода ЖСС), концентрации Mg или K (методом масс-спектрометрии с индукционно связанной плазмой (ИСП-МС) на приборе Plasma Quant MS Elite, Analytik Jena), а также значения pH и Eh растворов. Образование различных физико-химических форм нептуния в растворе контролировалось при помощи спектрофотометрии в видимом и ближнем ИК диапазоне. Для определения концентраций Np и Mg (или K) в растворе твердая фаза отделялась от раствора путем центрифугирования (30'000g, 15 минут).

2.5.2 Расчёт константы растворимости

Для моделирования полученных данных по растворимости был использован программный код PHREEQC [134], который работает на основании закона действующих масс с учётом возможных физико-химических форм компонентов в растворе. Для оптимизации полученных констант использовался программный код MOUSE [135]. Известные константы, использованные при моделировании, были взяты из термодинамической базы данных [136].

Для построения диаграмм Пурбе с учётом полученных и существующих термодинамических баз данных в работе было использовано программное обеспечение Hydra/Medusa.

Глава 3. Результаты и их обсуждение

3.1 Двойные карбонаты Np(V) с одновалентными катионами

На рисунке 13а,б представлены дифрактограммы твёрдых фаз, полученных в результате осаждения из растворов Np(V) с катионами щелочных металлов при варьировании параметров синтеза (Таблица 3). Положения дифракционных максимумов образца CO_3/Np 137, полученного из исходного раствора Np(V) путем химического осаждения в значительном избытке NaHCO_3 , частично согласуются с дифракционными пиками твёрдой фазы $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, описанной ранее Волковым с соавторами [98] (Рисунок 13а). Образцы CO_3/Np 2, CO_3/Np 5 и CO_3/Np 10 были синтезированы путём осаждения Np(V) из растворов, содержащих конкурирующие катионы калия и натрия в различном соотношении (Таблица 3) и имеют различные дифракционные картины. По результатам рентгенофазового анализа удалось установить, что образец CO_3/Np 10 является однофазным. Положение основных дифракционных максимумов образца CO_3/Np 10 близко к фазе KNpO_2CO_3 гексагональной сингонии [114]. Согласно данным РД, образцы CO_3/Np 2 и CO_3/Np 5 представляют собой смесь фаз CO_3/Np 10 и CO_3/Np 137 в различном соотношении (Рисунок 13б). Исходя из данных дифракции, фазовый состав образца CO_3/Np 5 – 75 % $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и 25 % KNpO_2CO_3 ; образца CO_3/Np 2 – 43% $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и 57% KNpO_2CO_3 .

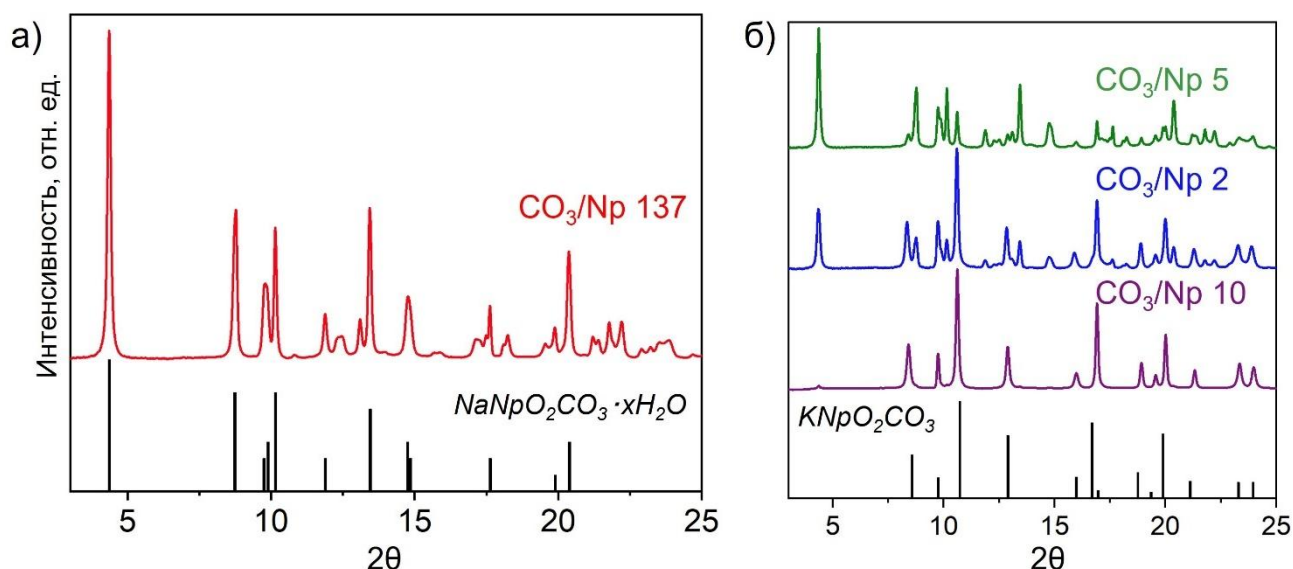


Рисунок 13 – Данные РД ($\lambda=0,75\text{\AA}$) образцов, полученных из раствора Np(V) в присутствии катионов натрия и калия. Столбиками отмечены основные дифракционные отражения фаз $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [98] и KNpO_2CO_3 [114]

В образцах, синтезированных при более высоких стартовых концентрациях Np (более $7 \cdot 10^{-3}$ М) «Na-Np- CO_3 голубой» и «Na-Np- CO_3 зелёный» при соотношении $[\text{CO}_3]/[\text{Np}]$ 4 и 1, соответственно, наблюдалось образование цветных осадков, голубого и зелёного, соответственно. На Рисунок 14 представлены их дифрактограммы. Как видно, образцы не однофазные и представляют собой смесь двойных карбонатов нептуния с калием и натрием, однако остаются также неидентифицированные пики (отмечены красными звёздочками, Рисунок 14). На дифрактограмме образца «Na-Np- CO_3 зелёный» присутствуют уширенные дифракционные максимумы, которые объясняются наличием в осадке аморфного окси-гидроксида Np(V), который и окрашивает осадок в зелёный цвет [137]. Это свидетельствует о том, что при синтезе смешанных карбонатов важно не только соотношение концентраций карбонат аниона и нептуния, но и общая концентрация радионуклида.

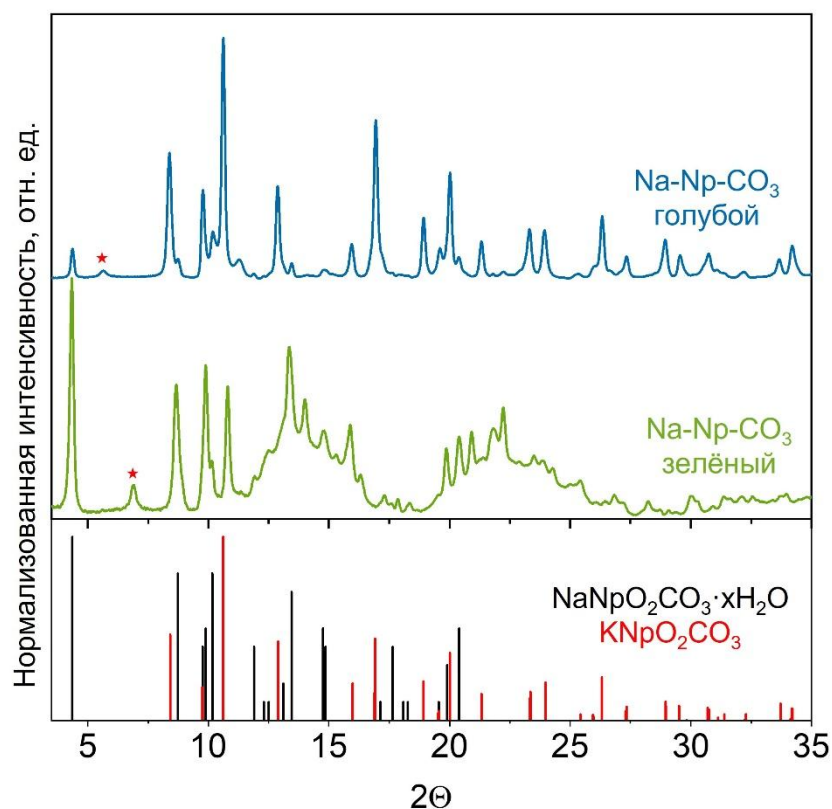


Рисунок 14 – Данные РД ($\lambda=0,75\text{\AA}$) образцов Na-Np-CO_3 голубой и зелёный, полученных из раствора Np(V) в присутствии катионов натрия и калия при повышенной концентрации нептуния в растворе.

Линиями отмечены основные дифракционные отражения фаз



Синтез твёрдой фазы двойного карбоната Np(V) с аммонием проводился методом ионного обмена фазы CO_3/Np 10 (KNpO_2CO_3) в растворе NH_4Cl . По данным РД (рисунок 15) происходит только частичное замещение катионов $\text{K}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$. Несмотря на структурную схожесть двойного карбоната Np(V) с калием и аммонием, положения некоторых пиков у них отличается. В данном эксперименте результирующая твёрдая фаза представляет собой смесь этих двух соединений, о чём свидетельствует удвоение некоторых пиков (Рисунок 15). Трудность проведения полного катионного обмена в данной системе может указывать на низкую термодинамическую стабильность аммиачной фазы карбоната Np относительно калиевого аналога. В имеющихся базах данных термодинамических констант отсутствует информация о производстве

растворимости для данной фазы, при этом в литературе отмечается ее высокая растворимость [138], что, по-видимому, и стало причиной сложности полного протекания реакции ионного обмена.

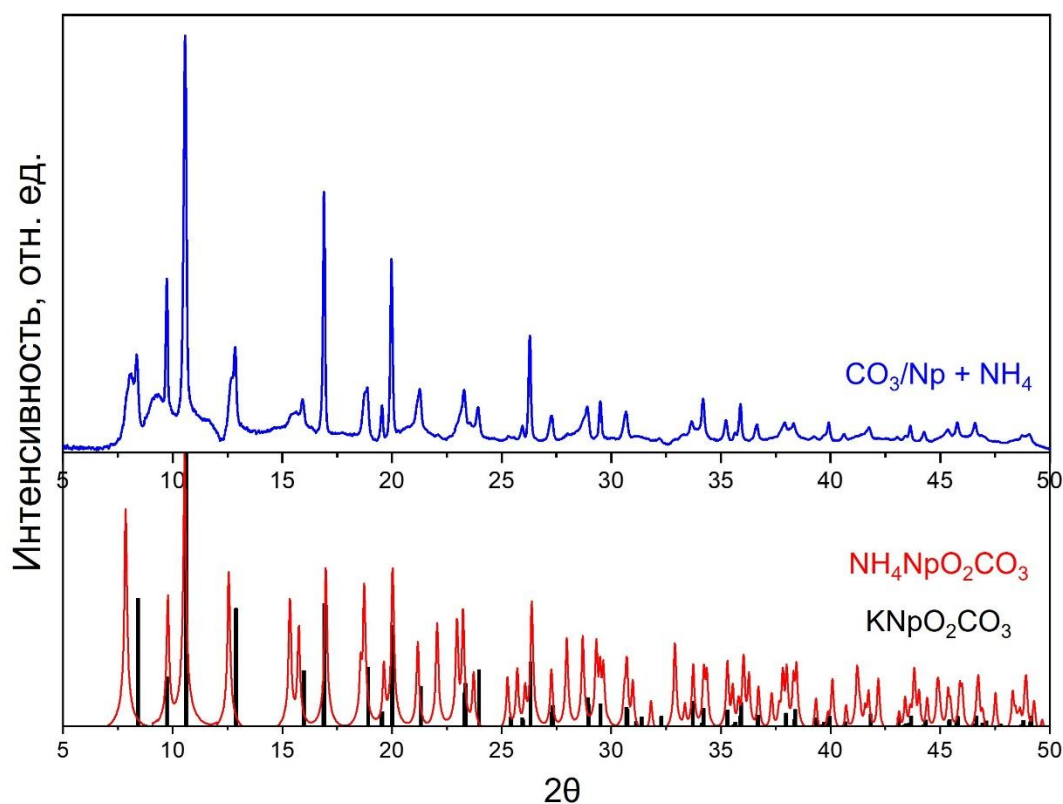


Рисунок 15 – Дифрактограмма образца $\text{CO}_3/\text{Np} 10 + \text{NH}_4$ в сравнении с $\text{NH}_4\text{NpO}_2\text{CO}_3$ [7] и KNpO_2CO_3 [114]

По данным XANES спектроскопии, в синтезированных образцах нептуний находится в пятивалентном состоянии (Рисунок 16). Для всех соединений положение белой линии, то есть края поглощения рентгеновского излучения, находится на энергии 17615 эВ, как и для стандарта пятивалентного нептуния. К тому же все спектры имеют форму, характерную для соединений пятивалентного нептуния: справа от белой линии находится плечо, указывающее на присутствие нептунильных кислородов в аксиальной плоскости, что ещё раз подтверждает присутствие именно Np(V) в твёрдых фазах.

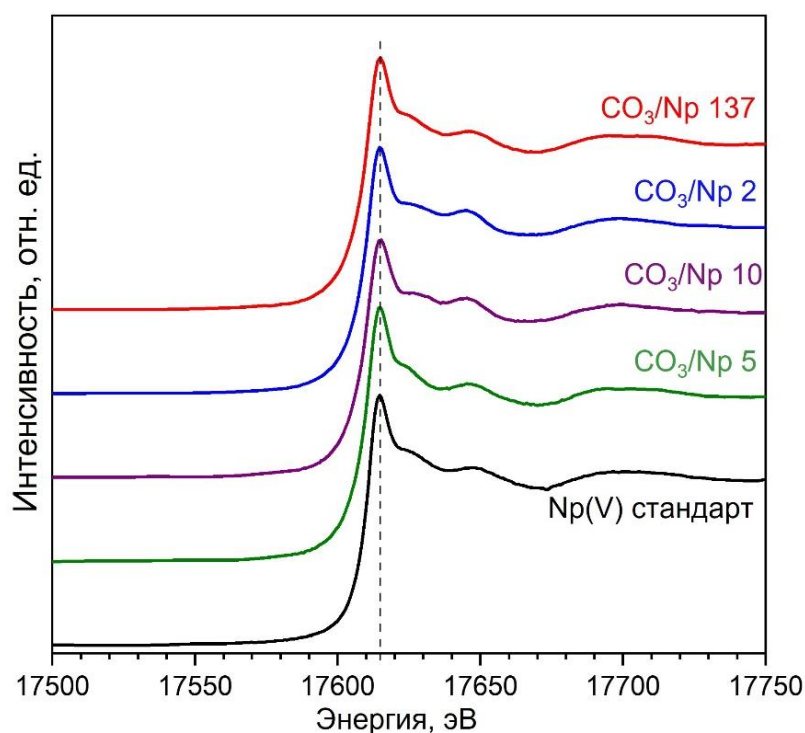


Рисунок 16 – Данные XANES около L_3 края Np, синтезированных в работе образцов, в сравнении со стандартом Np(V)

На Рисунок 17 представлены данные растровой электронной микроскопии (РЭМ) и данные энергодисперсионного анализа (ЭДС) соединений $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (образец CO_3/Np 137) и KNpO_2CO_3 (образец CO_3/Np 10). На РЭМ изображениях различимы цветково-подобные микроструктуры. Каждая структура состоит из нескольких пластин толщиной 50 – 100 нм. Анализ ЭДС, проведенный в процессе РЭМ измерений, подтвердил различие в фазовом составе исследуемых образцов. В образце CO_3/Np 137 присутствует натрий и нептуний в соотношении 1:1, что подтверждает формулу $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$. Образец CO_3/Np 10 содержит калий и нептуний. Наличие натрия в некоторых точках образца можно объяснить локальностью метода и присутствием остаточного количества реагентов от синтеза. Следует отметить, что с помощью РЭМ/ЭДС трудно обнаружить характерные рентгеновские линии К при низкой концентрации рядом с интенсивными линиями Np из-за их сильного перекрытия.

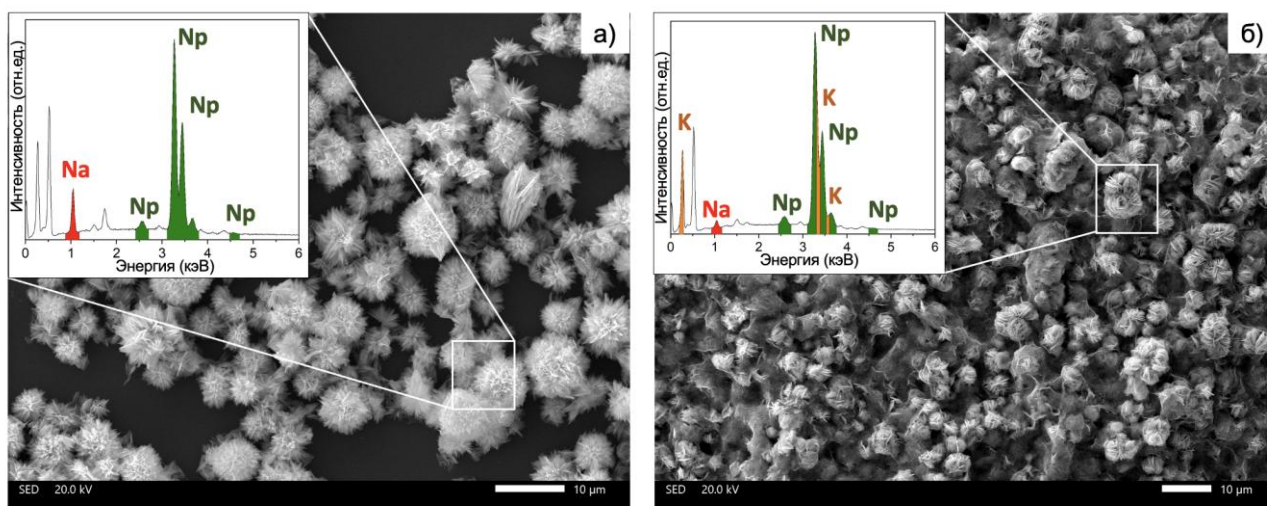


Рисунок 17 – Изображения РЭМ и ЭДС спектры (вставка) соединений а) $\text{NaPrO}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (CO_3/Np 137) и б) KNpO_2CO_3 (CO_3/Np 10)

Для точного определения состава твёрдых фаз образцы CO_3/Np 137 ($\text{NaPrO}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и CO_3/Np 10 (KNpO_2CO_3) были исследованы методом термогравиметрии с последующим анализом продуктов разложения методом РД. На **Ошибка! Источник ссылки не найден.** представлены данные ТГ-ДСК исследуемых образцов натриевого и калиевого карбонатов Np(V). По данным ТГ-ДСК образец CO_3/Np 137 начинает разлагаться по достижении 98°C (здесь и далее экстраполированная температура начала разложения). Разложение образца протекает в две хорошо различимые стадии. Первая стадия разложения сопровождается выраженным эндотермическим эффектом с минимумом при 115°C . При этом в интервале $40\text{--}200^\circ\text{C}$ образец теряет 5,5% исходной массы. Дальнейший нагрев приводит к реализации второй стадии разложения. Интенсивное разложение в этом случае начинается по достижении 395°C и также сопровождается поглощением тепла с минимумом при 416°C . При этом в интервале $200\text{--}500^\circ\text{C}$ наблюдаемая потеря массы составляет 9,8%. Дальнейший нагрев не приводит к стабилизации массы образца и сопровождается её медленным уменьшением. При нагревании нептуний диспропорционирует и по данным РД по окончании эксперимента образуется смесь кристаллического NpO_2 и $\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7$.

Разложение образца KNpO_2CO_3 отличается от натриевой формы. В интервале температур $40\text{--}200^\circ\text{C}$ не наблюдается выраженного эффекта падения массы,

падение массы на этом участке составляет 0,6%. При этом наблюдаются слабые колебания теплового потока, приписать которые каким-либо процессам оказывается затруднительно. Интенсивное разложение образца начинается по достижении 493 °C. При этом в интервале 200 – 600 °C потеря массы образцом составляет 11,7%. В отличие от натриевой формы дальнейший нагрев KNpO_2CO_3 сопровождается относительной стабилизацией массы образца. По данным РД по окончанию эксперимента образуется смесь кристаллического NpO_2 и KNpO_3 . Стоит отметить, что структура KNpO_3 отсутствует в известных кристаллографических базах данных и ее идентификация была проведена на основании известной фазы KUO_3 . Уточнение структуры KNpO_3 может быть объектом дальнейших исследований.

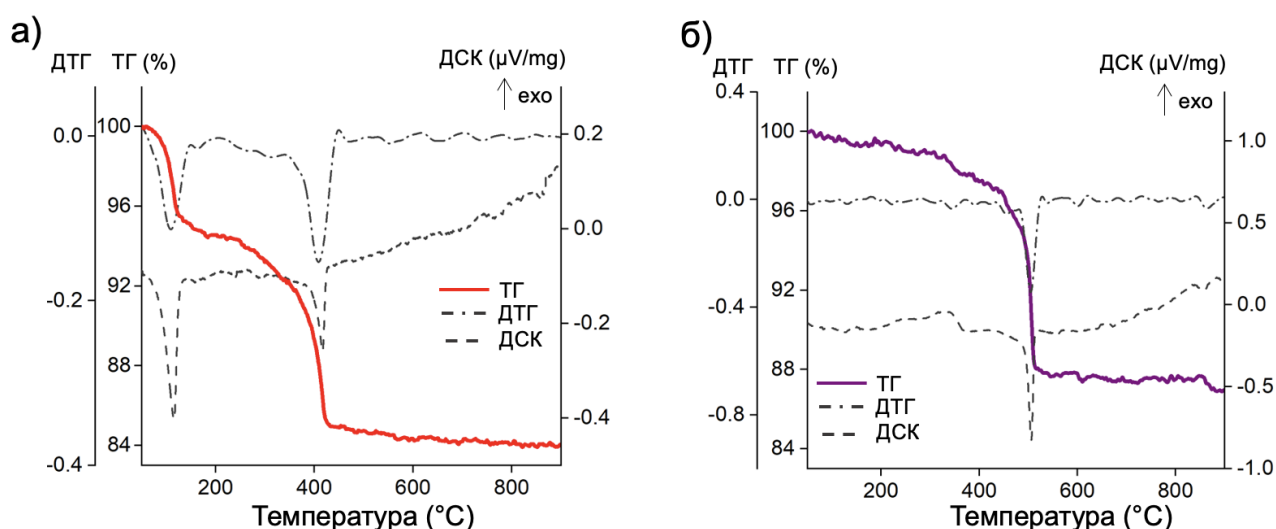


Рисунок 18 – Данные ТГ-ДСК образцов а) CO_3/Np 137 и б) CO_3/Np 10

Интерпретация полученных данных по образованию смеси калиевой и натриевой фазы карбоната нептуния в образцах CO_3/Np 2 и CO_3/Np 5 с термодинамической точки зрения заслуживает отдельного обсуждения. На Рисунок 19 представлены физико-химические формы Np, которые могут присутствовать в системе $\text{Np(V)} - \text{Na} - \text{K} - \text{CO}_3$ при pH 6 – 10. Зависимости рассчитаны на основе имеющихся термодинамических констант для твердых фаз и гидролизных комплексов Np [117,136]. В контексте данного исследования наиболее важными представляются значения произведений растворимости ($\lg K_s$) твердых фаз $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и KNpO_2CO_3 . Имеющиеся в литературе значения

$\lg K_s$ фазы натриевого карбоната Nr(V) , не значительно различаются между собой ($\lg K_s = -10,3 \div -11,7$ при 25°C [136]). Для термодинамических расчетов, представленных на Рисунок 19 использована константа растворимости $\lg K_s = -11,0$, рассчитанная в работе Нека и соавторов [9]. Выбор был сделан на основании факта совпадения дифракционных картин твердой фазы натриевого карбоната Nr(V) из работы Нека и фазы, полученной в данной работе.

Гораздо меньше работ посвящены расчету произведения растворимости фазы калиевого карбоната Nr(V) . В некоторых исследованиях реакция растворения KNrO_2CO_3 описывается константой растворимости $\lg K_s = -13$, впервые полученной в работе Новака и соавторов [10]. На основании этого значения в условиях синтеза образцов CO_3/Nr 2, CO_3/Nr 5 и CO_3/Nr 10 прогнозируется образование только фазы KNrO_2CO_3 (Рисунок 19а). В отличие от термодинамических предсказаний исключительно фаза KNrO_2CO_3 образовалась только в случае образца CO_3/Nr 10. Второе известное значение $\lg K_s$ значительно отличается от предыдущего и составляет $\lg K_s = -10,3$ [117]. Использование этого значения для калиевого карбоната Nr(V) при термодинамических расчётах, показывает, что область стабильности KNrO_2CO_3 меньше, чем у $\text{NaNrO}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, что также не в полной мере соответствует полученным данным. Полученные в работе экспериментальные данные свидетельствуют о более высокой термодинамической стабильности калийсодержащей фазы, чем натриевой. При этом литературные данные по термодинамическим параметрам требуют дальнейшего уточнения.

Также, исходя из полученных зависимостей (Рисунок 19б), значение pH эксперимента должно существенно влиять на преобладающие фракции Nr и при увеличении его значения стабильность $\text{NaNrO}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ увеличивается. Действительно, образец CO_3/Nr 5 был получен при наибольшем значении pH ($\text{pH}=8,1$), и в этом случае наблюдается доминирование натриевой фазы карбоната Nr(V) по отношению к калиевой (75% и 25% соответственно).

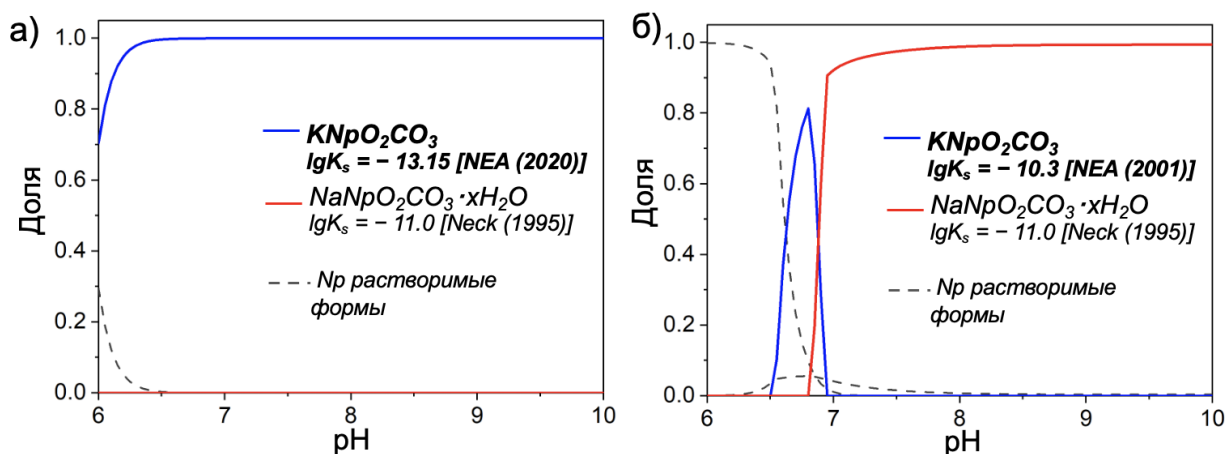


Рисунок 19 – Зависимость доли различных физико-химических форм Np от значения pH в системе с конкурирующими катионами натрия и калия.

Зависимость рассчитана на основании известных термодинамических констант для условий $[Np] = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[Na] = 7,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $[K] = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $[CO_3^{2-}] = 10^{-2} \text{ M}$ [117,136]. Зависимости а) и б) рассчитаны при различных значениях произведений растворимости фазы $KNpO_2CO_3$ (значения указаны на рисунке)

На сегодняшний день в литературе отсутствуют достоверные структурные данные для соединений $NaNpO_2CO_3 \cdot xH_2O$ и $KNpO_2CO_3$. При этом понимание структуры соединения может играть существенную роль в предсказании его термодинамической стабильности.

Кристаллические структуры образцов CO_3/Np 137 и CO_3/Np 10 были установлены на основе данных синхротронной рентгеновской дифракции. Был использован полуэмпирический метод на основе подбора структур и поиска оптимального решения для описания дифрактограмм. В случае образца CO_3/Np 137 экспериментальные данные РД лучше всего описываются моделью, основанной на структуре с общей формулой $NaNpO_2CO_3 \cdot 3H_2O$ (Рисунок 20а,в). Соединение $NaNpO_2CO_3 \cdot 3H_2O$ имеет слоистую структуру с чередующимися слоями $[NpO_2CO_3]_n^{n-}$ и $[Na \cdot 3H_2O]_n^{n+}$. Анионный слой $[NpO_2CO_3]_n^{n-}$ имеет ромбическую структуру. Атом нептуния и карбонат-анион лежат в плоскости слоя, а атомы кислорода нептунил-иона (NpO_2^+) расположены перпендикулярно слою. Расстояние Np-O в нептунил-ионе NpO_2^+ составляет 1,79(4) Å. Сольватированные

катионы $[\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n^{n+}$ располагаются в пространстве между анионными слоями. Катион Na^+ заключен в искаженный октаэдр, образованный тремя молекулами воды. Слои уложены параллельно друг другу, образуя триклинный кристалл с пространственной группой $P1$. Такая низкая симметрия связана с неупорядоченностью межслоевого пространства. Параметры элементарной ячейки составляют: $a = 4,3420(2) \text{ \AA}$, $b = 4,8962(2) \text{ \AA}$, $c = 10,0933(11) \text{ \AA}$, $\alpha = 91,014(7)$, $\beta = 77,834(11)$, $\gamma = 90,004(10)$.

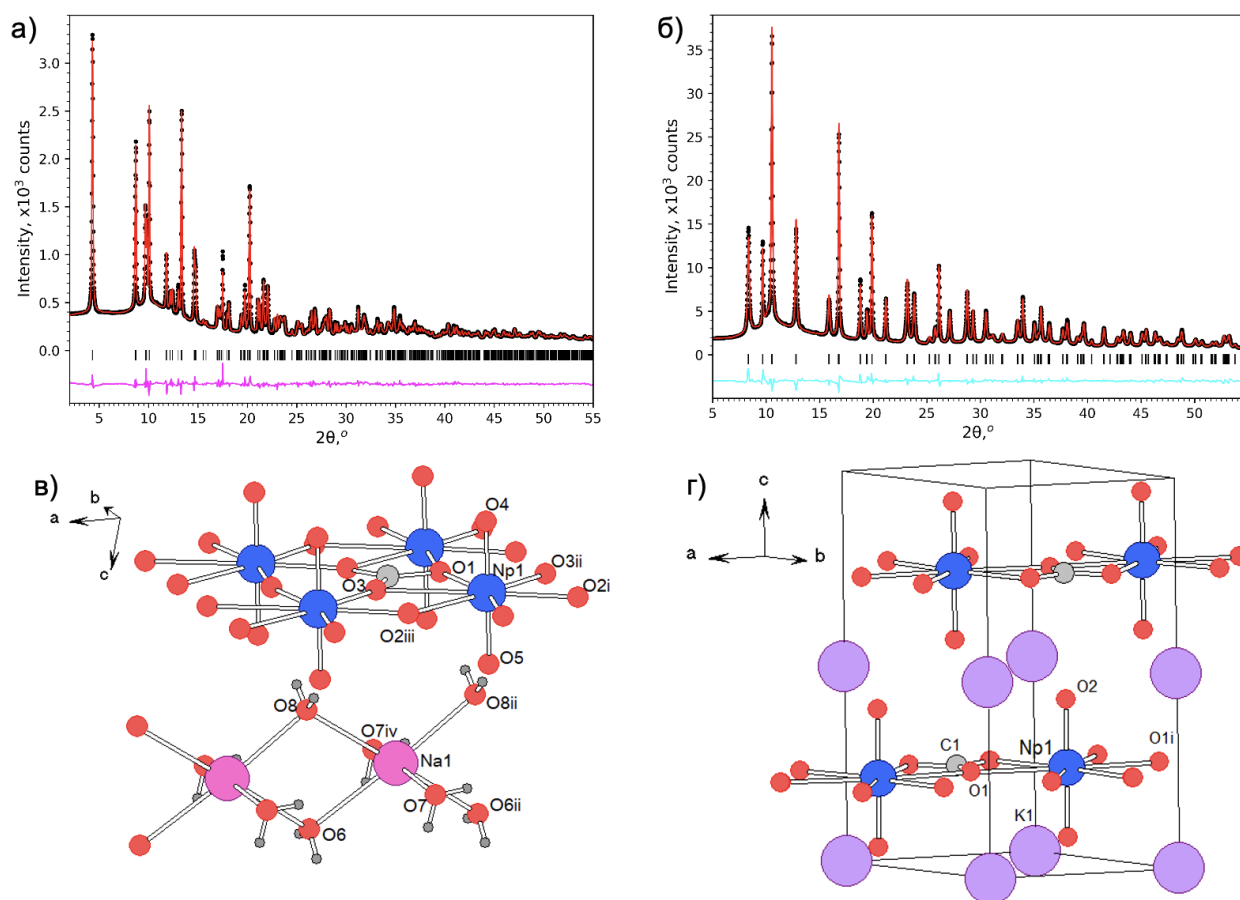


Рисунок 20 – Уточнение дифрактограмм образцов CO_3/Np 137 (а) и CO_3/Np 10 (б) по Ритвельду на основании предложенных структур нантриевого и калиевого карбонатов Np(V) . Структуры триклинного натриевого карбоната Np(V) $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (в) и гексагонального KNpO_2CO_3 (г)

В случае образца CO_3/Np 10 экспериментальные данные РД лучше всего описываются гексагональной структурой KNpO_2CO_3 (Рисунок 20б,г). Соединение KNpO_2CO_3 кристаллизуется в пространственной группе $P6_3/mmc$ с параметрами

элементарной ячейки $a = 5,0994(2) \text{ \AA}$, $c = 10,2210(15) \text{ \AA}$. KNpO_2CO_3 образует структуру, состоящую из анионных слоев $[\text{NpO}_2\text{CO}_3]^-$ с катионами K^+ , расположенными в межслоевом пространстве. Полученная информация о пространственной группе KNpO_2CO_3 и параметрах элементарной ячейки совпадает с данными, представленными в исследовании Кинана и Крузе [114]. Однако в рамках данной работы удалось уточнить не только пространственную группу и параметры решетки для соединения KNpO_2CO_3 , но и представить достоверную модель структуры и уточнить межатомные расстояния. Для структур $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и KNpO_2CO_3 впервые созданы cif файлы, в которых описана основанная кристаллографическая информация.

С помощью полученных структурных данных были обработаны EXAFS спектры образцов CO_3/Np 137 и CO_3/Np 10. Согласно данным EXAFS, локальное окружение атома Np в структурах натриевого и калиевого карбонатов Np(V) значительно различается (Рисунок 21). Расстояние от атома Np до аксиальных атомов кислорода довольно близко по значению в структурах $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и KNpO_2CO_3 : $1,87 \pm 0,07 \text{ \AA}$ и $1,83 \pm 0,02 \text{ \AA}$ соответственно. В структуре $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в локальном окружении отражающего атома Np присутствует четыре экваториальных атома кислорода на расстоянии $2,49 \pm 0,01 \text{ \AA}$ и два атома кислорода на расстоянии $2,64 \pm 0,06 \text{ \AA}$. В случае структуры KNpO_2CO_3 атомы кислорода в экваториальной плоскости нептуния более упорядочены: шесть атомов кислорода находятся на расстоянии $2,56 \pm 0,01 \text{ \AA}$ от атома Np. На EXAFS спектрах образца CO_3/Np 137 присутствует расщепление пика Np-C в районе 3–4 $\text{\AA}$ (Рисунок 21б). Оно связано с различной структурной функцией атомов кислорода карбонатной группы: пара атомов выполняют хелатирующую функцию, а один мостиковую. Результаты показали хорошую сходимость значений межатомных расстояний, полученных из данных РД и EXAFS (Таблица 6).

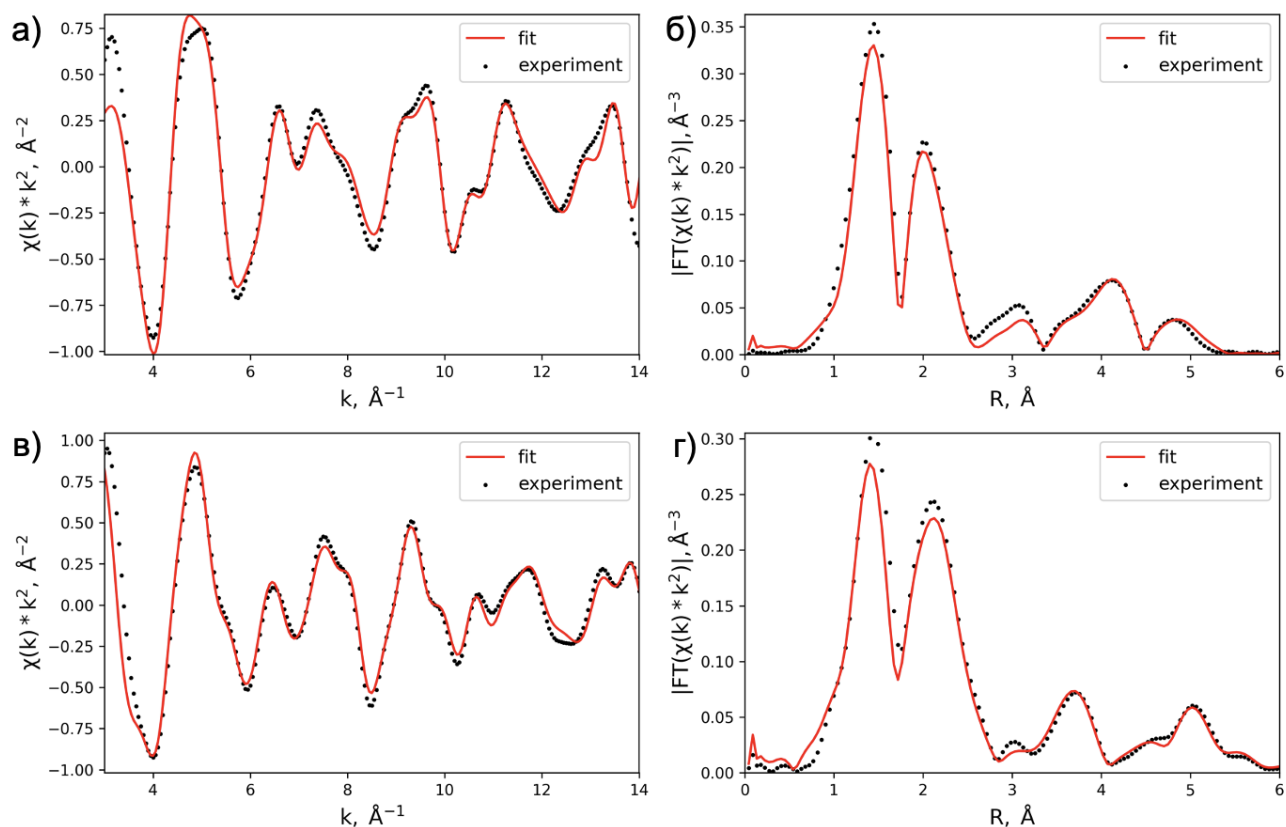


Рисунок 21 – Результаты подгонки экспериментальных EXAFS спектров образцов CO₃/Np 137 (а, б) и CO₃/Np 10 (в, г) с использованием структур NaNpO₂CO₃·3H₂O и KNpO₂CO₃

Таблица 6 – Структурные параметры, полученные в результате подгонки экспериментальных спектров EXAFS

Образец	Координационная оболочка	Координационное число (КЧ)	Межатомные расстояния (R), Å	Фактор Дебая Валлера (σ^2), Å ²	R-фактор	Данные из РД
CO ₃ /Np 137 (NaNpO ₂ CO ₃ ·3H ₂ O)	Np-O	2	1,87 ± 0,07	0,0010	R=0,026 k 3-12	1,81
	Np-O	4	2,49 ± 0,01	0,0030		2,45×2; 2,50×2
	Np-O	2	2,64 ± 0,06	0,0030		2,56×2
	Np-C	2	3,04 ± 0,06	0,0076		2,90
	Np-C	2	3,51 ± 0,09	0,0076		3,72
	Np-Np	2	4,36 ± 0,01	0,0033		4,34
CO ₃ /Np 10 (KNpO ₂ CO ₃)	Np-O	2	1,83 ± 0,02	0,0032	R=0,013 k 3-12	1,80
	Np-O	6	2,56 ± 0,01	0,0063		2,56
	Np-C	3	2,96 ± 0,02	0,0055		2,94
	Np-K	6	4,20 ± 0,30	0,0085		3,90
	Np-O	6	4,28 ± 0,10	0,0004		4,21
	Np-Np	6	5,19 ± 0,09	0,0089		5,10

3.2 Определение условий образования двойных карбонатов Np(V) с катионами щелочноземельных металлов

Возможность образования твёрдых фаз нептуния с катионами щелочноземельных металлов важно в контексте описания его миграционного поведения в условиях окружающей среды, поскольку они наравне с щелочными металлами широко распространены как в условиях дальней, так и ближней зон хранилищ, ввиду использования цемента и глинистых минералов в качестве инженерных барьеров безопасности. Ранее в работах Волкова с соавторами [90] было сказано о возможном образовании двойных карбонатов нептуния с щелочноземельными металлами. Однако, их структура и свойства так и не были изучены и опубликованы.

В данной работе твёрдые фазы двойных карбонатов Np(V) с кальцием были синтезированы тремя способами: методом ионного обмена фазы NaNpO₂CO₃ в

растворе 0,1 М CaCl_2 (ИО $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$ в 0,1 М CaCl_2), осаждением из модельной природной воды с повышенной концентрацией кальция в растворе (Nr/МПВ_Са) и осаждением нептуния из раствора 0,05 М CaCl_2 (Nr + 0,05М CaCl_2). Согласно данным ЭДС (Рисунок 22а), в образцах полученных этими методами наблюдается образование фазы двойного карбоната нептуния состава $\text{Ca}_{0,5}\text{NrO}_2\text{CO}_3$. Важно отметить, что при синтезе методом ионного обмена в финальной фазе отсутствуют примесные пики Na, что говорит о большей термодинамической стабильности двойного карбоната нептуния с кальцием, по сравнению с натрием. Морфологически все представленные твёрдые фазы представляют собой слоистые соединения, которые могут срастаться в крупные, размером до нескольких микрометров, агломераты, напоминающие по форме цветы (Рисунок 22в). В зависимости от выбранного метода синтеза, морфология образцов может незначительно отличаться. Так, например, после ионного обмена двойной карбонат нептуния с кальцием кристаллизуется в форме отдельных чешуек (Рисунок 22в), а при осаждении нептуния из раствора уже образуются агломераты в форме цветов размером 5 – 10 мкм (Рисунок 22г, д).

Однако, несмотря на схожесть состава соединений, все они имеют различные структуры. На Рисунок 22б представлены дифрактограммы для трёх образцов и их сравнение с уже описанными выше двойными карбонатами KNpO_2CO_3 и $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Как видно из рентгенограмм, твёрдая фаза, осаждённая из раствора Nr(V) в 0,05 М CaCl_2 (красная линия, Рисунок 22б) представляет собой, по видимому, смесь двух структур: твёрдой фазы полученной методом ионного обмена и осаждённой из модельной воды. При этом, представленные структуры имеют мотив описанной выше структуры $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. На всех дифрактограммах наблюдается резкий интенсивный пик на малых углах, дополнительно указывающий на слоистую морфологию соединений.

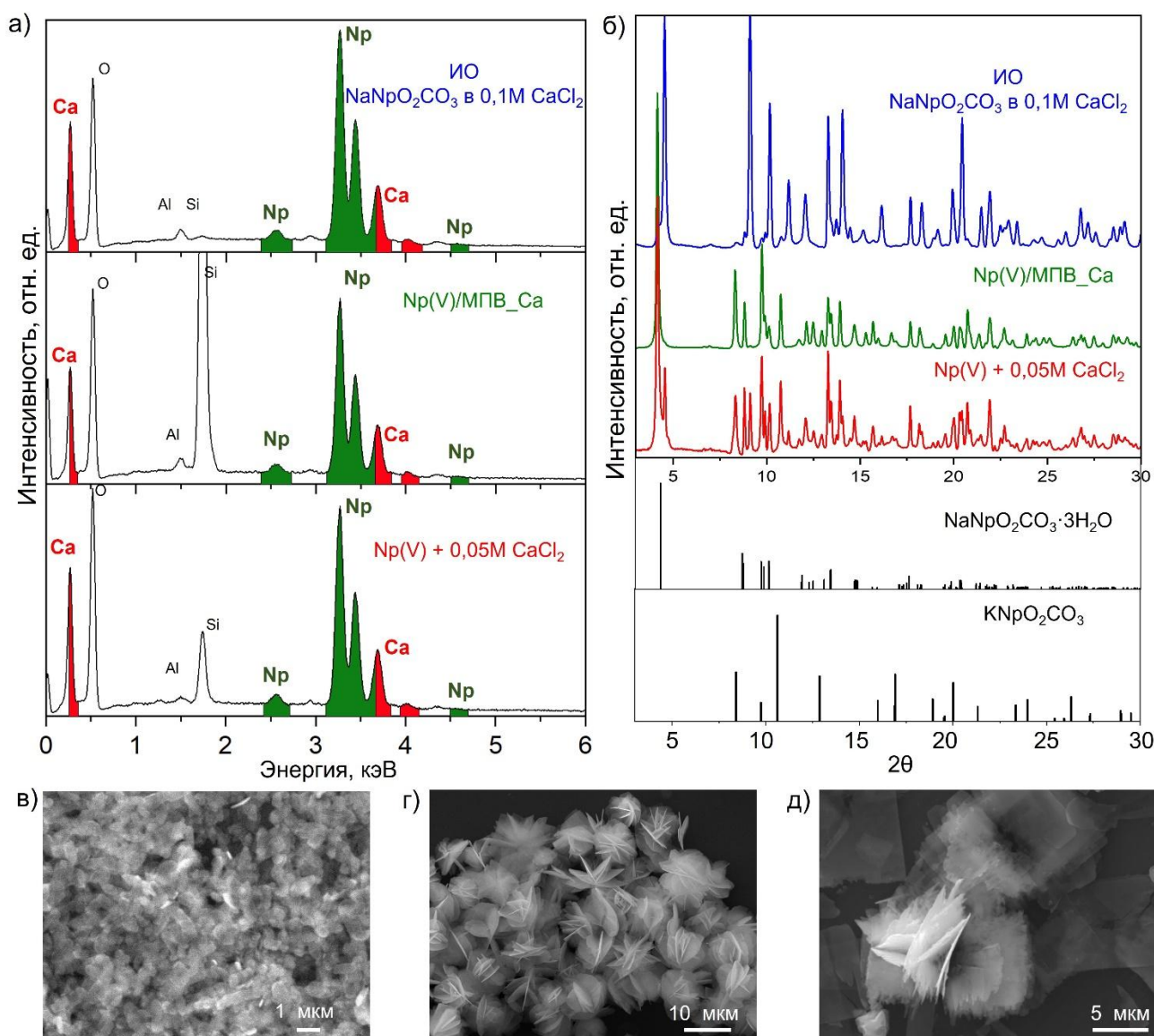


Рисунок 22 – а) Данные ЭДС анализа Ca-содержащих карбонатов Np(V); б) рентгенограммы образцов; РЭМ изображения образца ИО $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$ в 0,1 М CaCl_2 (в), Np/МПВ_Ca (г) и Np(V) + 0,05 М CaCl_2 (д)

Стоит отметить, что во всех растворах во время синтеза значения pH были в нейтральной области в диапазоне 7 – 8. Можно предположить, что на результирующую структуру соединения значительно влияет концентрация кальция в растворе. Так, при относительно высокой концентрации CaCl_2 в синтезе методом ионного обмена (0,1 М CaCl_2) образуется структура, которая индицируется орторомбической I решеткой с параметрами ячейки $a = 18,85 \text{ \AA}$, $b = 4,88 \text{ \AA}$, $c = 4,34 \text{ \AA}$. При низкой концентрации кальция (0,006 М CaSO_4 в модельной воде Np/МПВ_Ca) наблюдается образование структуры с орторомбической P решеткой

с параметрами ячейки $a = 10,33 \text{ \AA}$, $b = 4,33 \text{ \AA}$, $c = 4,88 \text{ \AA}$. Смесь представленных двух структур будет образовываться в промежутке между двумя представленными концентрациями кальция, как и получилось в случае осаждения Np(V) из $0,05 \text{ M}$ раствора CaCl_2 (рисунок 22б).

Были проведены эксперименты по осаждению Np(V) из растворов $0,1 \text{ M}$ и $0,01 \text{ M}$ CaCl_2 в диапазоне pH от 6 до 12. Начальная концентрация Np(V) во всех растворах была 10^{-4} M . На Рисунок 23 представлена зависимость логарифма концентрации нептуния в растворе после образования твердой фазы от значений pH , через 24 часа после начала эксперимента. Как видно из полученных данных, с увеличением pH раствора логарифм остаточной концентрации нептуния падает практически линейно. Из растворов в диапазоне pH от 9 до 12 наблюдалось выпадение твёрдых фаз белого цвета, которые были охарактеризованы методами РФА и РЭМ.

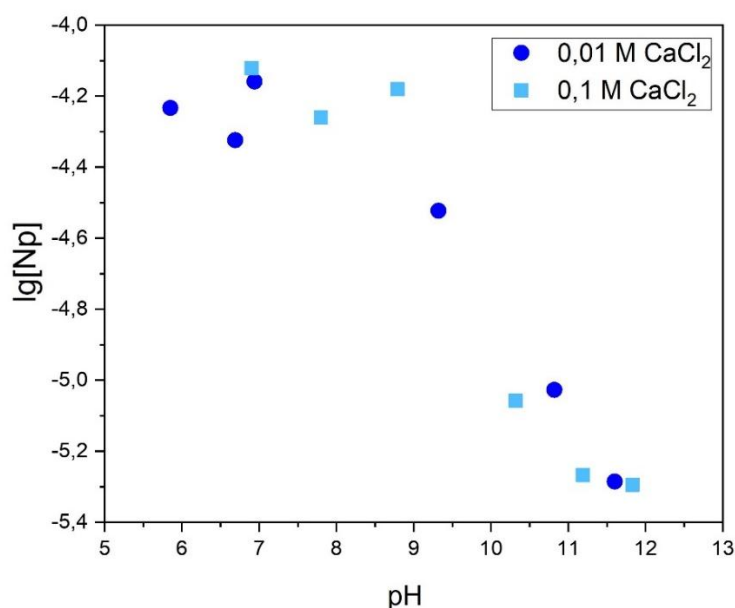


Рисунок 23 – Зависимость логарифма концентрации нептуния в растворах $0,1 \text{ M}$ и $0,01 \text{ M}$ CaCl_2 от значений pH

На Рисунок 24 представлены дифрактограммы твёрдых фаз, образованных путём осаждения Np(V) в растворах $0,1 \text{ M}$ и $0,01 \text{ M}$ CaCl_2 при различных значениях pH . В системе $0,01 \text{ M}$ CaCl_2 при $\text{pH} \geq 10,8$ доминирующей твёрдой фазой является $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2(\text{OH})_2$, которая была ранее описана в работе Феллхауэра с соавторами [139]. При значении $\text{pH} = 9,3$ помимо двойного гидроксида Np(V) с кальцием на

дифрактограмме присутствуют пики твёрдой фазы двойного карбоната Nr(V) с кальцием, аналогичная полученному осаждением из модельной природной воды Nr/МПВ_Ca (зелёная линия, Рисунок 24а) и обладающая орторомбической структурой.

В системе $0,1 \text{ M CaCl}_2$ при высоком значении $\text{pH} = 11,8$ доминирующей кристаллической фазой является кальцит CaCO_3 (Рисунок 24б). Самостоятельных фаз нептуния на дифрактограммах обнаружено не было. Вероятно, в данном случае помимо кальцита в системе присутствует фаза NrO_2OH , о чём говорит присутствие на дифрактограммах уширенных пиков. При $\text{pH} = 11,2$ наблюдается смесь фаз $\text{Ca}_{0,5}\text{NrO}_2\text{CO}_3$ с орторомбической P решеткой и $\text{Ca}_{0,5}\text{NrO}_2(\text{OH})_2$, а при $\text{pH} = 10,3$ результирующая твёрдая фаза представляет собой двойной гидроксид Nr(V) с кальцием (Рисунок 24б, красная и бирюзовая линии соответственно).

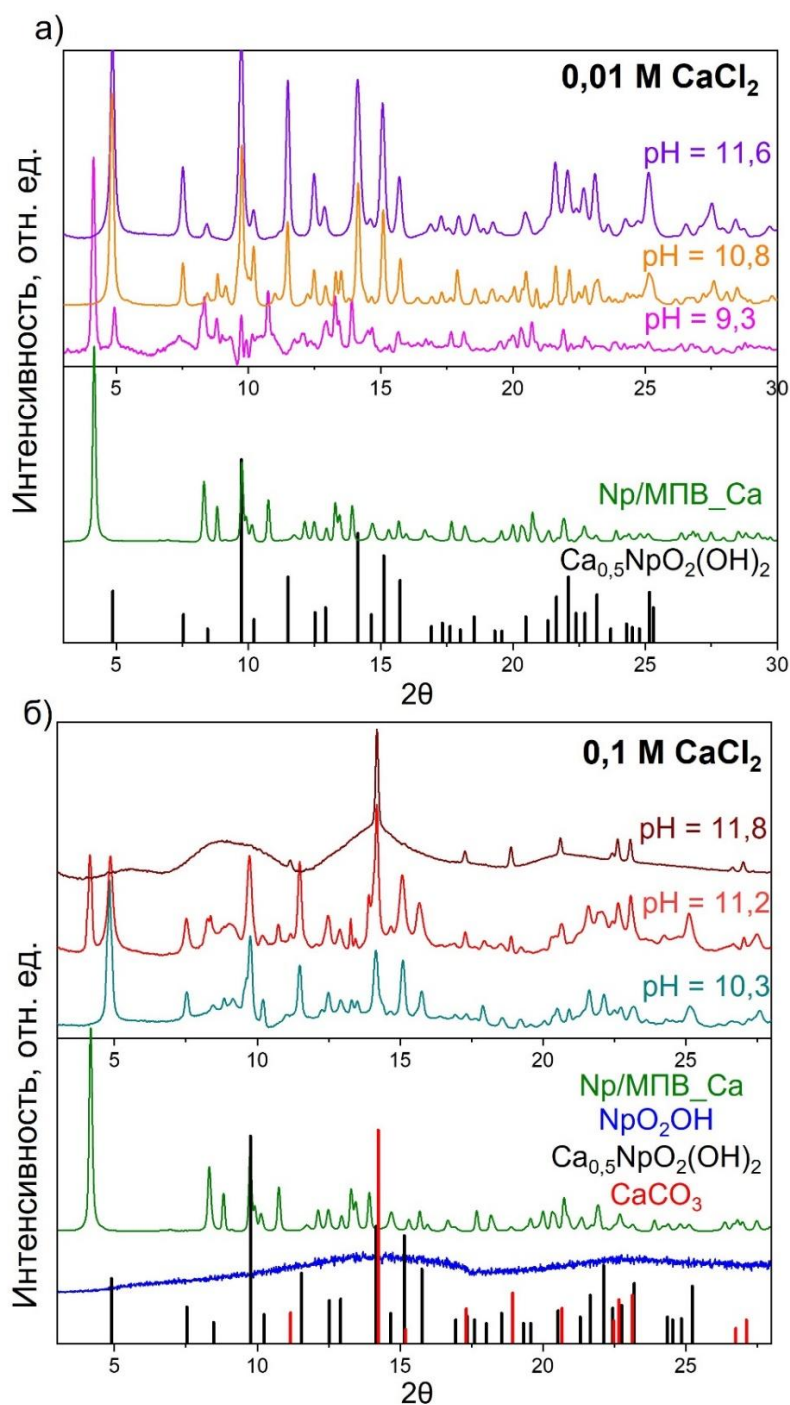


Рисунок 24 – Данные РД ($\lambda=0,75\text{\AA}$) твёрдых фаз, образованных при осаждении Np(V) из растворов 0,01 М CaCl_2 (а) и 0,1 М CaCl_2 (б) при различных значениях рН в сравнении с образцом Np/МПВ_Ca , $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2(\text{OH})_2$ [139], NpO_2OH [137] и CaCO_3

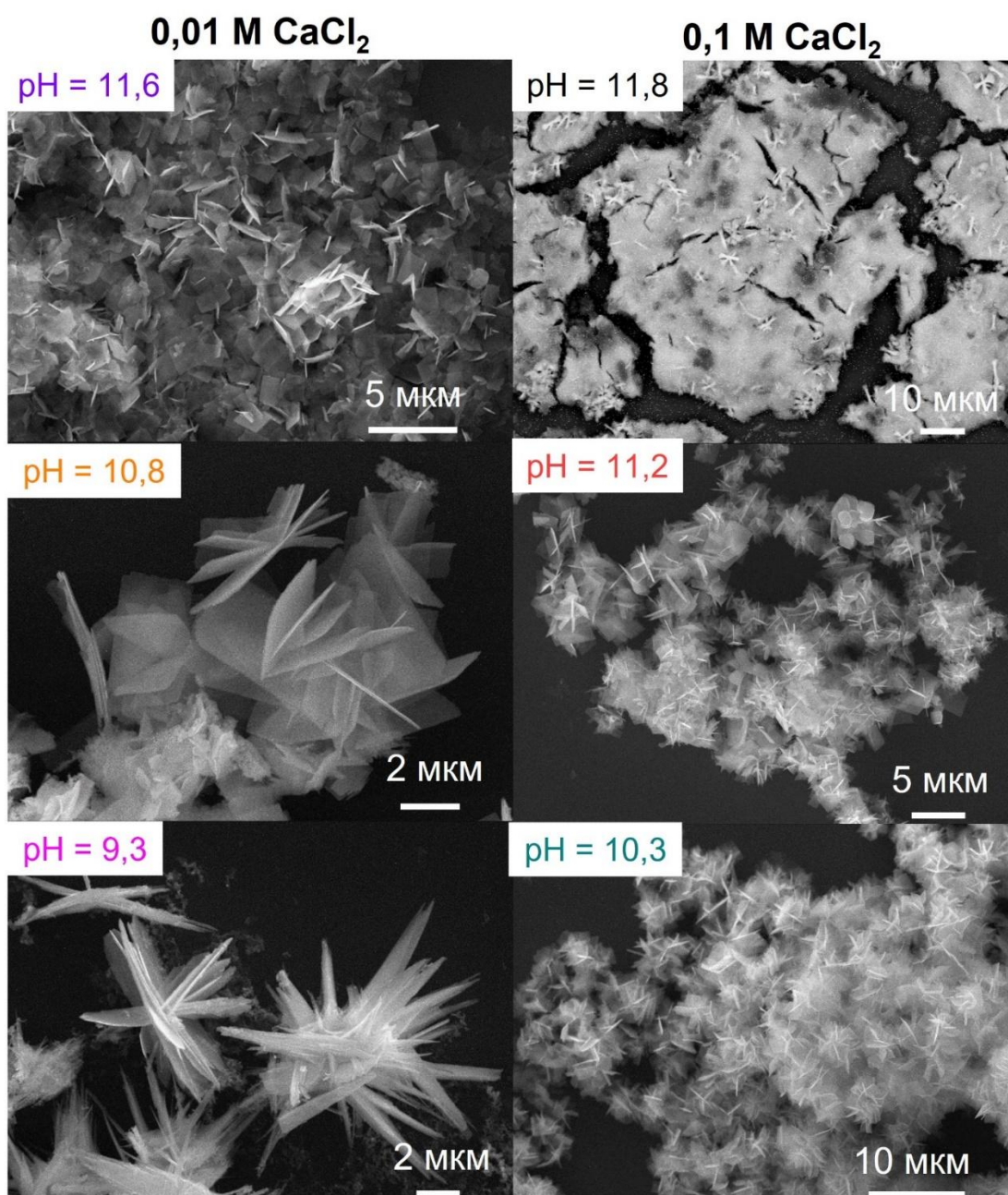


Рисунок 25 – Микрофотографии твёрдых фаз, образованных путём осаждения Np(V) из растворов 0,01 М CaCl_2 и 0,1 М CaCl_2 при различных значениях pH

На Рисунок 25 представлены микрофотографии соединений, полученных осаждением Np(V) из растворов 0,01 М и 0,1 М CaCl_2 при различных значениях pH. Как видно, все соединения двойных карбонатов и гидроксидов Np(V) с кальцием представляют собой слоистые соединения, которые имеют тенденцию к агломерации с образованием цветов размером в несколько микрометров. Из раствора 0,1 М CaCl_2 при pH = 11,8 образовалась твёрдая фаза низкой кристалличности с включениями мелких палочковидных кристаллов. Как известно

из дифрактограмм, доминирующей фазой в данной системе является CaCO_3 . Аморфная часть, по-видимому, и является гидроксидом Np(V) .

Твёрдая фаза двойного карбоната нептуния с магнием была синтезирована двумя способами: ионным обменом фазы $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$ в растворе 0,1 М MgCl_2 , а также при осаждении Np(V) из модельной воды с увеличенным содержанием магния (Np/МПВ_Mg). Согласно данным ЭДС (Рисунок 26а, б), в обоих синтезах результирующей фазой является двойной карбонат с формулой $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$. Стоит отметить, что при синтезе методом ионного обмена в результирующей твёрдой фазе отсутствуют примеси натрия (Рисунок 26а), что говорит о полном протекании обмена, а также о большей термодинамической стабильности магниевой фазы, по сравнению с $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$. Морфология двойных карбонатов Np(V) с магнием (Рисунок 26в, г) схожа с выше описанными соединениями с кальцием. Это слоистые фазы, образующие макроцветы размером в несколько микрометров.

Рентгенограммы представленных образцов схожи друг с другом и напоминают мотив твёрдой фазы $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$, полученной методом ионного обмена (Рисунок 26д). На дифрактограммах наблюдается интенсивный первый пик на малых углах, аналогично соединениям с кальцием. Структура твёрдой фазы $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$ индицируется в моноклинной P решетке с параметрами ячейки $a = 9,39 \text{ \AA}$, $b = 4,32 \text{ \AA}$, $c = 4,87 \text{ \AA}$, $\beta = 92,46^\circ$.

Интересно отметить, что в данном случае значительные различия концентрации магния в растворе (0,1 М MgCl_2 в синтезе методом ионного обмена и 0,0017 М MgSO_4 в синтезе методом осаждения из модельной природной воды) не оказывают критического влияния на результирующую структуру твёрдой фазы двойного карбоната.

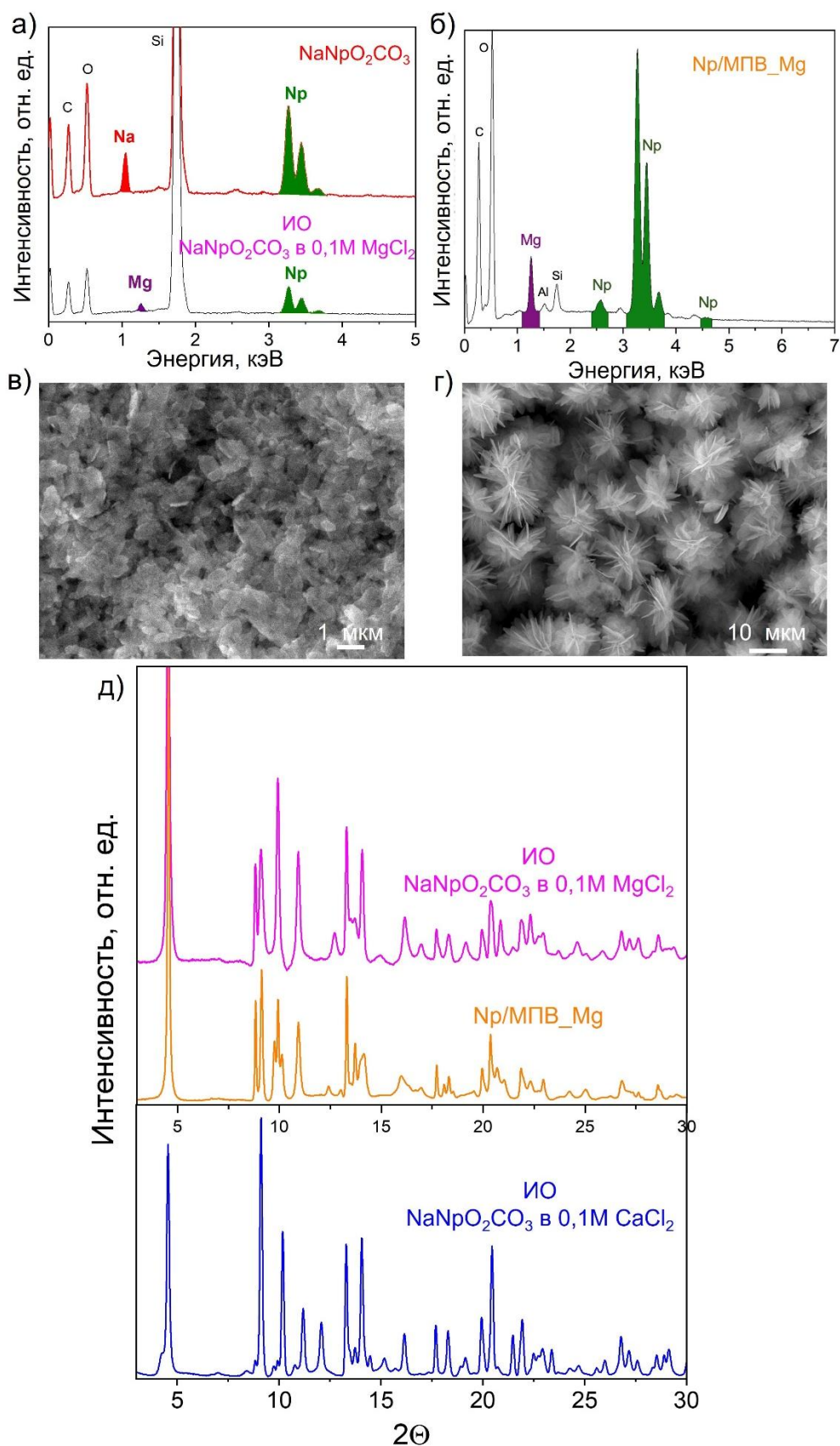


Рисунок 26 – а), б) Данные ЭДС анализа Mg-содержащих карбонатов Np(V); РЭМ изображения образца ИО $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$ в 0,1 М MgCl_2 (в) и Np/МПВ_Mg (г); д) рентгенограммы образцов

Были проведены эксперименты по исследованию возможности обмена катионов K^+ в двойном карбонате $KNpO_2CO_3$ на Ca^{2+} или Mg^{2+} . На рисунке 27 представлены дифрактограммы результирующих твёрдых фаз после реакции ионного обмена. Как видно, в обоих случаях обмен прошёл не полностью и по окончании синтеза в твёрдой фазе всё ещё присутствует $KNpO_2CO_3$. Вероятно, замена катиона K^+ на Ca^{2+} или Mg^{2+} проходит значительно сложнее, чем в твёрдой фазе $NaNpO_2CO_3$. Сложность проведения реакции ионного обмена возможна по двум причинам: термодинамической и структурной. Как было описано выше при $pH \approx 7$, который создаётся растворами 0,1 М хлоридов кальция и магния, наиболее стабильной твёрдой фазой будет $KNpO_2CO_3$, по сравнению с $NaNpO_2CO_3$. К тому же, фазы двойных карбонатов $Np(V)$ с катионами щёлочноземельных металлов имеют структурный мотив, подобный фазе $NaNpO_2CO_3$. Кроме того, значительное влияние оказывает и размер катиона. Калий имеет значительно больший размер, по сравнению с натрием и двухвалентными катионами: K^+ (1,33 Å), Na^+ (1,02 Å), Ca^{2+} (1,00 Å) и Mg^{2+} (0,72 Å). Размер катиона влияет на структуру соединения, а также его свойства: термодинамическую стабильность и, следовательно, способность к ионному обмену в растворе. Все эти особенности соединений двойных карбонатов $Np(V)$ объясняют, почему ионный обмен Na^+ на двухвалентные катионы проходит значительно легче и полностью в данных условиях.

Стоит обратить внимание, что реакция ионного обмена катиона K^+ на Mg^{2+} прошла частично, чего нельзя сказать о Ca^{2+} . Данный факт может говорить о том, что соединение состава $Mg_{0,5}NpO_2CO_3$ предположительно будет обладать большей термодинамической стабильностью, по сравнению с $Ca_{0,5}NpO_2CO_3$.

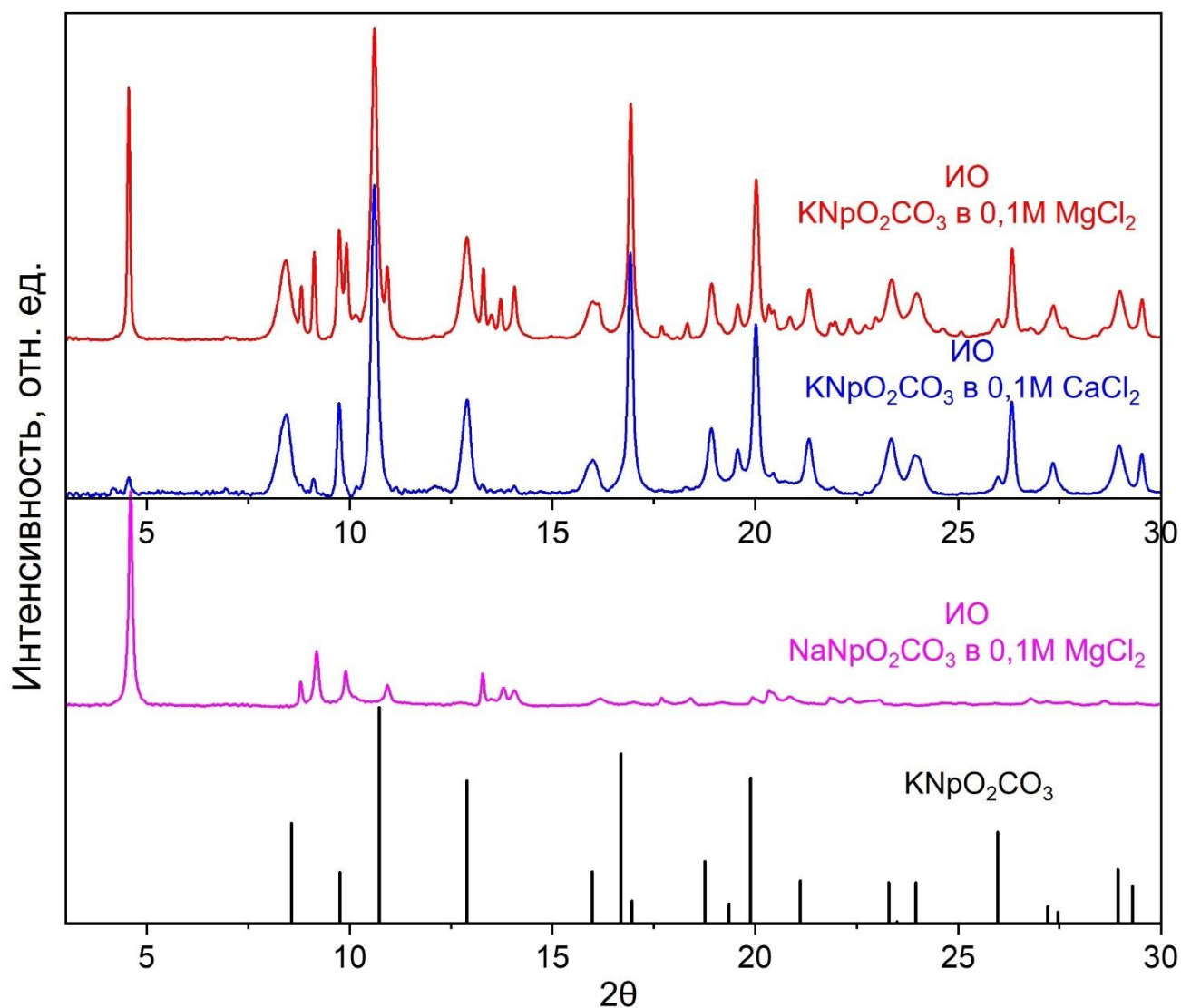


Рисунок 27 – Данные РД ($\lambda=0,75\text{\AA}$) результирующих твёрдых фаз после проведения ионного обмена KNpO_2CO_3 в среде 0,1 М CaCl_2 и MgCl_2

Одним из важных пунктов при описании структуры и свойства соединения является качественное и количественное описание механизма дегидратации. На Рисунок 28 представлены дериватограммы образцов $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$ и $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$. Для обоих твёрдых фаз характерен многоступенчатый процесс разложения. Основная потеря массы с ярко выраженным эндотермическим эффектом, связанная с разложением карбоната и высвобождением CO_2 происходит в районе 500°C , что согласуется с литературными данными для подобных соединений [90]. Высвобождение воды же, в свою очередь, для обоих соединений происходит в три этапа. В диапазоне до 65°C образец $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$ теряет 4%

исходной массы, а $\text{Mg}_{0,5}\text{NrO}_2\text{CO}_3$ - значительно большее количество, 16% массы с минимумом при 60°C. Первую ступень потери массы для обоих образцов можно объяснить высвобождением сорбированной воды с поверхности веществ. Дальнейшая потеря массы в две ступени предположительно связана с потерей кристаллогидратной воды. Так, в диапазоне от 65°C до 340°C для фазы $\text{Ca}_{0,5}\text{NrO}_2\text{CO}_3$ наблюдаются потери по 2% массы на каждой ступени. Твёрдая фаза $\text{Mg}_{0,5}\text{NrO}_2\text{CO}_3$ содержит значительно большее количество воды. В диапазоне температур от 60 до 165°C наблюдается потеря 7% массы. На следующей ступени с минимумом при 258°C образец теряет ещё 3% от общей массы.

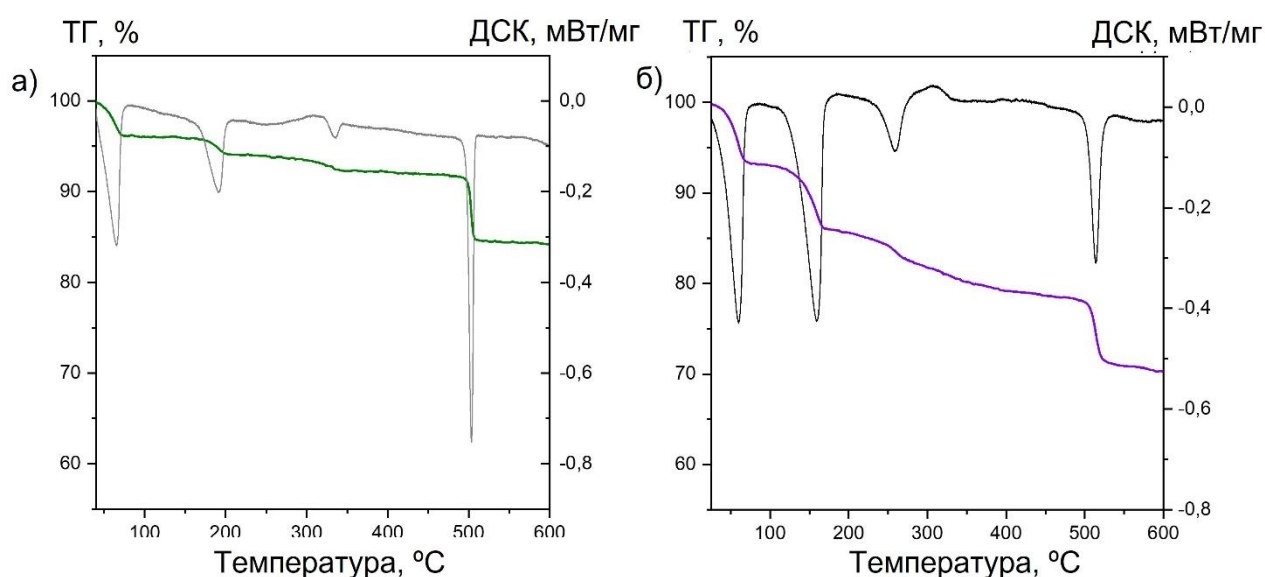


Рисунок 28 – Данные ТГ/ДСК образцов а) $\text{Ca}_{0,5}\text{NrO}_2\text{CO}_3$ и
б) $\text{Mg}_{0,5}\text{NrO}_2\text{CO}_3$

Изменения структуры твёрдых фаз двойных карбонатов Nr(V) с кальцием и магнием контролировалось при помощи рентгеновской дифракции (рисунок 29). Постепенная дегидратация сопровождалась уменьшением расстояния между слоями, что подтверждается смещением первого дифракционного пика в сторону больших 2θ . Также при повышении температуры наблюдается постепенное изменение всей дифракционной картины, что означает изменение структуры всего соединения. При 400 °C для обеих твёрдых фаз наблюдается образование рентген-аморфного вещества, которое при температуре 500 °C, судя по уширенным рефлексам, преобразуется в наночастицы NrO_2 размером ~11 нм. Существенные

отличия в поведении твёрдых фаз $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$ и $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$ при отжиге наблюдается при температуре 1000°C . Двойной карбонат с магнием при указанной температуре разлагается до NpO_2 и MgO . Интенсивность дифракционных пиков MgO значительно ниже, чем у диоксида нептуния, что связано с большим различием корундовых чисел у этих соединений (соотношение интенсивности самого высокого дифракционного пика к интенсивности дифракционного пика корунда Al_2O_3), $I/I_c = 24,46$ и $2,73$ для NpO_2 и MgO соответственно. При этом наблюдается рост наночастицы диоксида нептуния: от 10 нм при 500°C до 100 нм при 1000°C . При разложении соединения $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$ при 1000°C наблюдается образование двух фаз нептуния: NpO_2 (размером ~ 20 нм) и фазы изоструктурной $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$. Соединение диураната натрия имеет структуру, схожую с CaUO_4 : псевдогексагональные уранилкарбонатные слои соединяются между собой катионами натрия (или кальция) [140]. Так как данные для пободных соединений нептуния отсутствуют в литературе, состав твёрдой фазы $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$ после разложения при 1000°C можно предположить, как NpO_2 и CaNpO_4 , на основании данных о соединениях урана. Исследование соединения CaNpO_4 может стать объектом дальнейших исследований.

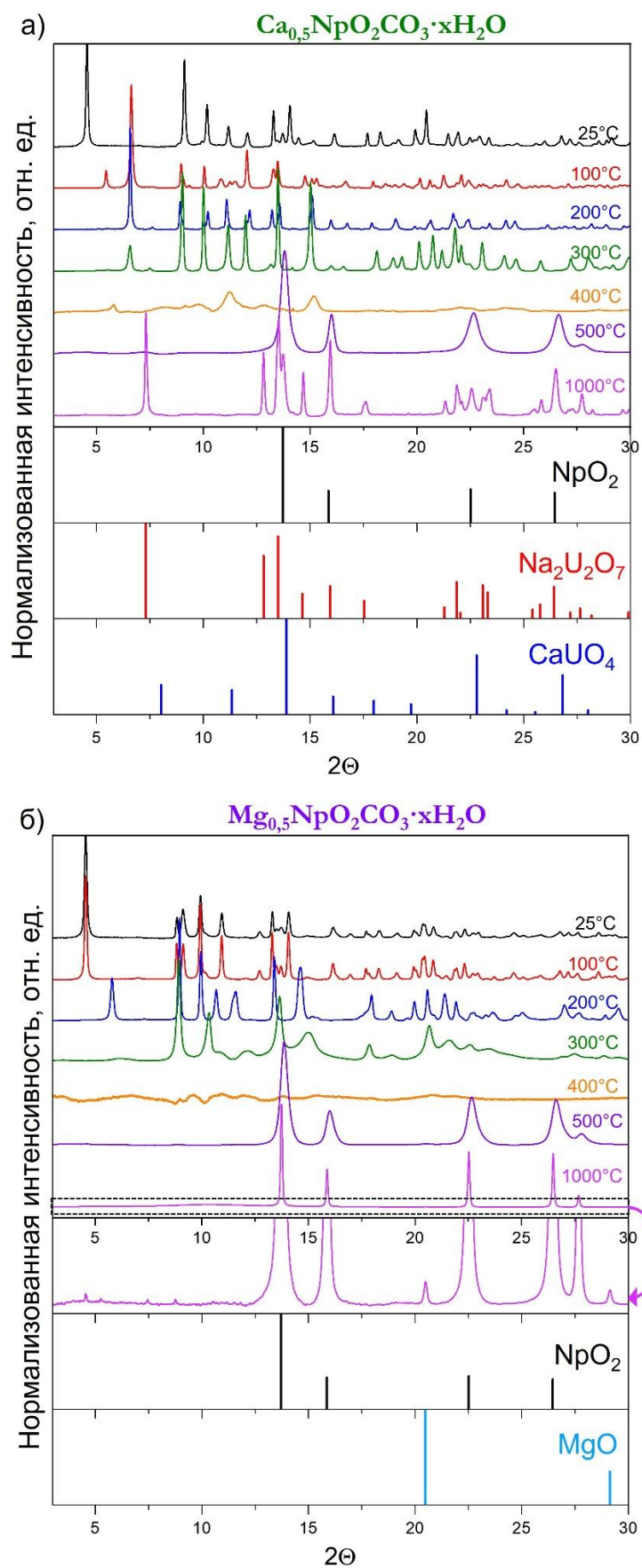


Рисунок 29 – Дифракционные данные а) $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$ и
б) $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$ при различных температурах

Изменения структуры слоя в двойных карбонатах нептуния при нагревании может быть зафиксировано при описании локального окружения нептуния при моделировании EXAFS-спектров (рисунок 30, таблица 7). При нагревании до 100°C наблюдается деформация слоя Np-карбонат. При этом ближайшее окружения нептуния (до 3 Å) не меняется: связь нептуния с аксиальным и экваториальным кислородом, а также углеродом сохраняется. Заметные изменения наблюдаются в рассеянии Np...Np, которое значительно ослабевает. При увеличении температуры до 300°C структура становится ещё более разупорядоченной, что заметно по изменениям в координационной сфере Np...Np (уменьшается значение КЧ, меняются параметры расстояния). Карбонатное соединение разлагается при нагревании до 500°C с образованием NpO₂. Связь нептуния с аксиальным кислородом пропадает и результирующий спектр EXAFS адекватно описывается структурой диоксида нептуния.

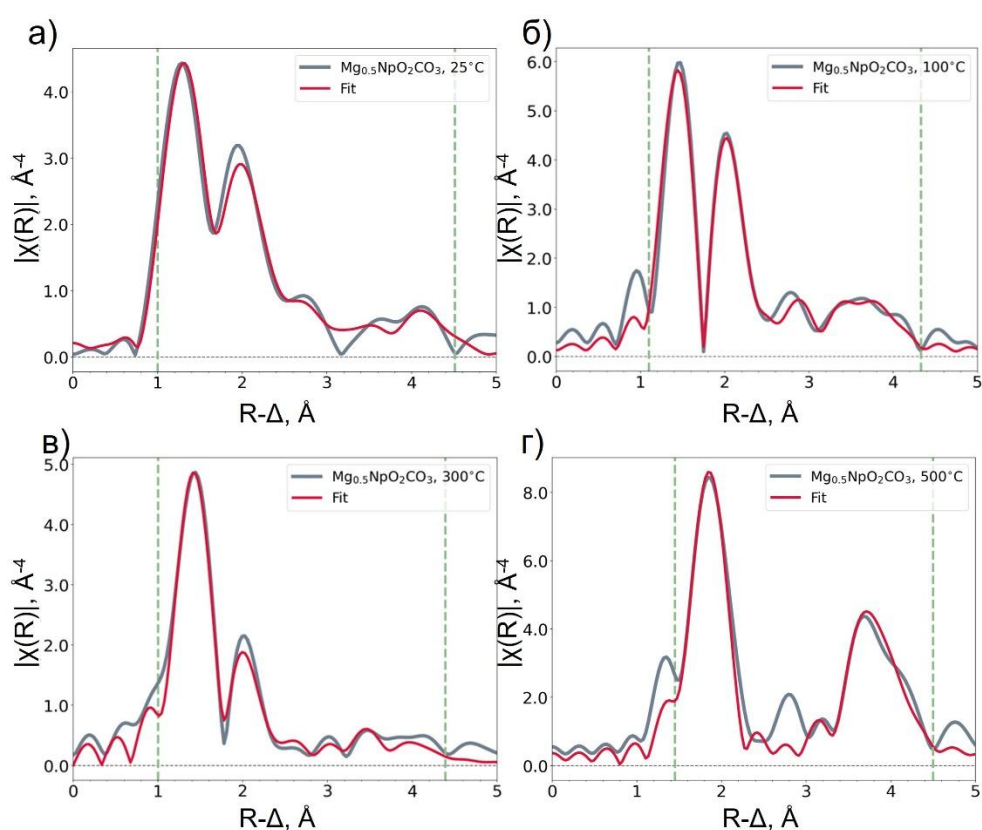
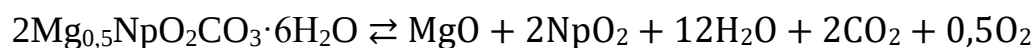


Рисунок 30 – Экспериментальные и модельные EXAFS спектры соединения $\text{Mg}_{0.5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$ при различных температурах: а) 25°C, б) 100°C, в) 300°C и г) 500°C

Таблица 7 – Структурные параметры твёрдой фазы $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$ при различных температурах, полученные в результате подгонки экспериментальных спектров EXAFS

Температура	Координационная оболочка	Координационное число (КЧ)	Межатомные расстояния (R), Å	Фактор Дебая Валлера (σ^2), Å ²	R-фактор
25°C	Np—O _{ax}	2,0	$1,872 \pm 0,005$	$0,003 \pm 0,001$	R=0,016 k 3-10
	Np—O _{eq}	$6,8 \pm 3,1$	$2,369 \pm 0,029$	$0,007 \pm 0,006$	
	Np—C	$4,9 \pm 2,4$	$2,930 \pm 0,036$	$0,007 \pm 0,006$	
	Np—Np	2,0	$4,370 \pm 0,016$	0,003	
100°C	Np—O _{ax}	2,0	$1,867 \pm 0,016$	$0,001 \pm 0,001$	R=0,019 k 3-11
	Np—O _{eq}	$4,1 \pm 1,4$	$2,468 \pm 0,054$	$0,003 \pm 0,003$	
	Np—C	$3,8 \pm 3,1$	$3,414 \pm 0,003$	$0,003 \pm 0,003$	
	Np—Np	$1,3 \pm 1,3$	$3,986 \pm 0,059$	0,003	
300°C	Np—O _{ax}	2,0	$1,856 \pm 0,011$	$0,003 \pm 0,001$	R=0,012 k 3-12
	Np—O _{eq}	$3,2 \pm 0,6$	$2,341 \pm 0,038$	$0,009 \pm 0,005$	
	Np—C	$1,0 \pm 2,0$	$3,393 \pm 0,166$	$0,009 \pm 0,005$	
	Np—Np	$0,4 \pm 0,6$		0,003	
500°C	Np—O	8,0	$2,347 \pm 0,010$	$0,005 \pm 0,002$	R=0,012
	Np—Np	12,0	$3,864 \pm 0,014$	$0,009 \pm 0,002$	k 3-12

По данным термогравиметрического анализа с учётом продуктов разложения твёрдых фаз при температуре 1000°C было рассчитано содержание воды в структурах соединений двойных карбонатов нептуния с магнием и кальцием. Установлено, что соединение $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$ содержит 4 молекулы воды, а соединение $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$ – 6 молекул воды. Расчёт проводился на основании следующих уравнений разложения:



Ещё одним двухвалентным металлом, интересным для изучения с точки зрения синтеза новых структур с нептунием в данной работе стал Mn(II). Для исследования возможности образования двойных карбонатов Np(V), был подготовлен модельный раствор, имитирующий природную воду с включениями марганца. В результате осаждения Np(V) из раствора Np/МПВ_Mn, образуется осадок белого цвета, который был охарактеризован набором методов. Согласно данным ЭДС (рисунок 31а) Mn-содержащий карбонат Np(V) имеет формулу $Mn_{0,5}NpO_2CO_3$ и не содержит других примесных металлов в осадке. Морфология этого соединения аналогична рассмотренным выше Ca- и Mg-содержащим двойным карбонатам Np(V) и представляет собой слоистое соединение с хорошо различимыми чешуйками на РЭМ изображении (рисунок 31б). Дифрактограмма марганцевого карбоната с нептунием также имеет мотив описанных выше $Mg_{0,5}NpO_2CO_3$ и $Ca_{0,5}NpO_2CO_3$ полученных методами ионного обмена.

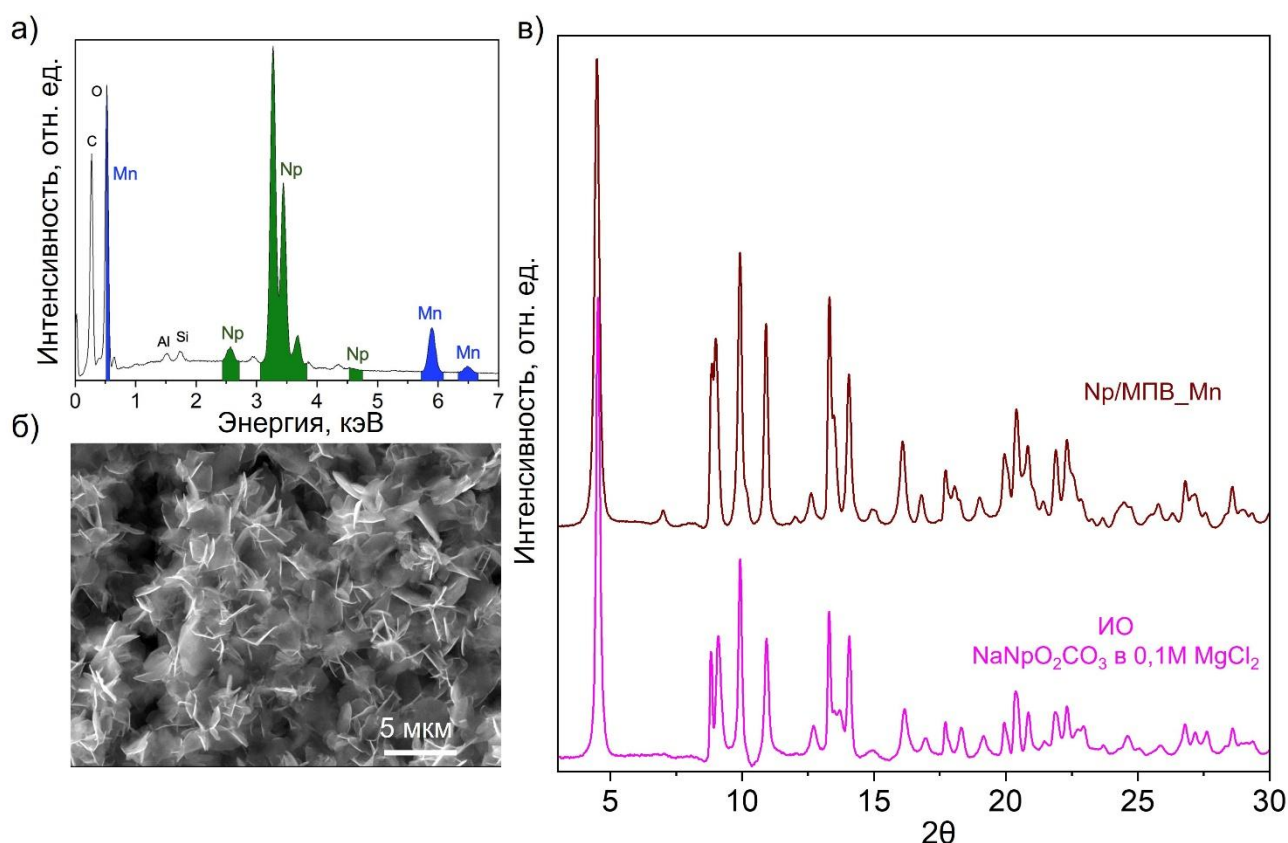


Рисунок 31 – а) Данные ЭДС анализа; б) РЭМ изображение и в) рентгенограмма Mn-содержащего карбоната Np(V)

XANES спектроскопия подтвердила степень окисления Np(V) во всех соединениях двойных карбонатов нептуния с двухвалентными металлами (рисунок 32). На степень окисления нептуния в твёрдых фазах указывает положение белой линии на 17615 эВ, а также форма спектра, характерная для пентавалентных актинидов. Кроме того, с образца $\text{Mn}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$ были сняты спектры рентгеновского поглощения с K края Mn. Результаты XANES (рисунок 33) подтвердили степень окисления Mn(II) в твёрдой фазе двойного карбоната Np(V) с марганцем, о чём свидетельствует положение белой линии на энергии 6550 эВ, как и у приведённых стандартов MnSO_4 . К тому же, форма спектра говорит о высокой симметрии марганца в твёрдой фазе, что свидетельствует об октаэдрическом окружении.

EXAFS спектры образцов $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$, $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$ и $\text{Mn}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$ были промоделированы с использованием структурной модели $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в программном обеспечении IFEFFIT (рисунок 34). Согласно данным EXAFS,

локальное окружение атома Np во всех структурах схоже (Таблица 8). Расстояние от атома Np до аксиального атома кислорода составляет 1,87 Å. В локальном окружении отражающего атома Np присутствует шесть экваториальных атомов кислорода на расстоянии 2,5 Å. На EXAFS спектрах образцов присутствует расщепление пика Np-C в районе 3–4 Å, связанное с различной структурной функцией атомов кислорода карбонатной группы. Результаты показали схожесть локальной структуры $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и карбонатов $\text{M}^{\text{II}}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$).

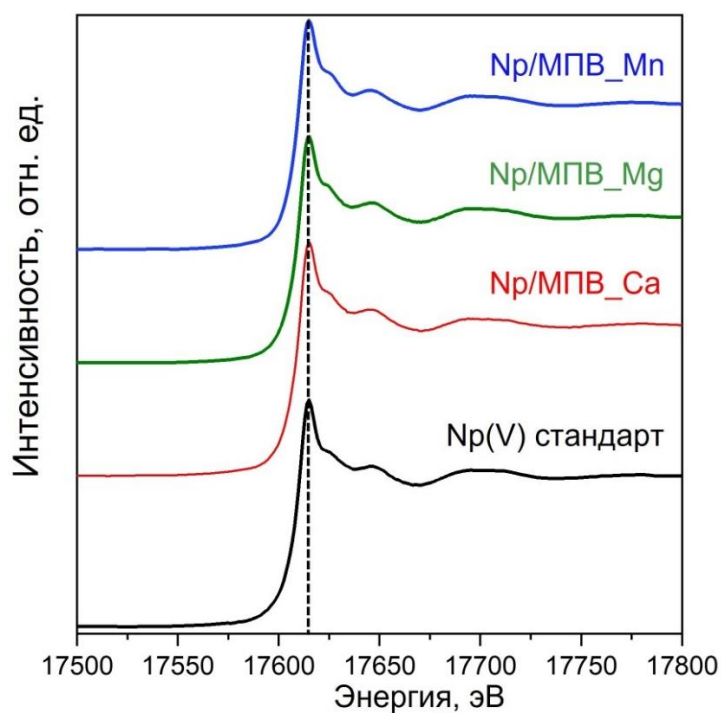


Рисунок 32 – Данные XANES около L_3 края Np для образцов, синтезированных путём осаждения Np из модельных природных растворов различного состава, в сравнении со стандартом Np(V)

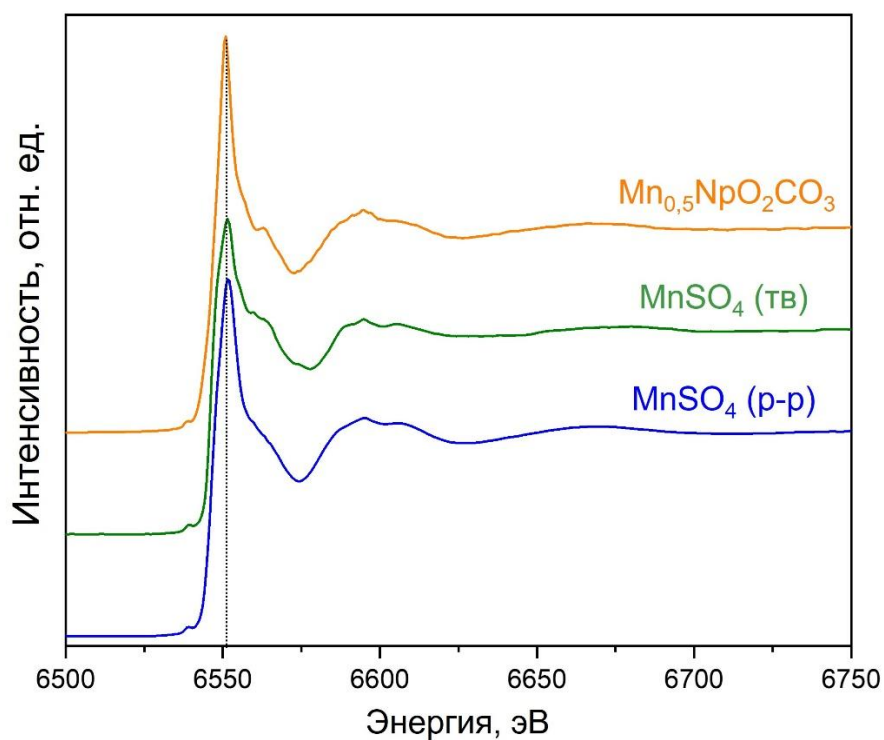


Рисунок 33 – Данные XANES около K края Mn для образца $Mn_{0,5}NpO_2CO_3$ в сравнении со стандартами $MnSO_4$ в растворе и твёрдой фазе [141]

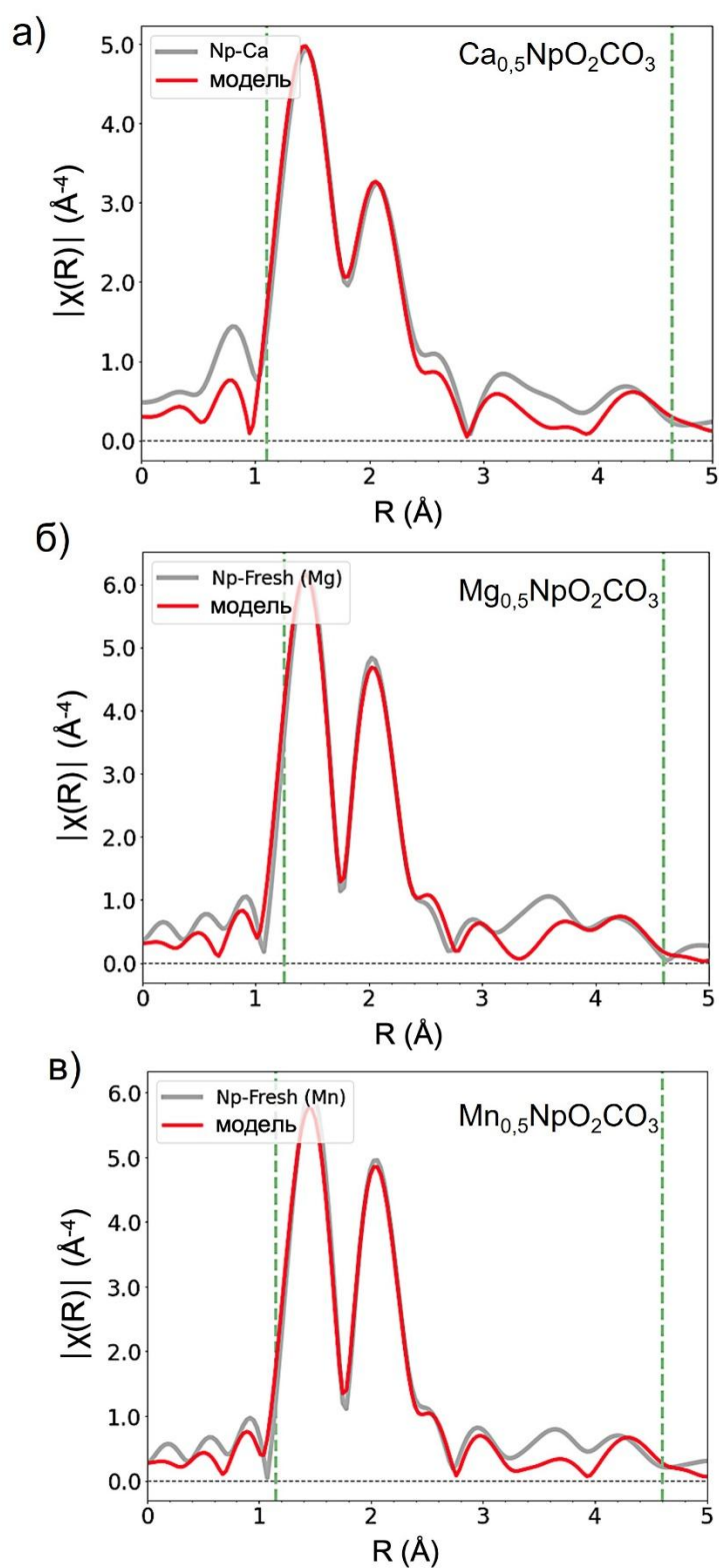


Рисунок 34 – Результаты моделирования экспериментальных EXAFS спектров образцов а) $\text{Ca}_{0.5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$, б) $\text{Mg}_{0.5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$, в) $\text{Mn}_{0.5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$ с использованием структуры $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Пунктирными линиями обозначена область моделирования

Таблица 8 – Структурные параметры, полученные в результате подгонки экспериментальных спектров EXAFS

Образец	Координационная оболочка	Координационное число (КЧ)	Межатомные расстояния (R), Å	Межатомные расстояния $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (R), Å
$\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$	Np – O _{акс}	2	1,87	1,82
	Np – O _{экв}	6	2,51	2,50
	Np – C	2	2,98	2,94
	Np – C	2	3,32	3,67
	Np - Np	2	4,37	4,34
$\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$	Np – O _{акс}	2	1,87	1,82
	Np – O _{экв}	6	2,53	2,50
	Np – C	2	2,92	2,94
	Np – C	2	3,52	3,67
	Np - Np	2	4,38	4,34
$\text{Mn}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$	Np – O _{акс}	2	1,87	1,82
	Np – O _{экв}	6	2,53	2,50
	Np – C	2	2,93	2,94
	Np – C	2	3,42	3,67
	Np - Np	2	4,39	4,34

Согласно литературным данным о двойных карбонатах Np(V) с моновалентным катионом в структуре, радиус катиона оказывает влияние на структуру анионного слоя, содержащего нептуний. Крупные катионы, такие как K^+ , NH_4^+ и др., формируют двойные карбонаты Np(V) с гексагональным типом анионного слоя, тогда как маленькие катионы, например Na^+ и Li^+ , формируют двойные карбонаты Np(V) с ромбическим анионным слоем [6,7,112]. В рамках данной работы впервые показано, что двухвалентные катионы, такие как Mg^{2+} (0,72 Å), Mn^{2+} (0,73 Å) и Ca^{2+} (1,00 Å), при встраивании в структуру двойных карбонатов Np(V) также образуют слоистые соединения с ромбическим типом анионного слоя, так как их радиус близок к радиусу Na^+ (1,02 Å) [142]. Наблюдаемое сходство в структуре при инкорпорации различных катионов говорит о том, что эта закономерность применима не только к моновалентным, но и к двухвалентным катионам, что важно для понимания и предсказания структурных особенностей в данном типе соединений.

3.3 Определение константы равновесия реакции растворения $Mg_{0,5}NrO_2CO_3$

Важно отметить, что на данный момент в литературе произведения растворимости представлены только для фаз $KNrO_2CO_3$ и для $NaNrO_2CO_3 \cdot xH_2O$. Для моделирования миграции нептуния от хранилищ РАО в окружающую среду необходимы значения термодинамических параметров образующихся фаз, в частности – произведение растворимости.

Для экспериментов по исследованию растворимости твёрдой фазы $Mg_{0,5}NrO_2CO_3 \cdot 6H_2O$ был использован образец, полученный методом ионного обмена. Эксперименты проводились в режиме недонасыщения при температуре $22 \pm 2^\circ C$. Твёрдая фаза помещалась в флаконы, содержащие раствор 0,01 М или 0,05 М $NaClO_4$ с различными значениями pH в диапазоне от 7 до 10. Предварительно все растворы насыщались углекислым газом путём барботирования воздуха в течение трёх часов. Концентрация растворённого CO_2 была определена при помощи анализатора растворённого неорганического углерода. Зависимость логарифма концентрации углекислого газа в растворе от значений pH (рисунок 35) описывается уравнением (13):

$$\lg[CO_2] = -14,2 + 2,2 \times pH - 0,11 \times pH^2 \quad (13)$$

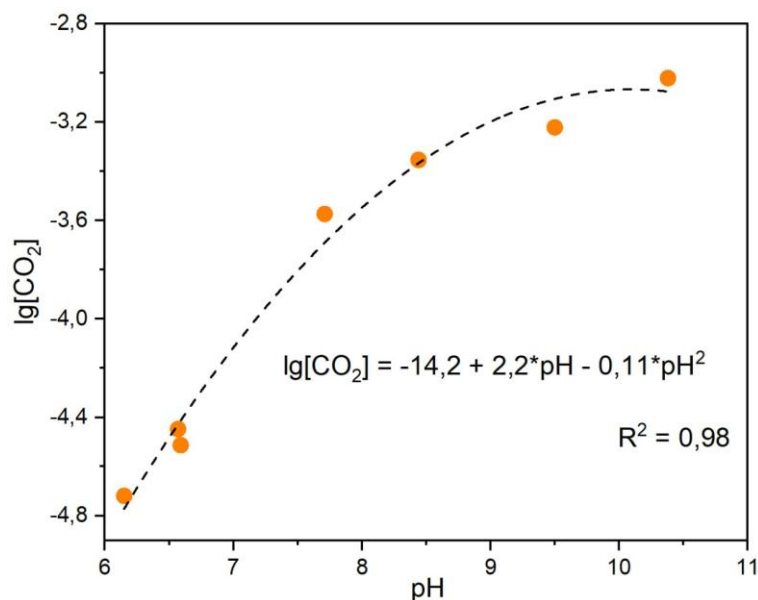


Рисунок 35 – Зависимость концентрации углекислого газа от значений pH в растворах 0,01 М $NaClO_4$, насыщенных CO_2

Концентрацию Np в надосадочном растворе определяли после двух дней проведения эксперимента. Полученные кривые растворения для двух ионных сил представлены на рисунке 36. Концентрация нептуния в растворе зависит от значения кислотности раствора и уменьшается с увеличением pH. Такое поведение нептуния связано с образованием различных физико-химических форм при варьировании pH. Спектрофотометрически было показано (рисунок 36 б, д), что при $\text{pH} < 8$ Np существует в форме водного нептунил-катиона NpO_2^+ , что подтверждается наличием одного пика поглощения при 980 нм, а процесс растворения протекает в соответствии с реакцией (14):

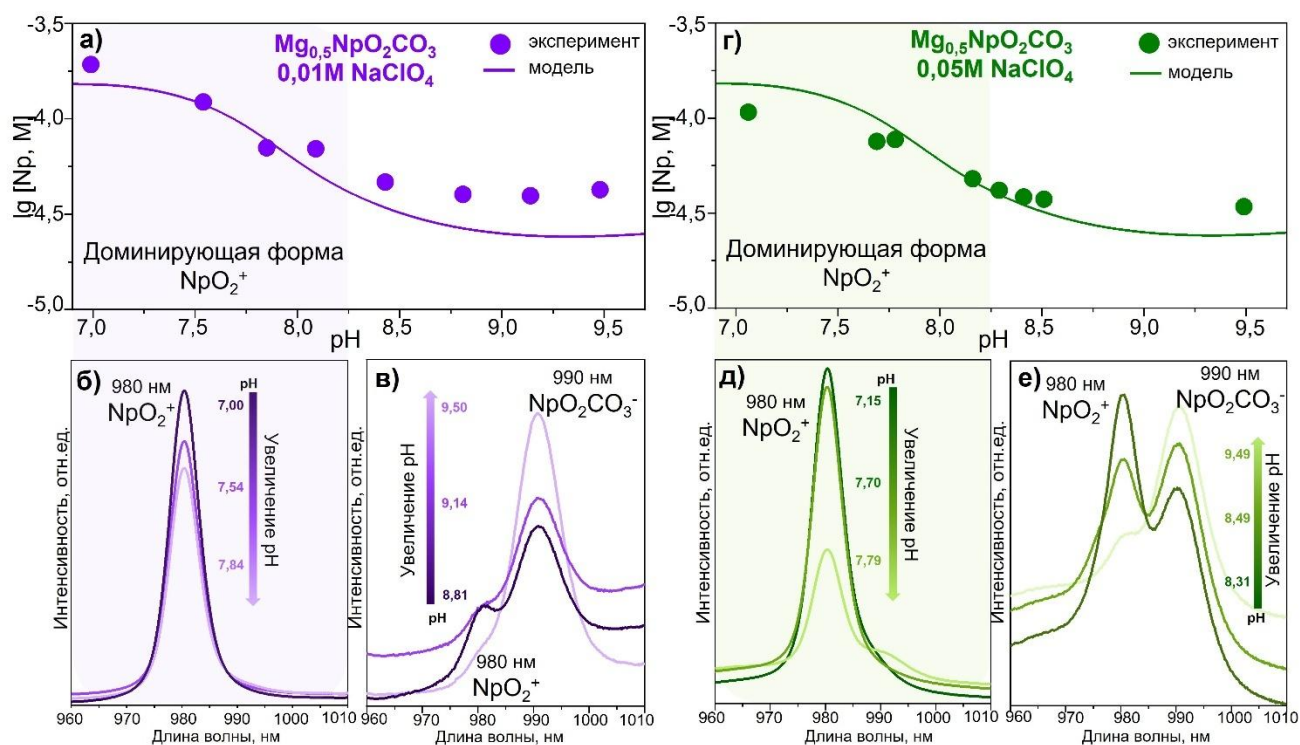


Рисунок 36 – Зависимость экспериментальных концентраций $\lg[\text{Np}]$ в надосадочном растворе от значений pH в 0,01 М (а) и 0,05 М (г) растворах NaClO_4 с термодинамическим моделированием кривой растворимости; данные спектрофотометрии надосадочных растворов для различных значений pH в 0,01 М (б, в) и 0,05 М (д, е) NaClO_4

При $pH > 8$ наблюдается наличие второго пика поглощения на длине волны 990 нм, а также постепенное увеличение интенсивности этой полосы поглощения с увеличением значения pH (рисунок 36 в, е). Как видно из экспериментальных данных, концентрация Np в растворе при значениях pH более 8 существенно не изменяется. Увеличение интенсивности полосы поглощения по данным спектрофотометрии можно объяснить постепенным увеличением количества карбонатного комплекса пентавалентного нептуния с увеличением значения pH и концентрации карбонатов в растворе. В этом диапазоне pH доминирующей формой нептуния является $NpO_2CO_3^-$. Положение полосы поглощения $NpO_2CO_3^-$ на длине волны 990 нм также подтверждается литературными данными [143]. Термодинамическое моделирование экспериментальных данных, основанное на уравнении (14), с учётом дальнейшего комплексообразования нептуния и карбоната было проведено с учетом концентраций анионов нептуния, магния и карбоната в растворе. Возможные комплексы Np в растворе, включенные в термодинамическое моделирование, с соответствующими уравнениями и константами приведены в таблице 9. Результаты моделирования адекватно описывают полученные экспериментальные данные и представлены на рисунке 36 (а, г). Произведение растворимости, полученное в результате моделирования, равно $PP = -15,9 \pm 0,2$. Распределение физико-химических форм нептуния в растворе в зависимости от pH также было получено по результатам термодинамического моделирования. Данные моделирования хорошо согласуются с экспериментальными результатами (рисунок 37), рассчитанными для частиц NpO_2^+ и $NpO_2CO_3^-$ по данным спектрофотометрии с использованием коэффициентов экстинкции для этих форм, приведенных в литературе [143].

Таблица 9 – Уравнения образования возможных физико-химических форм нептуния и соответствующие константы равновесия, включённые в термодинамическое моделирование

Уравнение	lgK°
$\text{CO}_3^{2-} + \text{NpO}_2^+ \rightleftharpoons \text{NpO}_2\text{CO}_3^-$	4,96
$2\text{CO}_3^{2-} + \text{NpO}_2^+ \rightleftharpoons \text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$	6,53
$2\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{NpO}_2^+ \rightleftharpoons \text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}_4^- + \text{H}^+$	-5,3
$3\text{CO}_3^{2-} + \text{NpO}_2^+ \rightleftharpoons \text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$	5,5
$\text{H}_2\text{O} + \text{NpO}_2^+ \rightleftharpoons \text{NpO}_2\text{OH} + \text{H}^+$	-11,3
$2\text{H}_2\text{O} + \text{NpO}_2^+ \rightleftharpoons \text{NpO}_2(\text{OH})_2^- + 2\text{H}^+$	-23,6

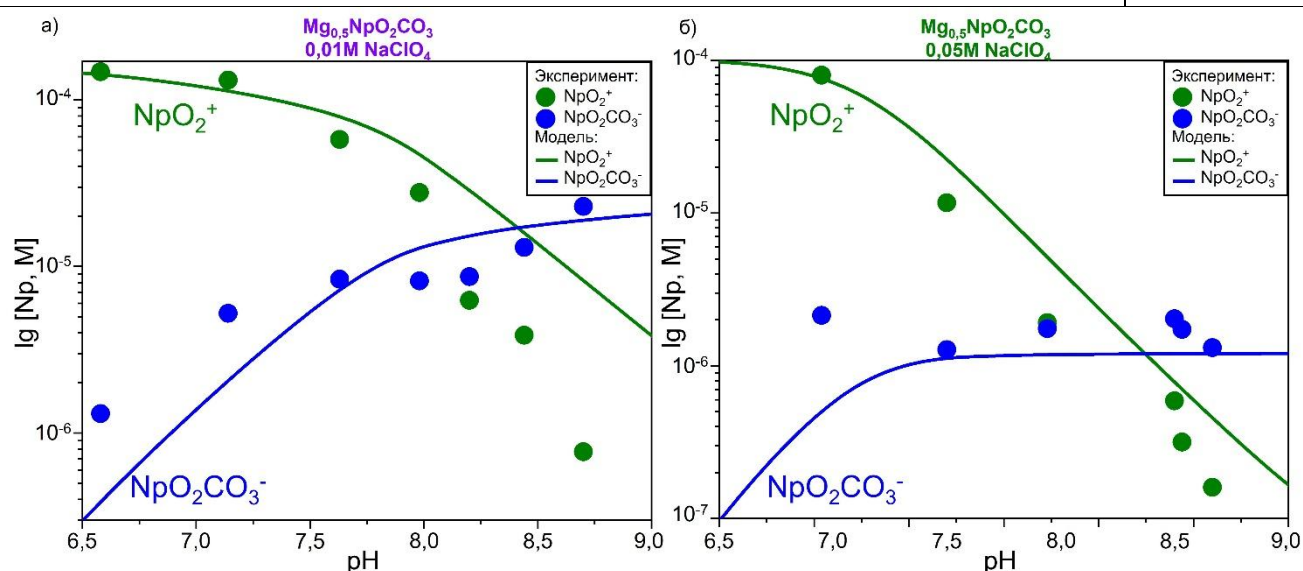


Рисунок 37 – Физико-химические формы Нр в растворах экспериментов по исследованию растворимости фазы $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$ в а) 0,01 М и б) 0,05 М NaClO_4 . Точками представлены экспериментальные результаты расчёта физико-химических форм нептуния из спектрофотометрических данных, линиями обозначено термодинамическое моделирование присутствия различных форм

После двух дней эксперимента по исследованию растворимости фазы $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$ наблюдались изменения концентрации Нр в растворе (рисунок 38а), которые не коррелировали с изменениями содержания Mg (рисунок 38б), и при этом было отмечено значительное увеличение содержания К в растворе (рисунок

38в). По-видимому, основным источником калия в системе был раствор KCl, которым был заполнен электрод, используемый для измерения значений pH, что было доказано холостыми экспериментами по выдерживанию электрода в водном растворе, где наблюдался значительный рост концентрации калия при увеличении времени выдерживания электрода (рисунок 38г). Значения pH и Eh контролировались при каждом отборе проб в ходе эксперимента по растворению $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, что приводило к постепенному насыщению экспериментального надосадочного раствора калием. Наблюдаемые изменения поведения элементов в растворе позволяет предположить, что увеличение количества калия в системе влияет на фазу, которая определяет растворимость нептуния в этой системе: изменение концентрации нептуния было вызвано изменением концентрации калия.

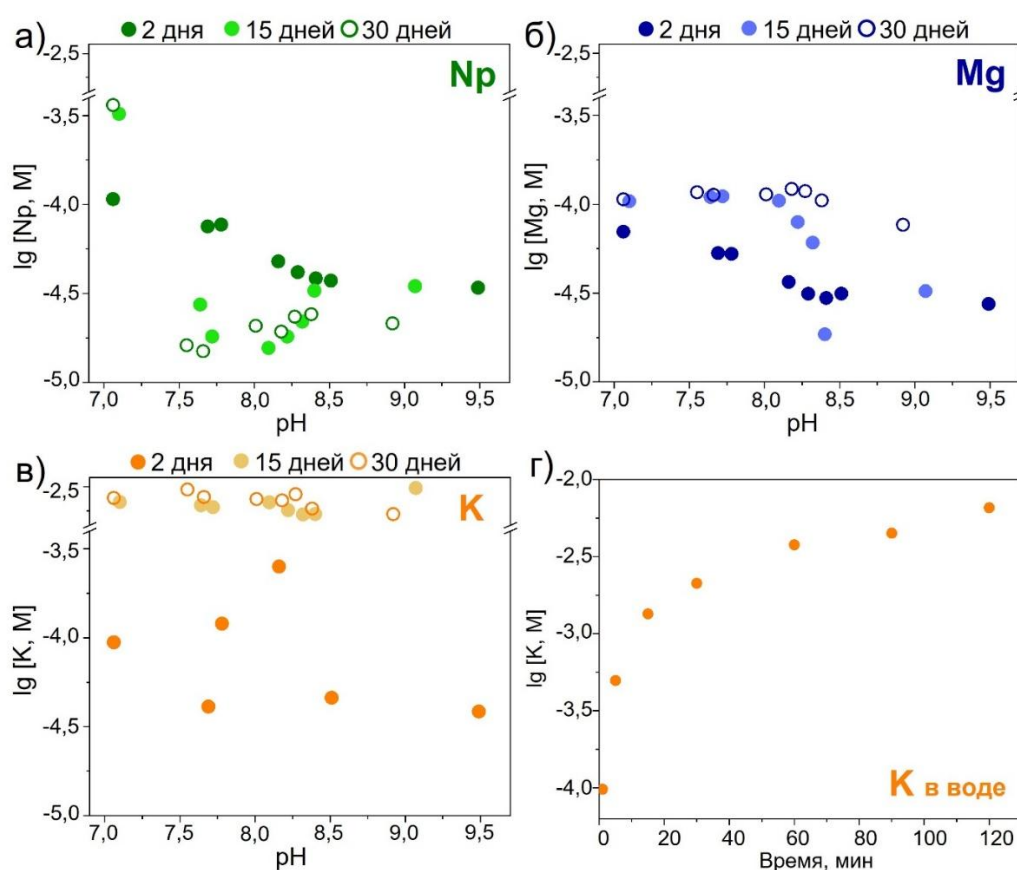


Рисунок 38 – Зависимость концентрации элемента от значения pH в надосадочных растворах в различные промежутки времени для: а) Np, б) Mg и в) K; г) рост концентрации калия в воде Milli-Q с увеличением времени выдерживания электрода в растворе

После одного месяца проведения экспериментов по исследованию растворимости, твёрдая фаза отделялась от надосадочной жидкости и была охарактеризована методами порошковой рентгеновской дифракции и растровой электронной микроскопии. Данные РД для твердых фаз после экспериментов с растворимостью продемонстрировали дифракционные картины, идентичные твердой фазе KNpO_2CO_3 (рисунок 39а). Данные ЭДС подтвердили присутствие катионов калия в твердой фазе при одновременном отсутствии магния (рисунок 39а, на врезке). РЭМ-изображения (рисунок 39б) продемонстрировали образование гексагональных пластин, характерных для гексагональной структуры KNpO_2CO_3 [144]. На основании представленных результатов можно сделать вывод, что постепенное высвобождение калия из растворов во время измерений pH/Eh привело к полному превращению $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в твердую фазу KNpO_2CO_3 во всех экспериментальных растворах. Переформирование фазы также объясняет изменения концентрации магния в растворе, поскольку магний полностью высвобождается из твердой фазы в раствор.

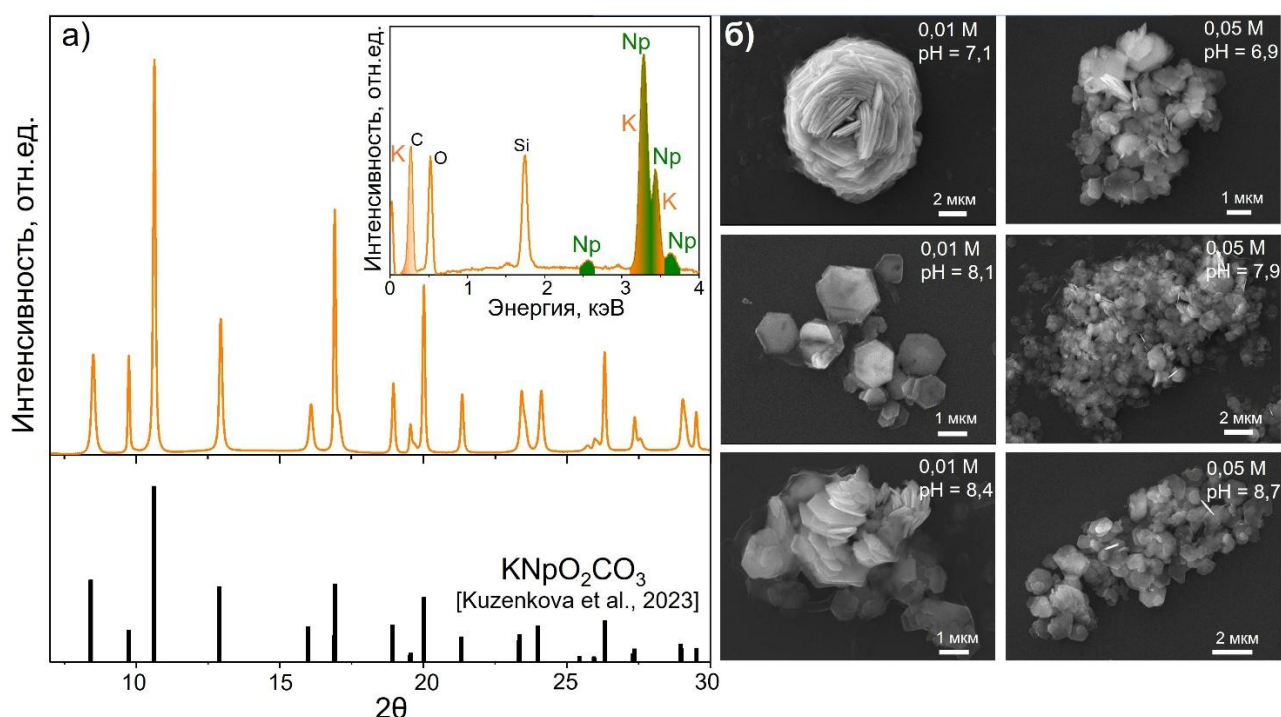


Рисунок 39 – Экспериментальные результаты после 1 месяца проведения эксперимента по исследованию растворимости $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$: а) данные РД в ЭДС, б) РЭМ изображения твёрдых фаз из растворов различного состава

Сравнивая литературные данные констант растворимости фазы KNpO_2CO_3 ($\text{ПР} = -13,15 \pm 0,19$ [10]) и данные, полученные в представленной работе для $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{ПР} = -15,9 \pm 0,2$), можно предположить, что двойной карбонат Np(V) с магнием должен быть более термодинамически стабильным, чем твердая фаза, содержащая калий. Тем не менее, представленные результаты твердофазного превращения $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в ходе экспериментов по растворимости указывают на необходимость уточнения константы растворимости KNpO_2CO_3 . Поэтому были проведены новые эксперименты по исследованию растворимости KNpO_2CO_3 в 0,01 М растворе $\text{KHCO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$. Изменение соотношения бикарбоната и карбоната калия позволяет устанавливать различные значения pH при постоянной концентрации калия и карбоната.

Представленные экспериментальные результаты (рисунок 40) демонстрируют достаточно низкую растворимость твердой фазы KNpO_2CO_3 по сравнению с карбонатом Mg-Np. В данных условиях нептуний преимущественно присутствует в растворе в виде форм $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ (рисунок 40б), и его концентрация находится на уровне $\sim 10^{-6}$ М при $[\text{K}] = 0,01 - 0,016$ М. Константа растворимости KNpO_2CO_3 была рассчитана как $\text{ПР} = -16,53 \pm 0,10$. В расчеты были включены все известные на сегодняшний день физико-химические формы нептуния, которые могут существовать в этих условиях (рисунок 40б, таблица 9). Использование карбонатных буферов с фиксированными концентрациями калия и карбонатов, а также учет присутствия различных форм нептуния позволяют предположить, что полученные результаты являются достаточно надежными. Представленная ошибка обусловлена изменениями значения константы при расчете каждого конкретного значения pH в соответствии с общим уравнением (15):



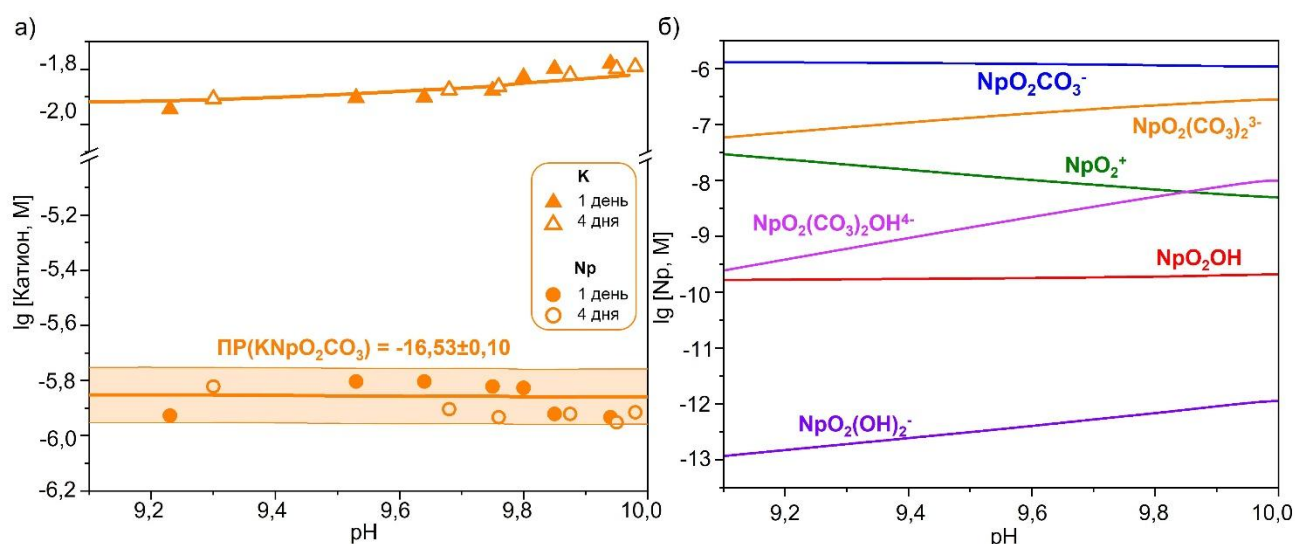


Рисунок 40 – Растворимость твёрдой фазы KNpO_2CO_3 . А) зависимость логарифма концентраций калия и нептуния в растворе от значений pH и времени эксперимента, б) распределение возможных физико-химических водных форм Np при растворимости фазы KNpO_2CO_3

Сравнивая константы растворимости, рассчитанные по представленным экспериментальным данным для двойных карбонатов Np(V) с магнием ($\text{ПР}(\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}) = -15,9 \pm 0,2$) и калием ($\text{ПР}(\text{KNpO}_2\text{CO}_3) = -16,53 \pm 0,10$), можно заключить, что твердая фаза KNpO_2CO_3 должна быть более термодинамически стабильной, чем $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, что и было продемонстрировано в настоящей работе. Принимая во внимание полученные константы для карбонатов K-Np и Mg-Np, твердофазное превращение $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в растворе NaClO_4 с увеличением $[\text{K}]$ было подтверждено и продемонстрировано на рисунке 41. Соответствие экспериментальных наблюдений и расчетов подчеркивает достоверность полученных данных. Кроме того, рассчитанная константа растворимости KNpO_2CO_3 значительно ниже констант, представленных в литературе: $\lg K_s^\circ(\text{KNpO}_2\text{CO}_3) = -13,15 \pm 0,19$, $\lg K_s^\circ(\text{KNpO}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}) = -10,30 \pm 2,00$. Такое расхождение данных указывает на необходимость более детальных исследований растворимости фаз карбоната нептуния и уточнения констант, имеющих в термодинамической базе данных.

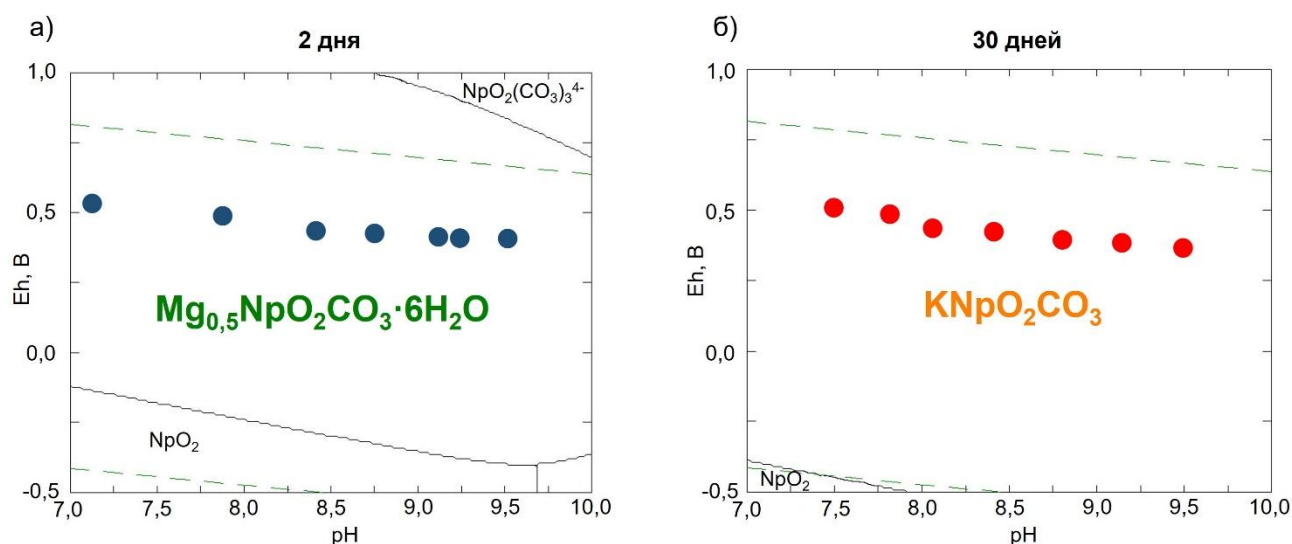


Рисунок 41 – Диаграммы Пурбе для Np, демонстрирующие доминирующие фазы в растворах с параметрами эксперимента по растворимости твердой фазы $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 0,05 М растворе NaClO_4 ($[\text{Np}] = 0,3 \text{ мМ}$, $[\text{Mg}] = 0,15 \text{ мМ}$) с различной концентрацией калия и точками эксперимента (синие и красные кружки) соответствующие а) 2-му дню, $[\text{K}] = 0,07 \text{ мМ}$ и б) 30-му дню, $[\text{K}] = 2,4 \text{ мМ}$

Для достоверного описания миграционного поведения Np в окружающей среде при его взаимодействии с основными компонентами, необходимо дополнение термодинамических данных ещё одной константой растворимости для твёрдой фазы $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Были проведены эксперименты по исследованию растворимости Ca-Np карбонатной фазы в режиме недонасыщения в растворе 0,01 М NaClO_4 , аналогично экспериментам с Mg-Np карбонатом. При исследовании растворимости наблюдалось образование двух побочных продуктов, влияющих на поведение растворимости нептуния: переформирование фазы в KNpO_2CO_3 при постепенном поступлении K^+ из электрода, аналогично экспериментам с $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а также образование малорастворимого соединения кальцита CaCO_3 ($\text{ПР} = -8,42$ [145]) при $\text{pH} > 9$. На рисунке 42 представлены результаты экспериментов по исследованию растворимости фазы двойного карбоната Np(V) с кальцием в сравнении с растворимостью фазы Mg-Np карбоната. Проведено термодинамическое моделирование полученных данных, установлена константа реакции растворения $\text{ПР}(\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3) = -15,4 \pm 0,2$.

Кривая растворимости кальциевого карбоната с нептунием лежит выше, чем магниевое, что говорит о большей термодинамической устойчивости фазы $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$, по сравнению с $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3$.

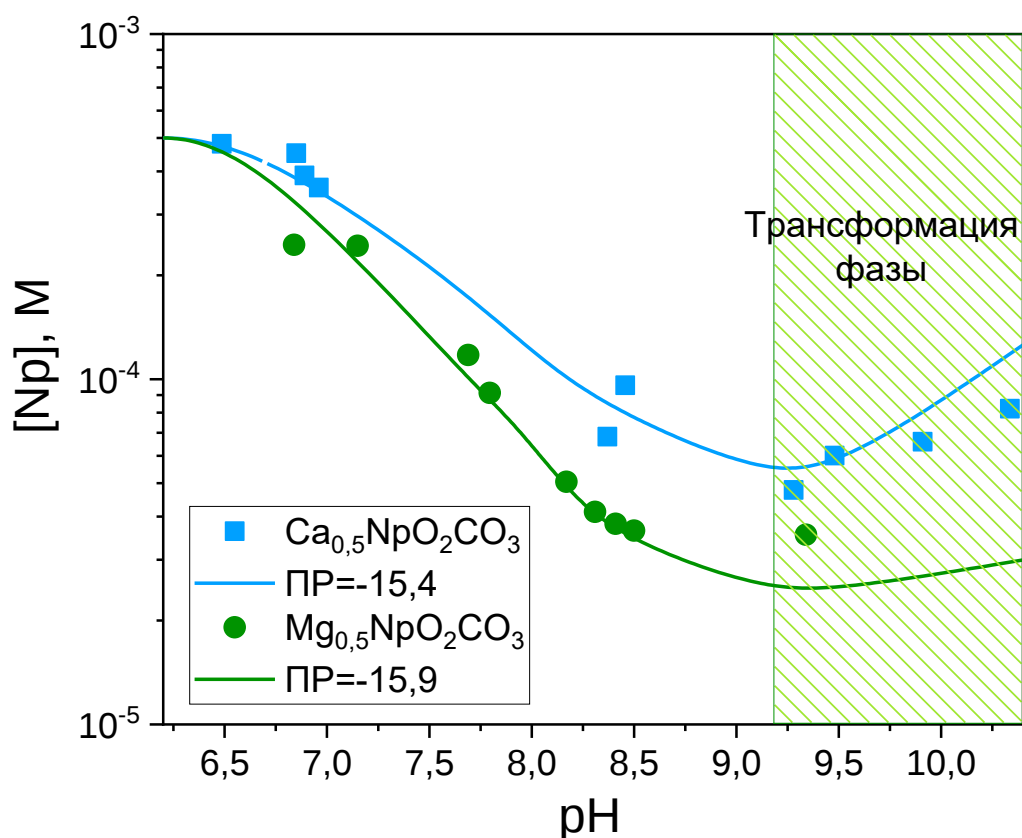


Рисунок 42 – Сравнение поведения растворимости твёрдых фаз $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Точками обозначены экспериментальные данные, линиями – термодинамическое моделирование

3.4 Сравнение структур и свойств соединений двойных карбонатов Np(V)

При сравнении структур двойных карбонатов Np(V) с катионами K^+ , Na^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} наблюдается, что дифракционные картины соединений с магнием, натрием и кальцием схожи, но значительно отличаются от K-Np карбоната (рисунок 43а). У соединений с магнием, натрием и кальцием наблюдается интенсивный дифракционный пик на малых углах, который указывает на большое расстояние между слоями, где координируется катион и молекулы воды. Расстояние между нептуний-карбонатными слоями структуры $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

равно ~ 10 Å. В случае структуры с калием это расстояние практически в 2 раза меньше, ~ 5 Å. Аналогичные различия заметны и при описании локального окружения Np в представленных структурах (рисунок 43б). Помимо аксиального кислорода, экваториального кислорода и углерода, на расстоянии ~ 4 Å наблюдается рассеяние Np...Np для соединений с кальцием, магнием и натрием. Для соединения KNpO_2CO_3 это расстояние уже больше ~ 5 Å. Кроме того, у калиевого соединения наблюдается присутствие межслоевого катиона K^+ в ближайшем окружении Np.

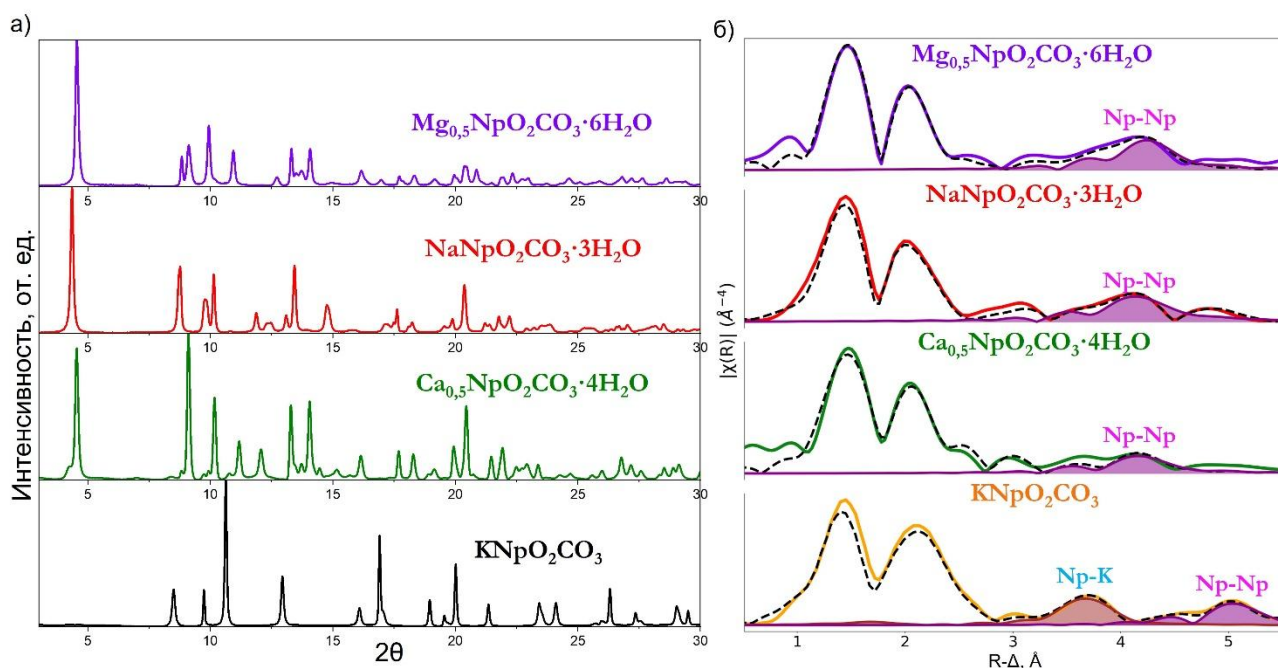


Рисунок 43 – Сравнение а) дифракционных картин и б) EXAFS спектров для соединений двойных карбонатов Np(V) с Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , K^+

Установлено, что соединения двойных карбонатов Np(V) с Mg^{2+} , Na^+ и Ca^{2+} обладают схожей структурой слоя «Na-типа», в которой нептуний координируется 4-мя карбонат-анионами: двумя бидентатно и двумя монодентатно. В соединении KNpO_2CO_3 слой обладает структурой «K-типа», где нептуний координируется тремя карбонат-анионами бидентатно. Аналогичной структурой с слоем «K-типа» обладает соединение $\text{NH}_4\text{NpO}_2\text{CO}_3$ [7]. Такое различие в структурах может быть связано с размерами катионов, находящихся между слоями: $r(\text{Mg}^{2+}) = 0,65$ Å, $r(\text{Na}^+) = 0,95$ Å, $r(\text{Ca}^{2+}) = 0,99$ Å, $r(\text{K}^+) = 1,33$ Å и $r(\text{NH}_4^+) = 1,42$ Å [146]. Так как катион, встраиваясь в структуру, координируется в образуемых «порах» нептуний-

карбонатного слоя, структуру результирующей твёрдой фазы будет определять размер поры в слое и межслоевого катиона (рисунок 44). В структуре слоя «Na-типа» максимальный радиус катиона (радиус вписанной окружности) равен $1,05 \text{ \AA}$, а в структуре слоя «K-типа» – $1,47 \text{ \AA}$. Вероятно, именно эти структурные параметры оказывают дальнейшее влияние на предпочтительную структуру слоя при формировании твёрдой фазы и координации катиона между слоями.

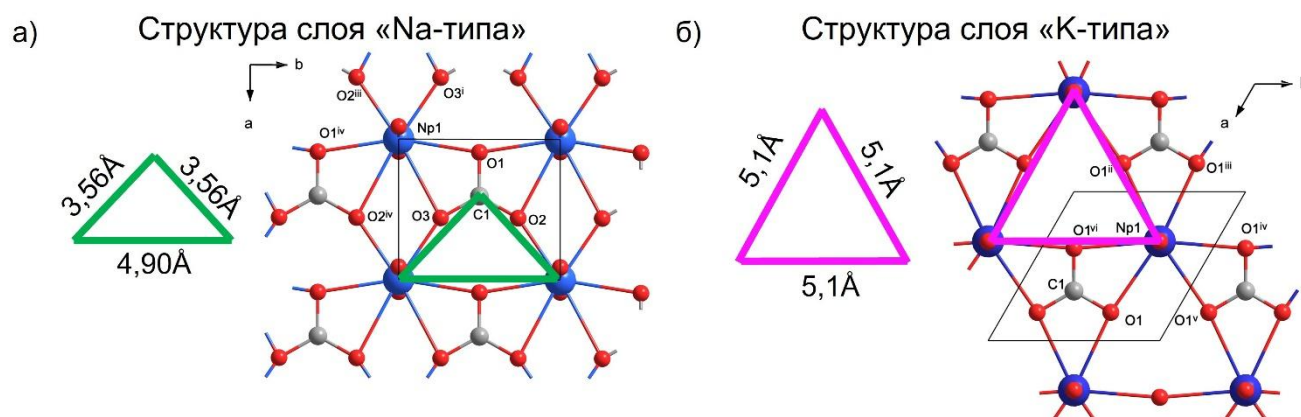


Рисунок 44 – Структуры слоёв в соединении а) $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и б) KNpO_2CO_3 с геометрическим описанием размера «пор»

Анализируя все полученные константы в данной работе: $\text{PP}(\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3) = -15,4 \pm 0,2$, $\text{PP}(\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3) = -15,9 \pm 0,2$, $\text{PP}(\text{KNpO}_2\text{CO}_3) = -16,53 \pm 0,10$, и литературные данные для соединения с натрием ($\text{PP}(\text{NaNpO}_2\text{CO}_3) = -11,0$) можно утверждать, что соединение KNpO_2CO_3 обладает наибольшей термодинамической стабильностью в ряду двойных карбонатов Np(V) с катионами K^+ , Na^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} , что может быть связано с его более стабильной структурой, большим катионом калия и наименьшим расстоянием между нептуний-карбонатными слоями.

3.5 Поведение Pu(VI) в водных растворах

В работе была исследована кинетика осаждения Pu(VI) (10^{-4} M) в диапазоне значений pH от 2 до 12. Значение pH устанавливалось с использованием NaOH .

В растворах с $\text{pH} < 6$ наблюдалось крайне медленное осаждение твёрдой фазы из раствора, причём при понижении значения pH кинетика осаждения значительно снижалась (рисунок 45а). Так, например, при $\text{pH} = 4$ за 10 месяцев

выпало только 50% плутония. При $\text{pH} = 2$ осаждение практически не наблюдается в течение 50 месяцев. Такое же медленное осаждение из раствора, как и при малых pH , наблюдалось и при $\text{pH} = 12$: плутоний постепенно осаждался в течение 7 месяцев.

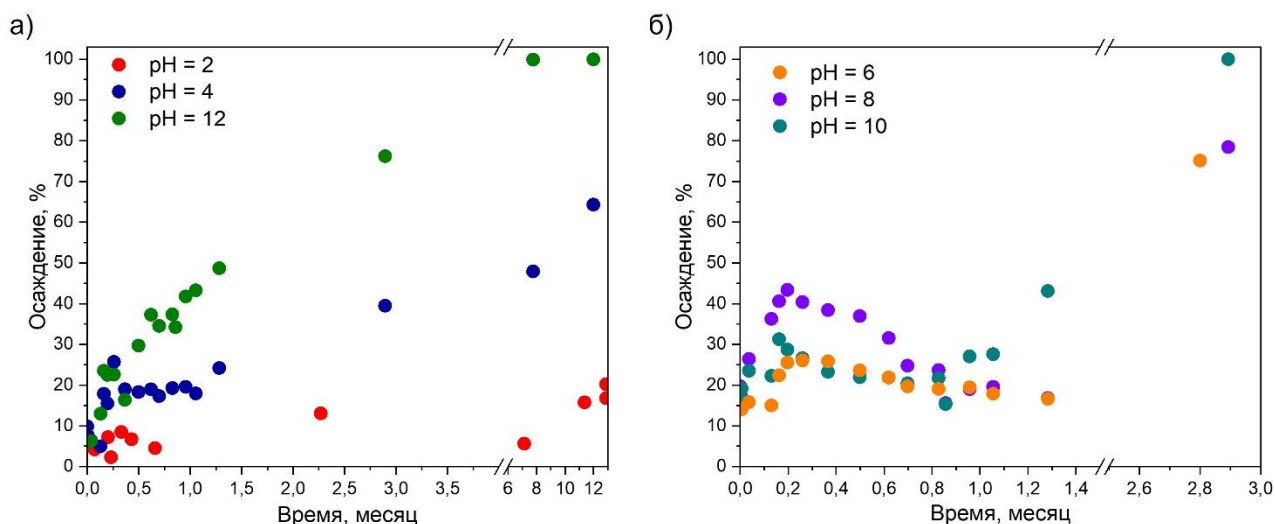


Рисунок 45 – Зависимость общей концентрации Pu(VI) от времени в растворах с различными начальными значениями pH :

а) $\text{pH} = 2, 4$ и 12 , б) $\text{pH} = 6, 8$ и 10

В растворах с начальными pH от 6 до 10 наблюдалось сначала медленное осаждение в течение 5 – 7 дней, затем медленное растворение образовавшейся твёрдой фазы за ~30 дней и повторное осаждение в течение 1 месяца (рисунок 45б). При этом, в процессе эксперимента значения pH постепенно снижались и приближались к $\text{pH} \sim 6$. Вероятнее всего, снижение pH происходило из-за постепенного растворения карбоната воздуха в растворах.

В процессе экспериментов при помощи спектрофотометрии в видимом и ближнем ИК диапазоне контролировалось образование различных физико-химических форм плутония. На рисунке 46 представлено теоретическое распределение форм Pu(VI) при различных значениях pH , рассчитанные на основании литературных данных по константам гидролиза. Так, при $\text{pH} = 2,0$ и $\text{pH} = 4,2$ ожидается преобладание формы PuO_2^{2+} . При $\text{pH} = 6,7$ ожидается преобладание PuO_2OH^+ , а при $\text{pH} = 8,9$ и $\text{pH} = 9,4$ ожидается наибольшее содержание формы $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$.

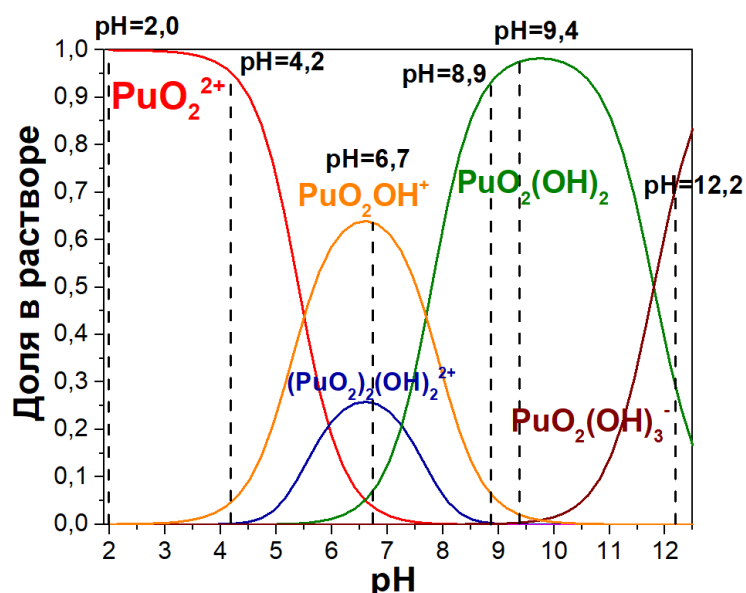


Рисунок 46 – Физико-химические формы Pu(VI) в растворе в широком диапазоне pH ($[Pu(VI)] = 10^{-4}$ M)

На рисунке 47 представлены спектры поглощения растворов с разными значениями pH, полученные в разные промежутки времени от начала эксперимента. В растворах при pH = 6, 8 и 10 наблюдается образование трёх гидролизных форм: $PuO_2(OH)_3^-$, $PuO_2(OH)_2$ и PuO_2OH^+ , причём с течением времени доминирующей физико-химической формой плутония становилась форма PuO_2OH^+ , как и ожидалось в теоретическом расчёте (рисунок 46). Предположение об образовании именно таких физико-химических форм плутония было выдвинуто на основании согласования положения пиков и полной ширины на полувысоте пика (ПШПВ) с литературными данными (Таблица 10). Значения полуширины на полувысоте пика рассчитывались из теоретического моделирования пиков поглощения тремя функциями Гаусса (рисунок 48). Большие погрешности в определении ПШПВ объясняются низкими концентрациями плутония в растворе, а также сосуществованием одновременно нескольких гидролизных форм Pu(VI), что затрудняло разложение пика поглощения на основные составляющие и определение его параметров.

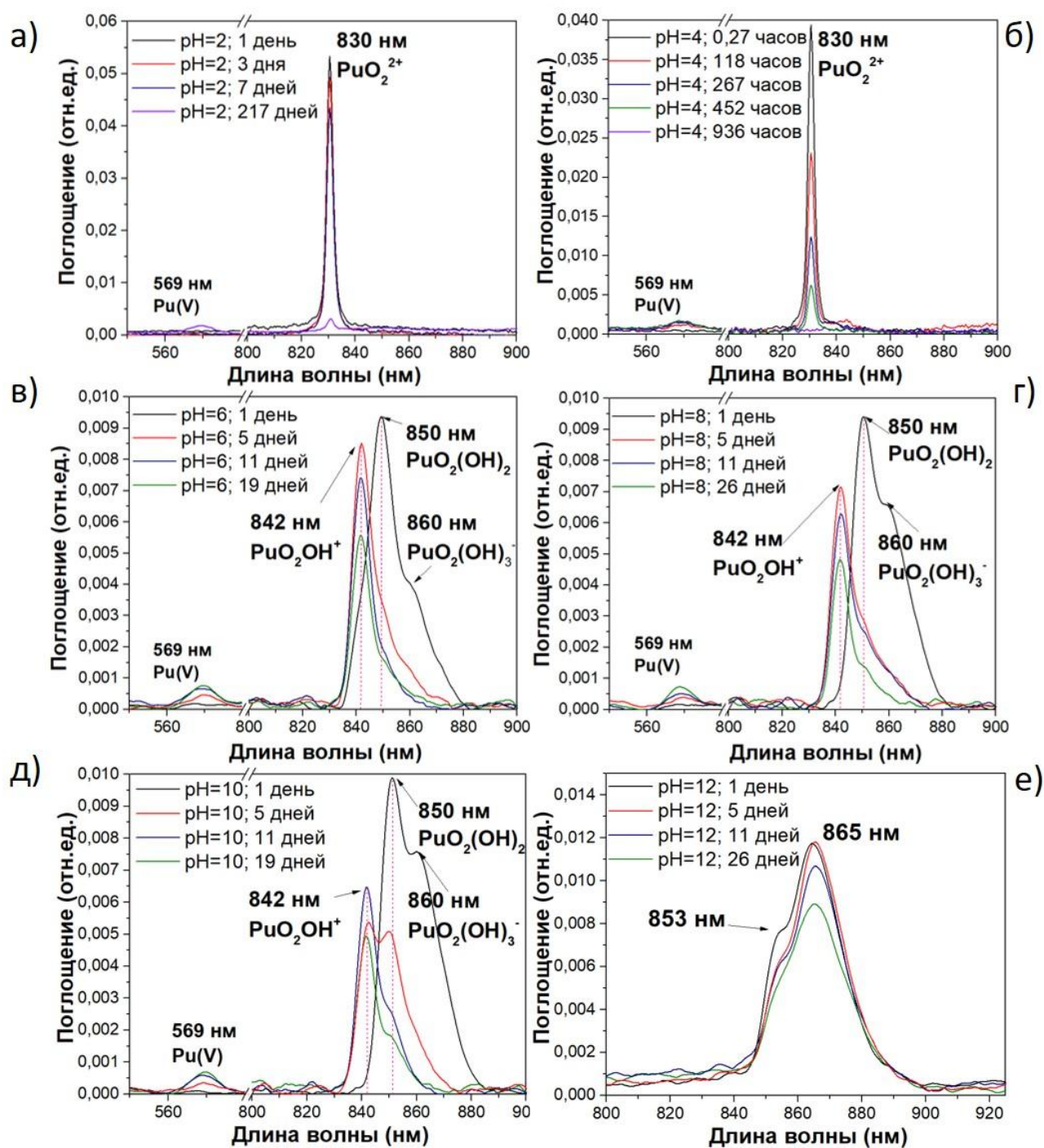


Рисунок 47 – Спектры поглощения в видимом и ближнем ИК диапазоне, снятые с водных растворов Pu(VI) с различными значениями pH : а) $\text{pH}=2$, б) $\text{pH}=4$, в) $\text{pH}=6$, г) $\text{pH}=8$, д) $\text{pH}=10$ и е) $\text{pH}=12$

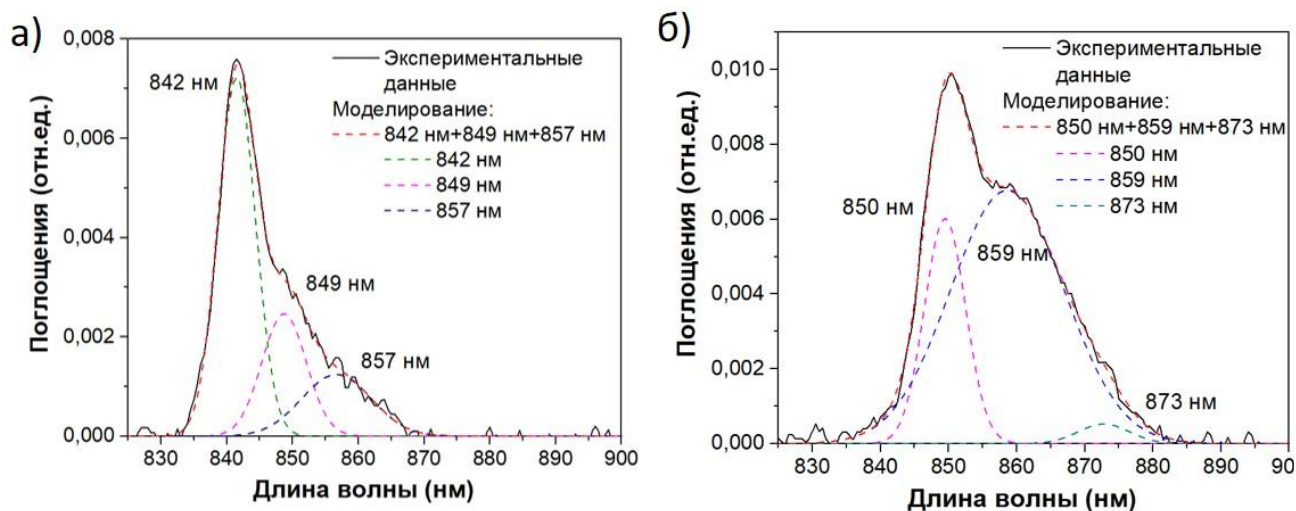


Рисунок 48 – Моделирование спектров поглощения функцией Гаусса на примере спектров раствора Pu(VI) с pH=8 в различные моменты времени а) через 5 дней с момента начала эксперимента и б) в первый день

Таблица 10 – Сравнение экспериментальных данных значений положения пика поглощения и полной ширины на полувысоте для трёх гидролизных форм Pu(VI) с литературными данными

	Форма Pu(VI)	Положение пика, нм	ПШПВ, нм
Литературные данные [56]	PuO_2OH^+	$841,8 \pm 0,2$	$6,1 \pm 0,2$
	$\text{PuO}_2(\text{OH})_2$	$850,3 \pm 0,5$	$10,2 \pm 0,8$
	$\text{PuO}_2(\text{OH})_3^-$	$861,2 \pm 0,3$	$11,5 \pm 1,4$
pH=10	PuO_2OH^+	$841,4 \pm 0,2$	$6,0 \pm 0,4$
	$\text{PuO}_2(\text{OH})_2$	$849,5 \pm 0,5$	$8,8 \pm 2,8$
	$\text{PuO}_2(\text{OH})_3^-$	$857,4 \pm 1,7$	$16,6 \pm 2,8$
pH=8	PuO_2OH^+	$841,4 \pm 0,1$	$5,7 \pm 0,3$
	$\text{PuO}_2(\text{OH})_2$	$847,9 \pm 1,2$	$12,3 \pm 3,3$
	$\text{PuO}_2(\text{OH})_3^-$	$860,1 \pm 2,6$	$11,8 \pm 3,2$
pH=6	PuO_2OH^+	$841,3 \pm 0,3$	$5,8 \pm 0,4$
	$\text{PuO}_2(\text{OH})_2$	$847,3 \pm 1,5$	$11,7 \pm 3,4$
	$\text{PuO}_2(\text{OH})_3^-$	$860,5 \pm 1,1$	$10,0 \pm 3,1$

В растворе с pH = 12 пики поглощения значительно смещались относительно описанных выше (рисунок 47е), вследствие чего было сделано предположение об образовании олигомерных форм Pu(VI) при высоких значениях pH. К сожалению, в литературе не удалось найти описания подобных явлений. В растворах с pH = 4 и pH = 2 (рисунок 47а, б) наблюдалась только одна полоса поглощения в районе

830 нм, которая указывает на образование PuO_2^{2+} . С течением времени интенсивность пика понижалась из-за уменьшения концентрации Pu(VI) в растворе. Через 900 часов в растворе $\text{pH} = 4$ полоса поглощения в районе 830 нм полностью отсутствовала. Важно отметить, что с уменьшением интенсивности полос поглощения различных гидролизных форм Pu(VI) наблюдался постепенный рост полосы поглощения на длине волны 569 нм, отвечающей за присутствие Pu(V) в системе. Появление пятивалентного плутония говорит о постепенном восстановлении Pu(VI) одновременно с осаждением плутония из раствора.

Для более детального исследования процессов краткосрочного осаждения плутония (рисунок 47б) были приготовлены два раствора Pu(VI) при $\text{pH} = 8$ и 10, значения pH в которых постоянно поддерживалось путём добавления аликвот NaOH . Начальная концентрация плутония в растворе была 10^{-4} М. В данном случае количественное осаждение плутония из раствора происходило через 2,5 месяца и отсутствовала область растворения твёрдой фазы плутония (рисунок 49).

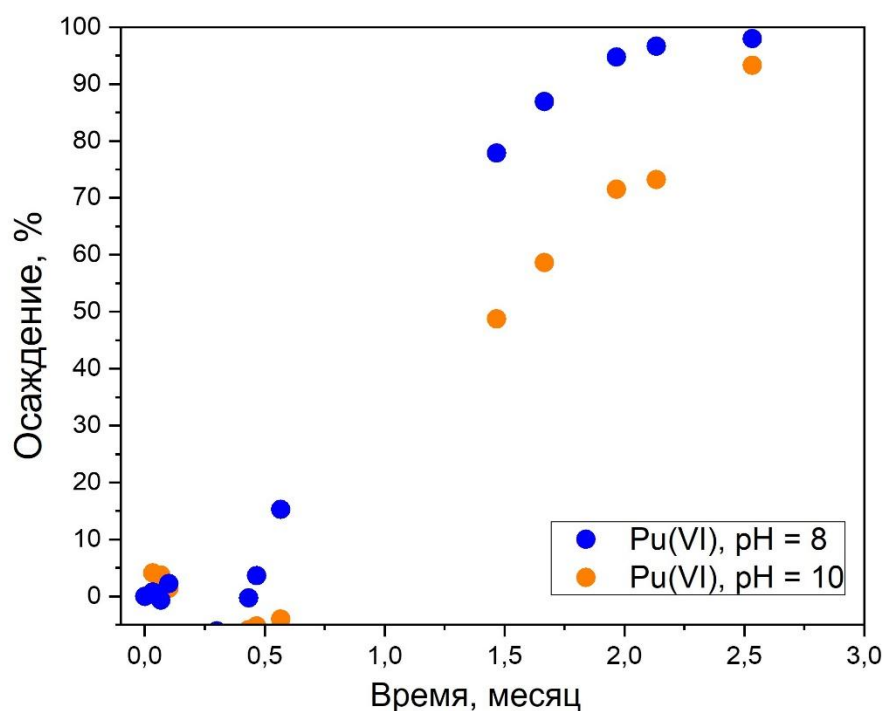


Рисунок 49 – Отношение процента осаждения плутония из раствора от времени при постоянных значениях $\text{pH} = 8$ и 10

Результирующие твёрдые фазы были характеризованы методом РД. На дифрактограммах видно, что в результате осаждения образуются твёрдые фазы высокой кристалличности, о чём говорят узкие интенсивные пики. В целом РД картина схожа с описанной ранее Эллингером и Захариасеном структурой KPuO_2CO_3 [23]. Однако, положения некоторых дифракционных максимумов отличаются от литературных данных. Кроме того, в твёрдой фазе, полученной осаждением из раствора при $\text{pH} = 10$, наблюдается присутствие уширенных пиков (отмечены зелёными звёздочками, рисунок 50). Положение этих пиков совпадает с данными для $\text{Pu}^{\text{IV}}\text{O}_2$, а ширина пика говорит о наноразмерности частиц диоксида. Интересно отметить, что на основании дифракционных данных можно сказать, что в результирующей твёрдой фазе плутоний находится в степенях окисления $\text{Pu}(\text{V})$ или $\text{Pu}(\text{IV})$. Вероятно, время лимитирующей стадией осаждения плутония из раствора является восстановление $\text{Pu}(\text{VI})$ до $\text{Pu}(\text{V})$ и впоследствии до $\text{Pu}(\text{IV})$.

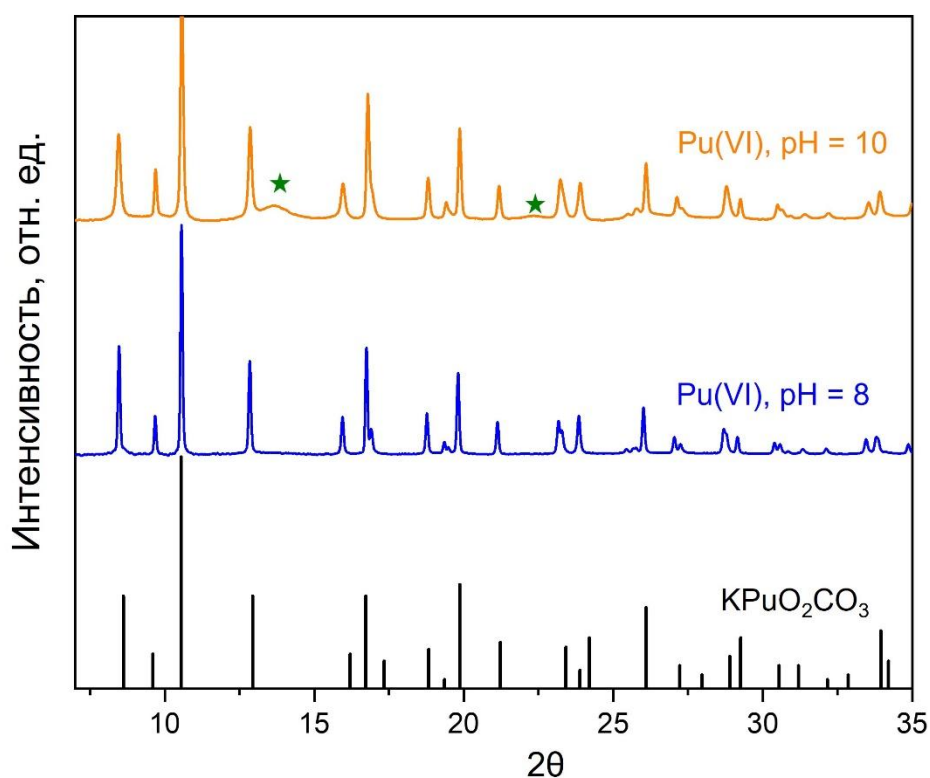


Рисунок 50 – Данные РД ($\lambda=0,75\text{\AA}$) твёрдых фаз образованных из растворов $\text{Pu}(\text{VI})$ при постоянном $\text{pH} = 8$ или 10, в сравнении со структурой KPuO_2CO_3 [23]

Твёрдые фазы, образованные через 3 месяца из растворов Pu(VI) при начальных $\text{pH} = 4, 8$ и 12 без постоянного контроля pH (рисунок 47) также были характеризованы методом синхротронной рентгеновской дифракции (рисунок 51а). Рефлексы на дифрактограммах соответствуют структуре PuO_2 , при этом пики значительно уширены, что говорит о малых размерах частиц. При помощи формулы Шеррера из значений полной ширины пика на полувысоте были высчитаны средние размеры областей когерентного рассеяния. Они составили $1,8 \pm 0,2$ нм, $3,9 \pm 0,5$ нм и $5,8 \pm 0,5$ нм в растворах с начальными значениями $\text{pH} = 12$, $\text{pH} = 8$ и $\text{pH} = 4$ соответственно (Таблица 11).

Согласно данным XANES, плутоний во всех конечных соединениях имеет степень окисления $+4$, так как положение белой линии совпадает с положением у коммерческого образца PuO_2 и находится в районе 18070 эВ (рисунок 51б). После преобразований Фурье данных EXAFS (рисунок 51в) наблюдается схожесть спектров для всех образцов: присутствует два характерных максимума на расстоянии $R-\Delta$ $1,7 \text{ \AA}$ и $3,6 \text{ \AA}$, что указывает на схожее локальное атомное окружение вокруг поглощающего атома Pu во всех образцах, независимо от размеров получившихся наночастиц и начальных значений pH раствора. Расстояние $R-\Delta$ $1,7 \text{ \AA}$ соответствует первой кислородной координационной сфере. Координационный пик в районе $R-\Delta$ $3,6 \text{ \AA}$ может быть приписан к взаимодействию Pu-Pu в структуре PuO_2 . Интенсивность этого пика зависит от размеров и кристалличности частиц. Так, наибольшее значение KЧ(Pu-Pu) наблюдается у PuO_2 , полученного из раствора с $\text{pH} = 8$ ($6,4 \pm 0,9$), наименьшее – из раствора с $\text{pH} = 12$ ($2,6 \pm 0,9$) и среднее – у частиц, полученных из раствора с $\text{pH} = 4$ ($5,1 \pm 0,7$) (Таблица 11). Из-за высокого отношения поверхности к объёму координационные числа Pu-Pu и расстояния в нанодисперсных образцах отличаются от рассчитанных для объёмного образца.

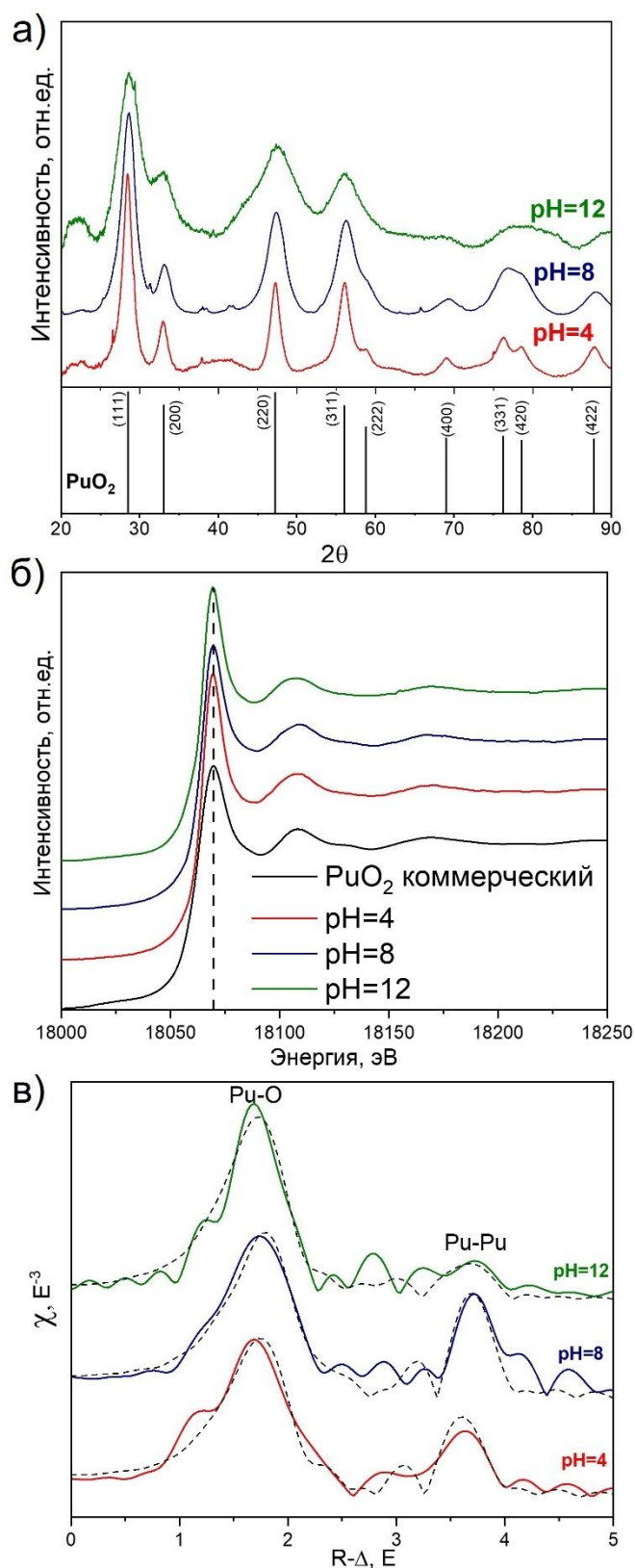


Рисунок 51 – а) Дифрактограмма, б) XANES спектры, в) амплитуда преобразования Фурье EXAFS спектров образцов, полученных при осаждении из растворов Pu(VI) с разной кислотностью за 375 дней: красная линия – pH = 4, синяя линия – pH = 8, зелёная линия – pH = 12

Таблица 11 – Структурные параметры, полученные в результате обработки дифрактограмм и EXAFS спектров для образцов, образовавшихся из растворов Pu(VI) с разными значениями pH.

Образец	Докр из РФА, нм	КЧ (Pu-Pu)	Расстояние Pu-Pu, Å
Pu(VI), pH = 12	$1,8 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,9$	$3,77 \pm 0,02$
Pu(VI), pH = 8	$3,9 \pm 0,5$	$6,4 \pm 0,9$	$3,82 \pm 0,01$
Pu(VI), pH = 4	$5,8 \pm 0,5$	$5,1 \pm 0,7$	$3,75 \pm 0,02$
PuO ₂		12	3,81

3.5 Поведение Pu(VI) в водных растворах при повышенной температуре

В рамках работы исследовалось влияние температуры на кинетику осаждения плутония из растворов Pu(VI) при pH = 8 и pH = 10. Мониторинг осаждения плутония из раствора проходил при температурах 25°C, 50°C и 75°C. Как видно на рисунке 52, при повышении температуры отсутствует область переформирования твёрдой фазы во временном диапазоне от 0 до 25 часов. При этом, повышение температуры не оказывает значительного влияния на скорость осаждения плутония. Удвоение начальной концентрации плутония в растворе (рисунок 52, красные точки) также не оказывает значительного влияния на скорость процесса. Значения pH растворов в ходе эксперимента не изменялось, но при этом окислительно-восстановительный потенциал значительно уменьшался. Так, в растворе с pH = 8 при 50°C наблюдалось снижение значения Eh от 0,78 В до 0,60 В. В растворе с pH = 10 при 75°C окислительно-восстановительный потенциал падал с 0,54 до 0,21 В после 40 часов эксперимента.

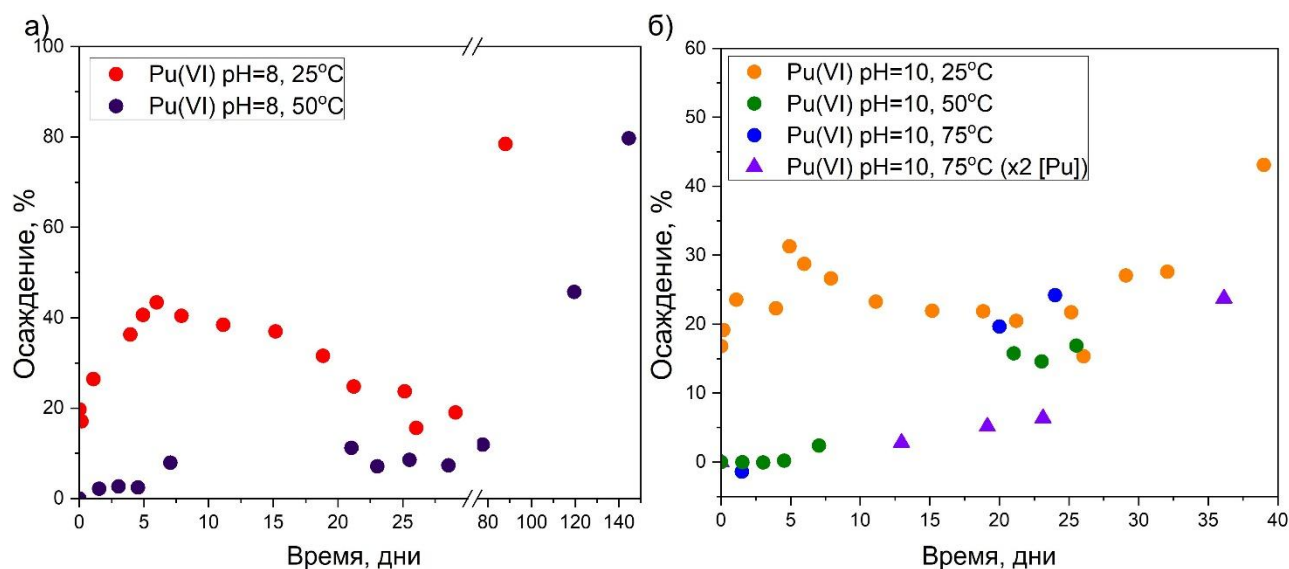


Рисунок 52 – Кинетика осаждения плутония из растворов Pu(VI) при различных температурах из растворов а) pH = 8 и б) pH = 10

Значительное влияние на скорость осаждения плутония из раствора Pu(VI) было обнаружено при добавлении окислителя NaClO в начале эксперимента ($[\text{NaClO}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$). Так, в растворе с pH = 8 при 50°C и добавлением NaClO было обнаружено, что уже через 50 часов количество осаждённого плутония больше в 4 раза по сравнению с раствором без добавленного гипохлорита натрия (рисунок 53а). Аналогичное ускорение процесса выпадения плутония из раствора наблюдалось при pH = 10 при температурах 50 и 75°C. При этом, в экспериментах в растворе с pH = 10 с NaClO наблюдалось значительное понижение значений pH в процессе осаждения. При 50°C pH падал до 7,7, а при 75°C до 7,5. Значение Eh в растворах pH = 10 с NaClO изменялось от 0,71 до 0,55 В при 50°C и от 0,86 до 0,48 В при 75°C.

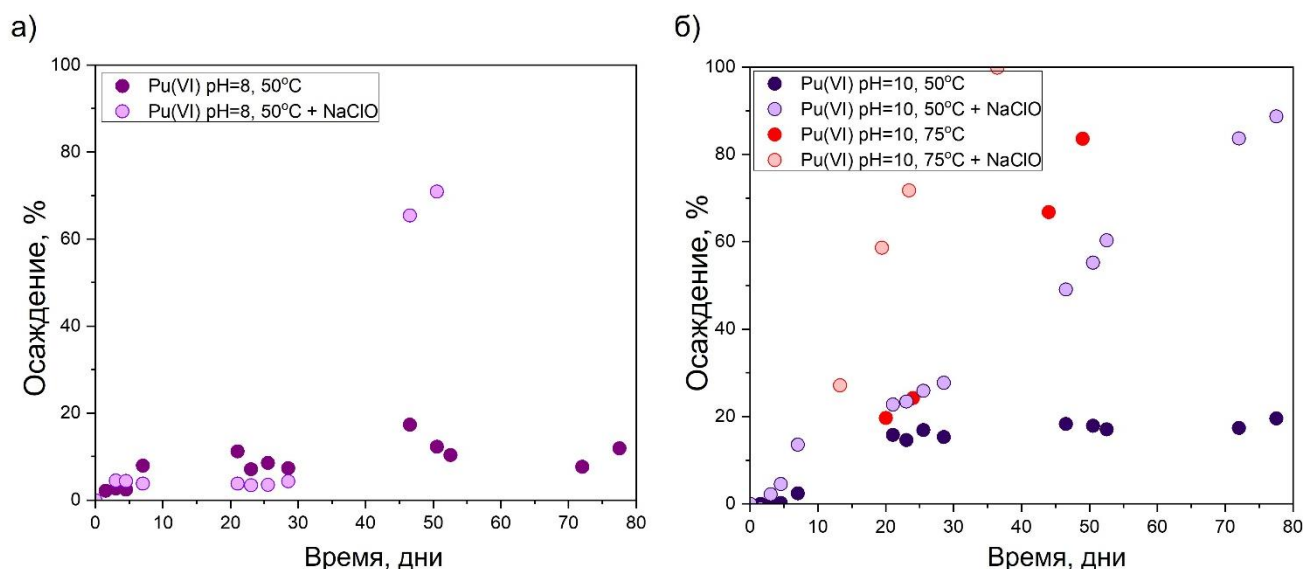


Рисунок 53 – Кинетика осаждения плутония из растворов Pu(VI) при различных температурах в присутствии или без добавления NaClO из растворов а) pH = 8 и б) pH = 10

Помимо влияния на кинетику осаждения плутония из раствора, NaClO оказывал значительное влияние на размер результирующих частиц PuO₂ (рисунок 54). Как видно из дифрактограмм, с добавлением NaClO к начальному раствору, дифракционные пики конечной твёрдой фазы становятся узкими, что указывает на увеличение размера частиц. Без добавления NaClO размер ОКР составил $3,9 \pm 0,4$ нм. В синтезе с использованием NaClO через 1,5 дня размер ОКР составил $6,7 \pm 0,9$ нм, через 4 дня – $10,6 \pm 3,2$ нм а через неделю – $21,6 \pm 6,3$ нм. При этом видно, что узкие дифракционные пики имеют уширение на низких интенсивностях, что свидетельствует о неравномерном распределении частиц в образце и присутствии PuO₂ различного размера в твёрдой фазе.

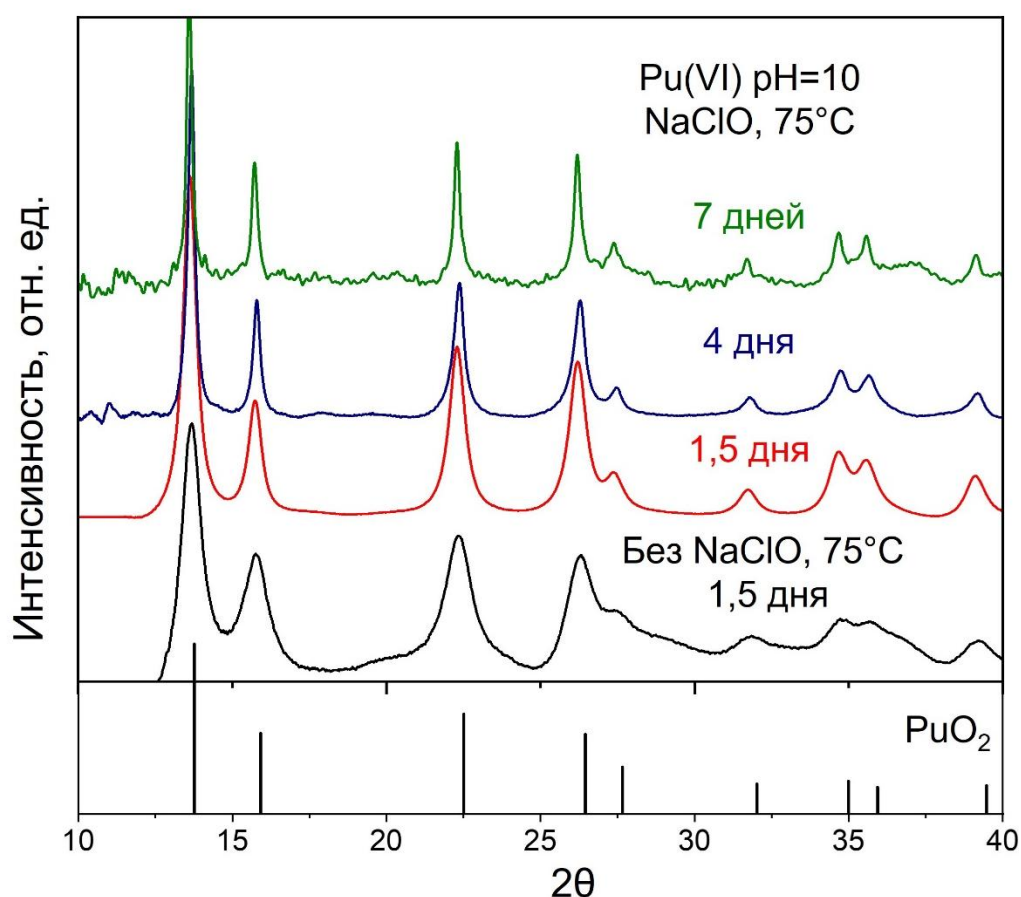


Рисунок 54 – Данные РД твёрдых фаз, образованных в растворах Pu(VI) pH = 10 при 75°C с добавлением и без NaClO с разным временем выдержки в растворе

При помощи просвечивающей электронной микроскопии были получены микрофотографии образца, осаждённого из Pu(VI) pH = 10 при 75°C с NaClO, отобранного через 1,5 дня после начала эксперимента (рисунок 54, красная линия). На микрофотографиях (рисунок 55а) видно, что частицы PuO_2 имеют различные размеры, причём их распределение может варьироваться от 2 до 12 нм (рисунок 55б). Наибольшее количество наночастиц имеет размер около 6 нм, однако на микрофотографиях было также обнаружено большое количество частиц в диапазоне 3 – 7 нм и единичные частицы большего и меньшего размера.

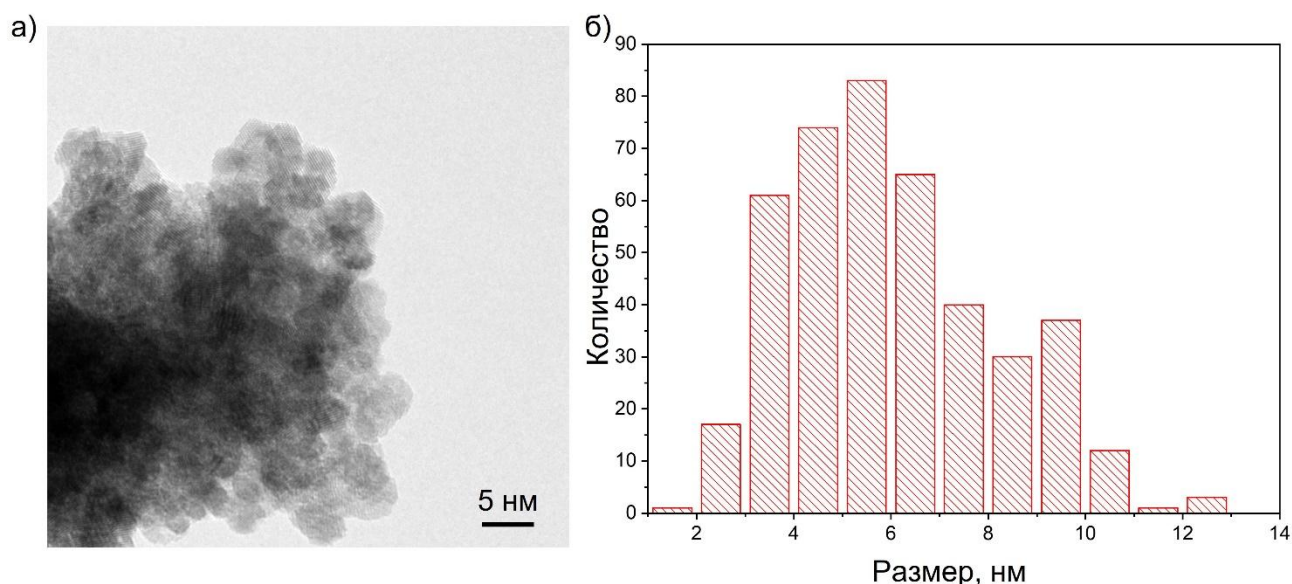


Рисунок 55 – а) Микрофотография и б) распределение размеров наночастиц PuO_2 в образце Pu(VI) $\text{pH}=10$ 75°C NaClO , отобранного через 1,5 дня после начала экспериментов

Как было показано выше, на размер и скорость выпадения частиц PuO_2 из раствора Pu(VI) оказывает значительное влияние гипохлорит натрия NaClO , который часто используется как окислитель для поддержания высокого окислительно-восстановительного потенциала в растворе. Однако, данное соединение неустойчиво и при повышенной температуре ($50 - 70^\circ\text{C}$) разлагается с выделением кислорода. Можно предположить, что протекающий ОВР в системе приводят к образованию промежуточной фазы, которая при дальнейшем восстановлении трансформируется в PuO_2 , влияя на размеры частиц. Либо же присутствие анионов и понижение pH может приводить к росту наночастиц.

3.6 Уточнение механизмов образования карбоната Pu(V) из растворов Pu(VI)

Для детального исследования образующейся промежуточной твёрдой фазы из растворов Pu(VI) были проведены эксперименты с поддержанием постоянного значения $\text{pH} = 7, 8, 9$ и постоянным контролем других параметров системы. Для этого использовалось два различных буфера: TRIS (2-амино-2-(гидроксиметил)-пропан-1,3-диол) для $\text{pH} = 7, 8$ и 9 , и карбонатный буфер $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ для $\text{pH} = 8$.

При поддержании постоянного значения $\text{pH} = 8$ с использованием буфера TRIS область растворения и повторного осаждения твёрдой фазы отсутствует и количественное осаждение плутония из раствора наблюдается уже через ~ 20 дней (рисунок 56а). При этом, в первые 5 - 7 дней наблюдается постоянный рост концентрации Pu(V) в растворе, в то время как общая концентрация плутония в растворе остаётся постоянной. Значение окислительно-восстановительного потенциала в этот период времени в растворе постепенно снижается от 0,75 В до 0,70 В в процессе накопления Pu(V) в системе. Осаждение начинается при достижении концентрации $8 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ Pu(V) , что может говорить о пределах растворимости образующейся твёрдой фазы (рисунок 56б). В ходе дальнейшего образования твёрдой фазы окислительно-восстановительный потенциал значительно снижается до 0,50 В и стабилизируется (рисунок 56в). Аналогичное поведение плутония наблюдается и в растворе при постоянном $\text{pH} = 9$, значение которого также поддерживалось при помощи буфера TRIS (рисунок 56г, д, е).

При $\text{pH} = 7$ (рисунок 56г, зелёные точки) количественное осаждение из раствора не наблюдалось даже после двух месяцев проведения эксперимента несмотря на то, что практически весь плутоний восстанавливался до Pu(V) через 35 дней (рисунок 56д, зелёные точки). Значение окислительно-восстановительного потенциала в этом растворе также значительно отличалось от экспериментов при $\text{pH} = 8$ и 9. После начала эксперимента потенциал в растворе начинал расти и через 5 дней значение было равно $E_h = 0,95 \text{ В}$, что на 0,2 В больше эксперимента при $\text{pH} = 8$ в этот же временной промежуток. С началом восстановления и появления Pu(V) в системе, потенциал постепенно снижался. Однако, высокая концентрация плутония в растворе поддерживала значение E_h на 0,2 В выше, чем в системах с $\text{pH} = 8$ и 9, где понижение потенциала обуславливалось осаждением плутония.

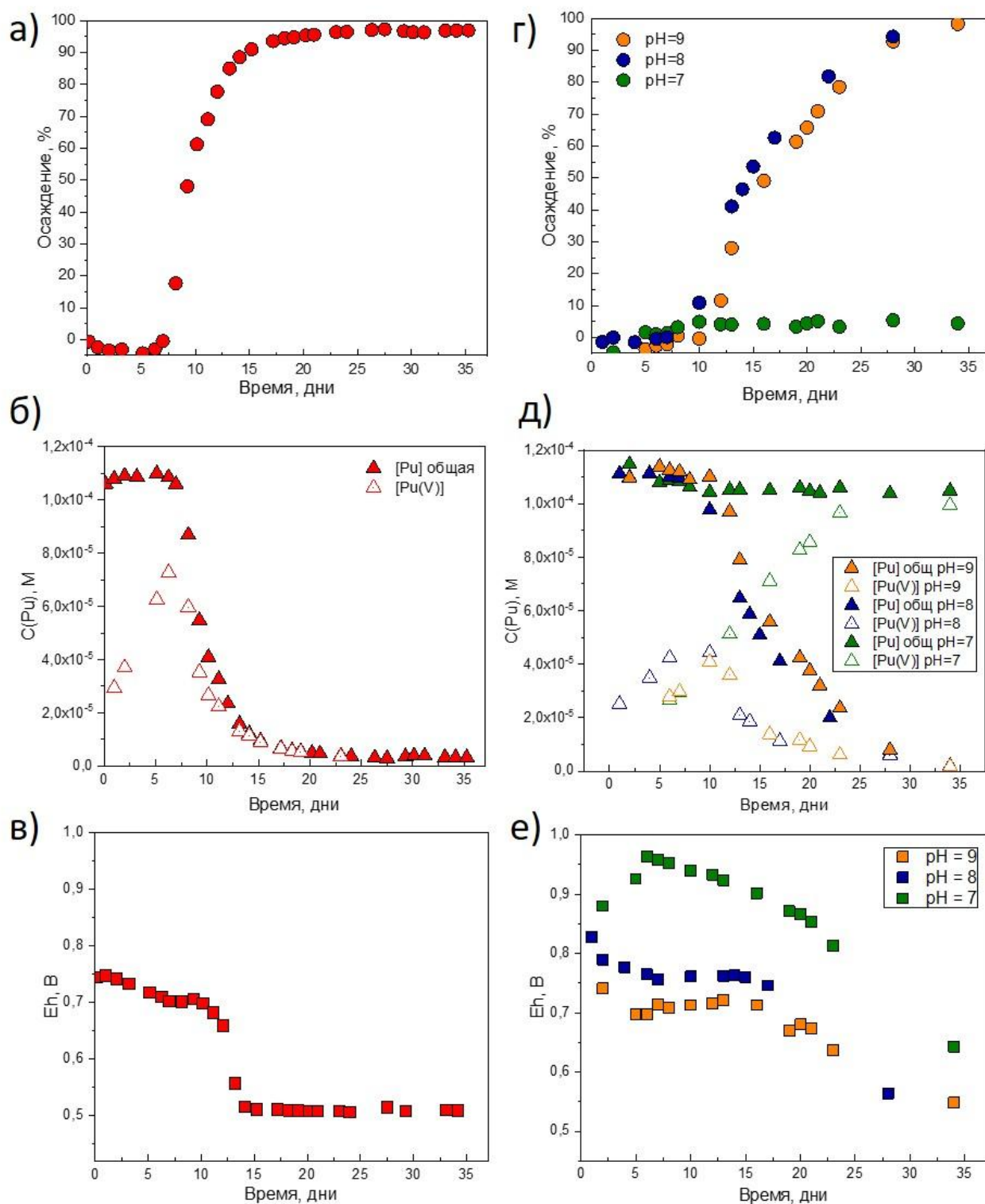


Рисунок 56 – Описание кинетики осаждения из растворов с буфером TRIS при различных значениях pH: а), г) зависимость процента осаждения; б), д) зависимость общей концентрации Pu и Pu(V) и в), е) зависимость окислительно-восстановительного потенциала от времени.

В группы из трёх графиков собраны эксперименты, проводимые в одно время с одинаковым количеством отбора образцов

Известно, что степень окисления плутония и окислительно-восстановительный потенциал (значение E_h) тесно связаны, но все еще остается открытым вопрос, что меняется в первую очередь: окислительно-восстановительный потенциал или степень окисления. Основываясь на представленных результатах (рисунок 56б и в), можно предположить, что изменение степени окисления влияет на окислительно-восстановительный потенциал. В проведенном эксперименте $Pu(V)$ легко накапливался в течение первых 5-7 дней с линейным увеличением с течением времени. Напротив, значение E_h изменялось медленно и ступенчато вплоть до достижения 11-го дня и 50% осаждения.

В растворе с карбонатным буфером при $pH = 8$ не наблюдается выпадение твердой фазы в течение 30 дней (рисунок 57а). Данный факт можно объяснить стабилизацией шестивалентного плутония карбонатными комплексами. На рисунке 57б приведена сравнительная спектрофотометрия в видимом диапазоне растворов $Pu(VI)$ при $pH = 8$ с карбонатным буфером и буфером TRIS, снятая через 5 дней после начала эксперимента. В образце без дополнительных карбонатов в системе наблюдаются две основные формы плутония: $Pu^{VI}O_2(OH)_{2(водн)}$ (длина волны 850 нм) и $Pu^{VI}O_2^+$ (длины волн 569 и 520 нм). В растворе с карбонатным буфером также наблюдается форма $Pu^{VI}O_2(OH)_{2(водн)}$ и три дополнительных пика на длинах волн 569, 650 и 807 нм. Согласно литературным данным, подобная форма спектров поглощения указывает на образование карбонатных комплексов $Pu(VI)$ в системе. Йонгхум с соавторами [72] на основании своих экспериментах сделали вывод, что данные спектры поглощения относятся к $Pu^{VI}O_2(CO_3)_3^{4-}$ при $pH = 9,78$. Так как в нашем эксперименте значение $pH = 8,6 \pm 0,5$, на основании расчётов (рисунок 57в) можно полагать, что в растворе присутствует смесь карбонатных форм $(Pu^{VI}O_2)_3(CO_3)_6^{6-}$ и $Pu^{VI}O_2(CO_3)_3^{4-}$.

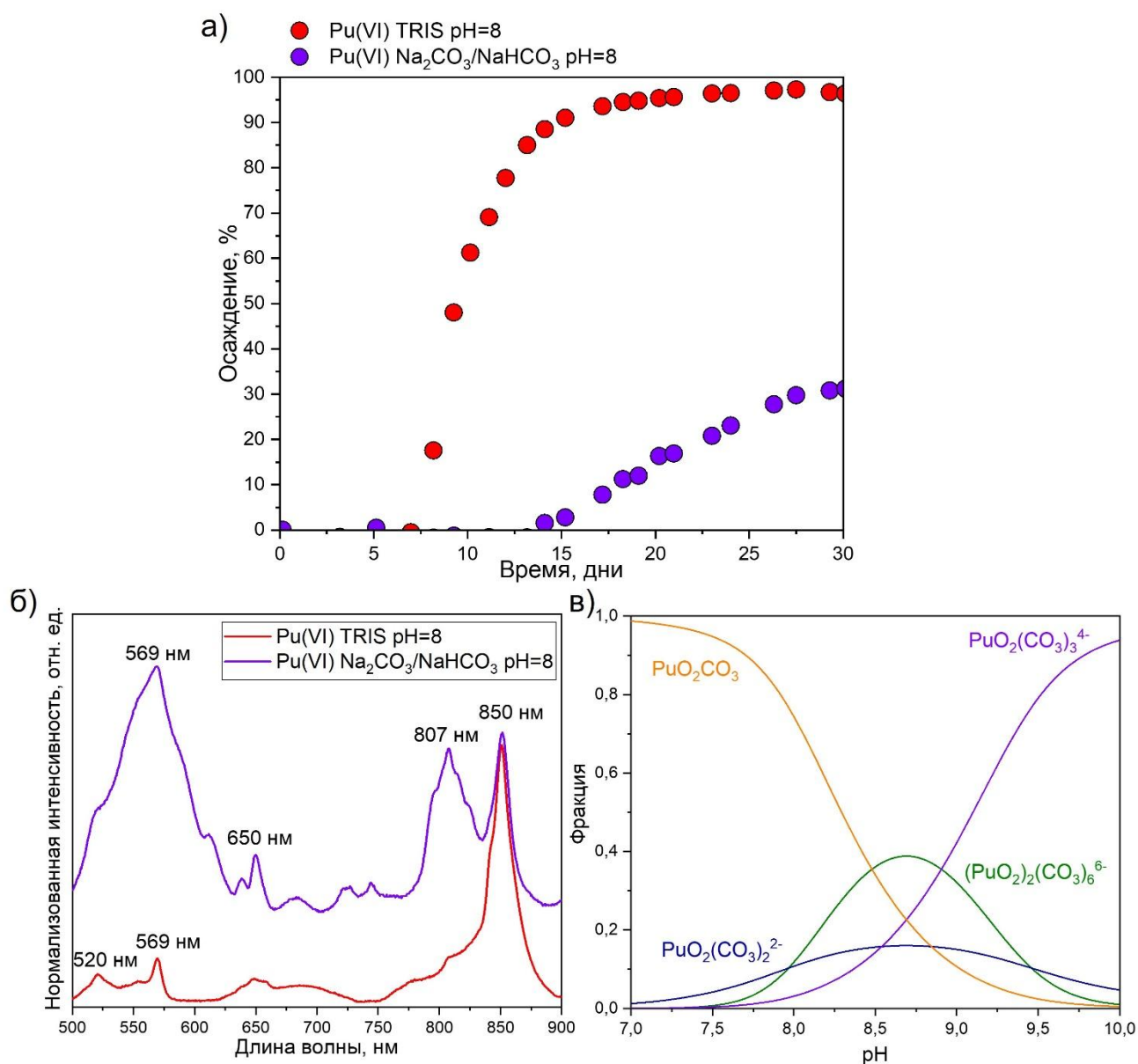


Рисунок 57 – А) Зависимость процента осаждения из растворов Pu(VI) при pH = 8 в буферами TRIS (красные точки) и карбонатным буфером (фиолетовые точки); б) Спектрофотометрия растворов Pu(VI) на 5й день после начала эксперимента; в) рассчитанные в программном обеспечении Hydra/Medusa физико-химические формы Pu(VI)

Как было описано выше, при поддержании постоянных значений pH при помощи добавления NaOH также отсутствует область переформирования. Количественное выпадение твёрдых фаз наблюдается через 60 и 80 дней при pH = 8 и 10 соответственно.

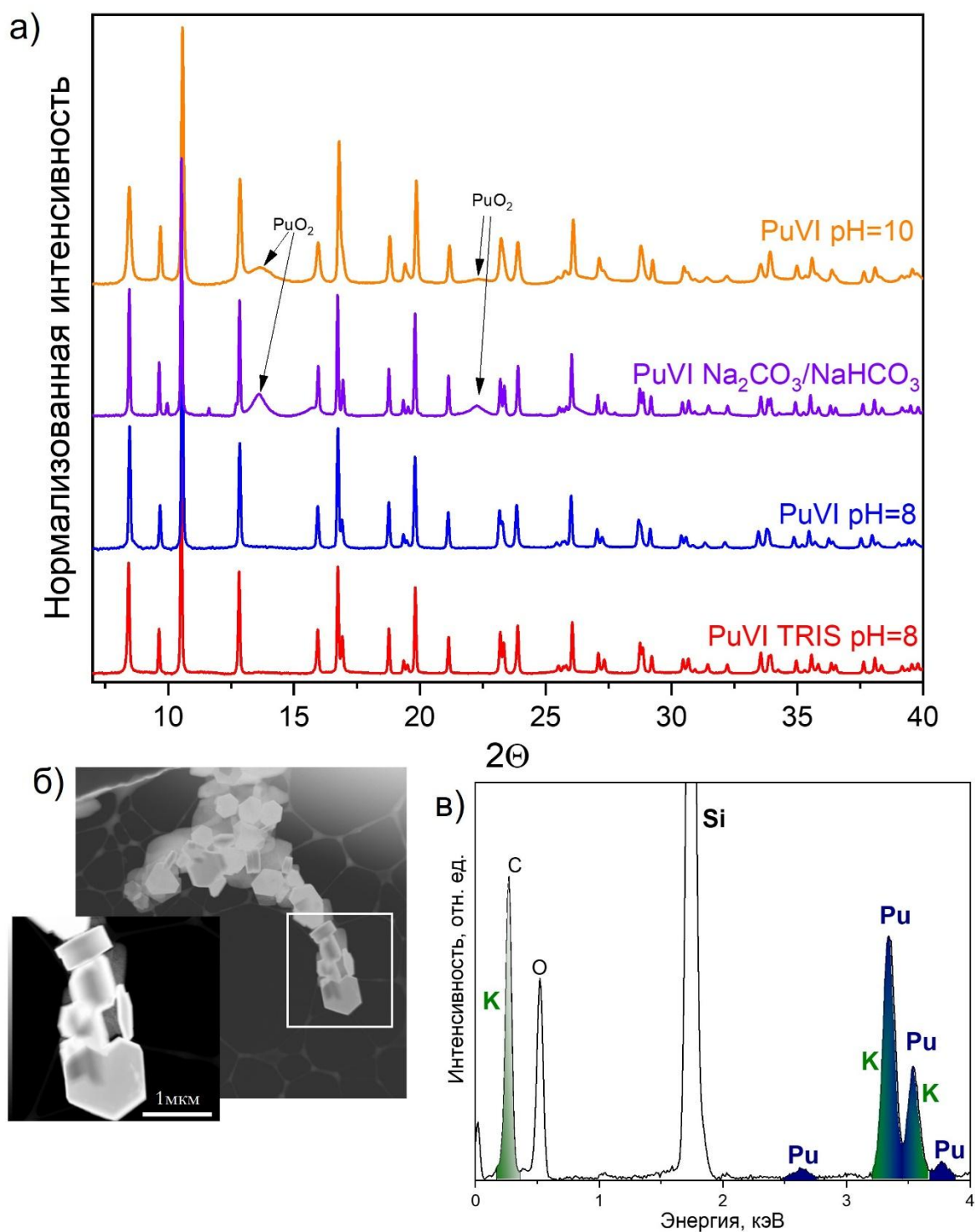


Рисунок 58 – А) Дифрактограммы образовавшихся твёрдых фаз из растворов с постоянными значениями pH: с использованием буфера при pH = 8 (красная линия – буфер TRIS, фиолетовая линия – карбонатный буфер) и с применением постоянной корректировки раствора при помощи NaOH (синяя линия – pH = 8, оранжевая линия – pH = 10); б) микрофотография осадка и в) результаты ЭДС

Однако, на дифракционных картинах твёрдых фаз, образованных в карбонатном буфере при $\text{pH} = 8$ и из раствора с $\text{pH} = 10$ наблюдается образование примесных уширенных пиков (рисунок 58а), которые соответствуют наноразмерному PuO_2 . В обоих случаях образование примесной фазы PuO_2 можно объяснить возможной близости условий осаждения к границе термодинамической стабильности твёрдой фазы KPuO_2CO_3 . Так, в случае использования карбонатного буфера образование примесной фазы можно объяснить длительной стабилизацией плутония в шестивалентной форме с карбонатами (рисунок 57б), длительным выпадением и, вследствие, понижением значения окислительно-восстановительного потенциала в процессе осаждения из раствора. При $\text{pH} = 10$ образование примесной фазы PuO_2 можно объяснить высоким значением pH , которое вероятно близко к границе стабильности твёрдой фазы KPuO_2CO_3 .

Образование фазы KPuO_2CO_3 было также подтверждено при моделировании EXAFS спектров (рисунок 59). Согласно данным, расстояние от атома Pu до аксиального кислорода $1,81 \text{ \AA}$, что значительно отличается от рассчитанного в литературе ранее по данным порошковой дифракции, $1,94 \text{ \AA}$ [23]. В структуре в локальном окружении отражающего атома Pu присутствует шесть экваториальных атома кислорода на расстоянии $2,56 \text{ \AA}$. Ввиду несогласованности результатов длин связи плутония с аксиальным кислородом, представленная структура требовала дополнительной оптимизации.

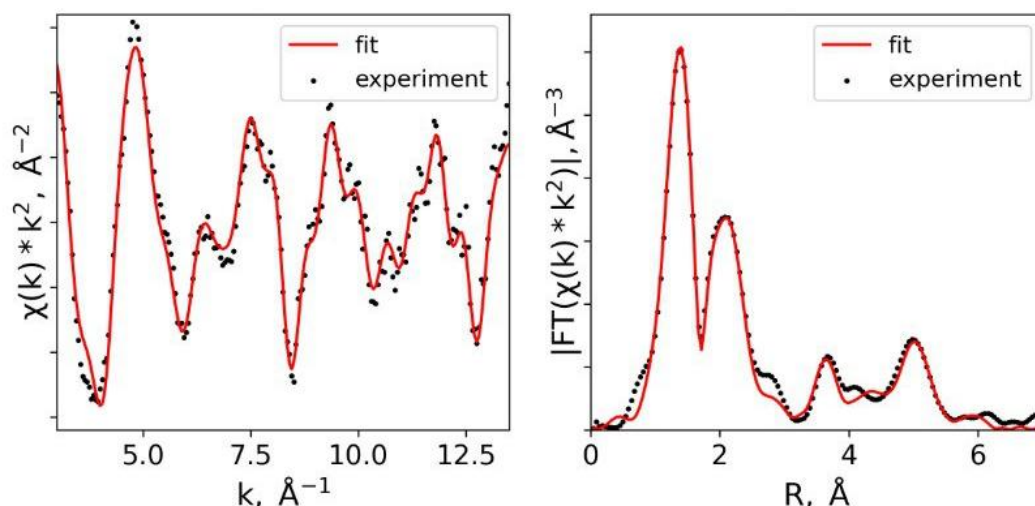


Рисунок 59 – Результаты рентгеновского поглощения L₃-края Pu: EXAFS спектр и амплитуда преобразования Фурье EXAFS спектра для твёрдой фазы KPuO₂CO₃

Спектры комбинационного рассеяния с твердой фазы KPuO₂CO₃ демонстрируют три характерных пика: 715 см⁻¹, 760 см⁻¹ и 1075 см⁻¹ (рис. 60). Два из них (715 см⁻¹ и 1075 см⁻¹) соответствуют ν₄ и ν₁ колебаниям комплекса CO₃²⁻, что подтверждает образование карбонатной фазы. Интенсивный пик на длине волны 760 см⁻¹, описывает ν₁ симметричное растяжение O=Pu^V=O [147]. Для сравнения, характерная частота пика рассеяния катиона Pu^{VI}O₂²⁺ составляет 788 см⁻¹. Таким образом, представленные результаты рамановской спектроскопии также подтверждают наличие Pu(V) в структуре. Неодинаковая интенсивность пиков от ионов CO₃²⁻ и Pu^VO₂⁺ может быть объяснена правилами отбора. Эта картина типична для данной категории соединений[147] и может незначительно изменяться при изменении длины волны.

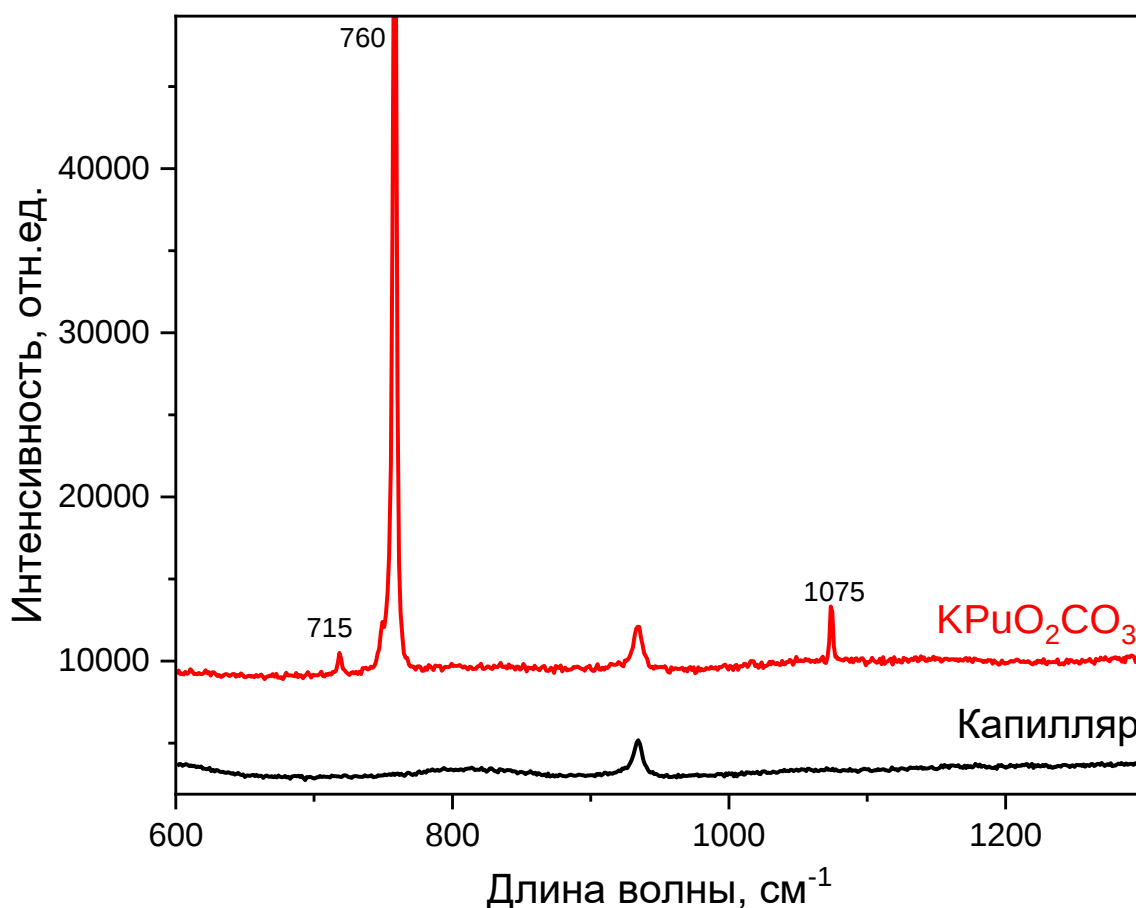


Рисунок 60 – Спектроскопия комбинационного рассеяния с образца KPuO_2CO_3 , помещённого в кварцевый капилляр и спектр от чистого капилляра

Было проведено уточнение структуры KPuO_2CO_3 методом Ритвельда с использованием аналогичной структуры KNpO_2CO_3 в качестве исходной модели. Соединение KPuO_2CO_3 кристаллизуется в пространственной группе $R\bar{6}_3/mmc$ с параметрами решётки $a = b = 5,0746(3)$ $c = 10,0472(11)$. Твёрдая фаза имеет слоистую структуру с анионными гексагональными слоями $[\text{PuO}_2\text{CO}_3]^-$ параллельными плоскости ab , катионы K^+ расположены между слоями (рисунок 61). Координационное число Pu равно 8, а координационное окружение лучше всего описывается как гексагональная бипирамида. Атом K координируется шестью атомами кислорода соединения PuO_2^+ и шестью атомами кислорода CO_3^{2-} анионов, принимающих икосаэдрическую координацию. В рамках данного исследования были уточнены не только пространственная группа и параметры решётки, а также представлена достоверная модель структуры соединения

KPuO_2CO_3 с уточнёнными межатомными расстояниями. Создан cif файл, в котором описана основная кристаллографическая информация.

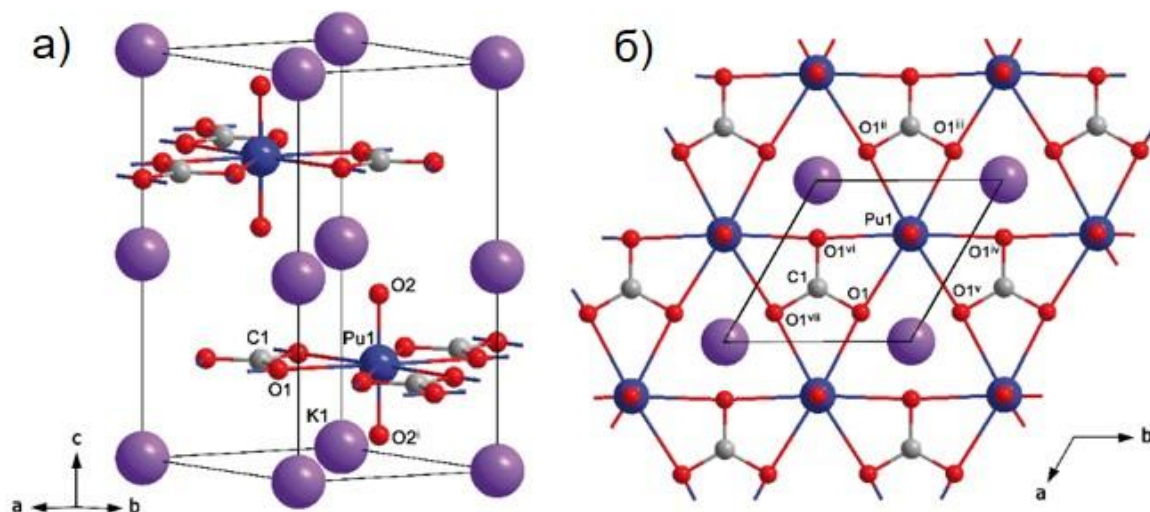


Рисунок 61 – Кристаллическая структура KPuO_2CO_3 : а) анионные слои в плоскости ab; б) элементарная ячейка, содержащая анионные слои карбоната плутония и катионы калия

Методом медленного химического осаждения из раствора PuO_2^{2+} с 0,01 М MgCl_2 наблюдалось образование двойного карбоната плутония с магнием. Начальная концентрация Pu(VI) в растворе хлорида составляла $1 \cdot 10^{-4}$ М и через 21 дней наблюдалось осаждение ~65% плутония из раствора (рисунок 62а). Результирующая твёрдая имеет морфологию пластин, что было доказано при помощи РЭМ (рисунок 62в). В своём составе соединение содержит только элементы Mg, Pu, C и O, причём соотношение $\text{Pu}:\text{Mg} = 2:1$, что указывает на образование фазы $\text{Mg}_{0,5}\text{PuO}_2\text{CO}_3$ (рисунок 62б). Таким образом ещё раз подтверждена возможность образования двойных карбонатов Pu(V) из растворов шестивалентного плутония. Установление структуры и свойств представленного соединения является объектом дальнейших исследований.

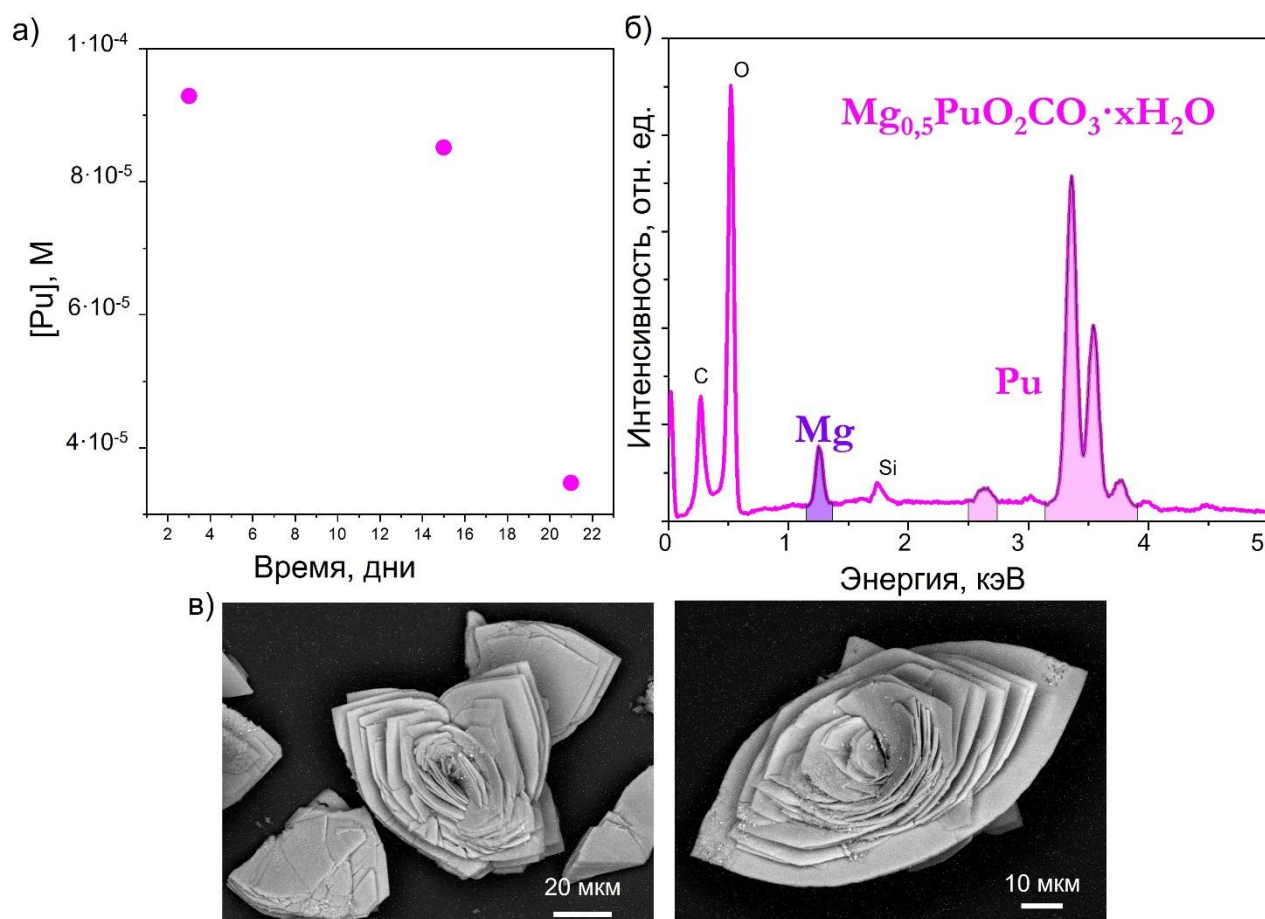


Рисунок 62 – Результаты осаждения Pu(VI) из раствора 0,01 М $MgCl_2$. а) кинетика осаждения; б) данные ЭДС; в) РЭМ-изображения

3.7 Синтез двойных карбонатов пятивалентного плутония из растворов Pu(V)

Как было показано выше, осаждение твёрдой фазы из раствора начинается при накоплении достаточного количества Pu(V), что и является движущей силой формирования $KPuO_2CO_3$. Поэтому было решено провести эксперименты по прямому синтезу карбонатов пятивалентного плутония из растворов Pu(V).

Проводились попытки синтезировать твёрдую фазу состава $NaPuO_2CO_3$ из Pu(V) с использованием Na_2CO_3 . Свежеприготовленный Pu(V) различных концентраций ($[Pu(V)] = 0,015 - 0,01$ М) осаждался при помощи Na_2CO_3 при pH = 5 – 8. В некоторых синтезах был использован $NaBrO_3$ в качестве окислителя для поддержания высокого значения окислительно-восстановительного потенциала и стабилизации Pu(V). Соотношение Pu к Na_2CO_3 в растворе варьировалось от 0,09 до 5, где наименьшее отношение $[Pu]/[Na_2CO_3]$ соответствует большему значению

pH. Концентрация окислителя NaBrO_3 варьировалась между $1,6 \cdot 10^{-3}$ М до $2,2 \cdot 10^{-2}$ М. Во всех экспериментах результирующей твёрдой фазой был наноразмерный PuO_2 , что было доказано при помощи рентгеновской дифракции (Рисунок 63а, красная линия).

Согласно литературным данным, а также результатам данной работы, для аналогичного карбоната Np(V) [90], подобные слоистые соединения имеют способность обмениваться катионами в растворе с образованием новой фазы. Твёрдая фаза KPuO_2CO_3 была помещена в 0,1 М раствор NaCl на три дня для осуществления реакции ионного обмена. Полученная твёрдая фаза, согласно данным рентгеновской дифракции (рисунок 63а, зелёная линия), представляет собой наночастицы PuO_2 . Узкие и выраженные пики указывают на присутствие остатков NaCl . Вероятно, в процессе произошёл ионный обмен, при котором калий в твёрдой фазе был заменён натрием. На основании аналогии с двойными карбонатами Np(V) с калием и натрием, можно предположить, что структура твёрдой фазы $\text{NaPuO}_2\text{CO}_3$ будет значительно отличаться от структуры KPuO_2CO_3 и иметь более низкую симметрию, что может привести к низкой термодинамической стабильности соединения $\text{NaPuO}_2\text{CO}_3$. Вследствие низкой устойчивости соединения двойного карбоната Pu(V) с натрием, твёрдая фаза растворилась, что привело к восстановлению плутония и образованию наноразмерного диоксида Pu(IV) .

Был проведён эксперимент по осаждению фазы KPuO_2CO_3 из раствора Pu(V) с применением осадителя K_2CO_3 . Из раствора с $[\text{Pu(V)}] = 6,7 \cdot 10^{-3}$ М и $[\text{K}_2\text{CO}_3] = 0,029$ М при $\text{pH} = 7$ наблюдалось образование бело-зелёного осадка. Полученная твёрдая фаза была охарактеризована методом рентгенофазового анализа (рисунок 63а, синяя линия). На рентгенограмме видны заметно уширенные пики, положение которых указывает на образование KPuO_2CO_3 . При проведении ПЭМВР для данного образца на микрофотографиях (рисунок 63б) зафиксировано образование конгломератов наночастиц PuO_2 . Подобные микрофотографии были получены и для свежесосаждённой твёрдой фазы из Pu(V) при $\text{pH} = 8,43$ с использованием NaClO для поддержания потенциала $E_h = 0,66$ В (рисунок 63б).

Вероятно, отсутствие на микрофотографиях крупных гексагональных пластин KPuO_2CO_3 объясняется разложением карбоната Pu(V) под воздействием электронного пучка.

В

Таблица 12 приведены параметры дополнительных синтезов, направленных на получение двойных карбонатов Pu(V) с катионами Na^+ , K^+ и Ca^{2+} , результирующей фазой в которых был PuO_2 .

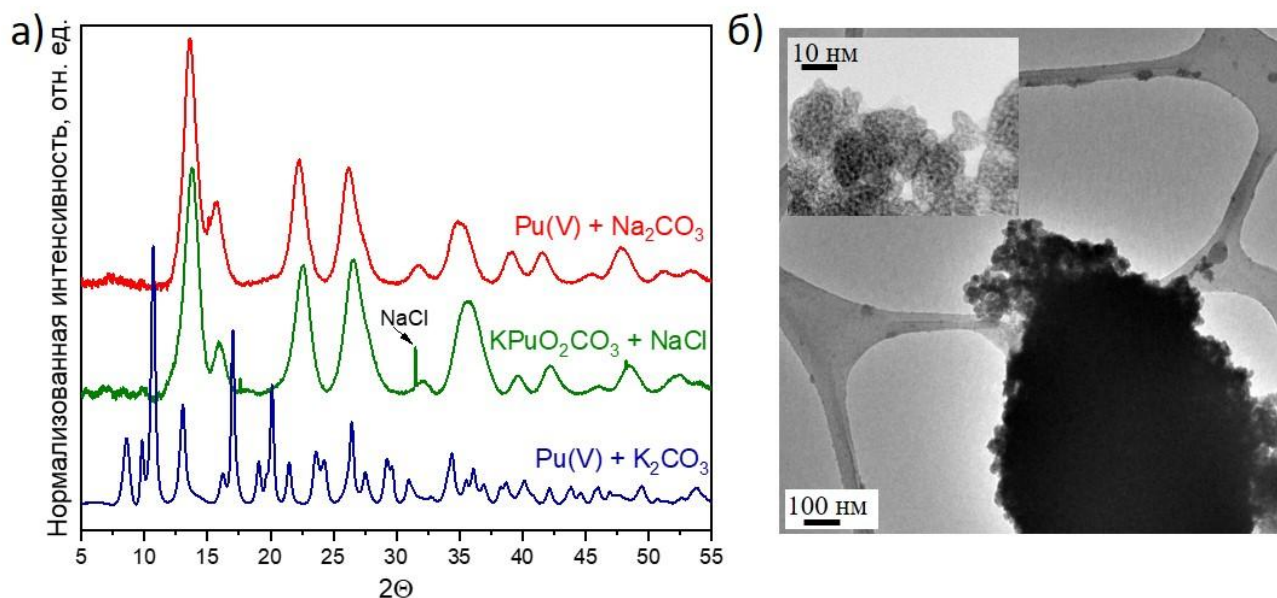


Рисунок 63 – Результаты исследования твёрдых фаз образовавшихся из Pu(V) : а) дифрактограммы образцов получившихся осаждением из Pu(V) в растворе K_2CO_3 (синяя линия, методом ионного обмена фазы KPuO_2CO_3 в растворе NaCl (зелёная линия) и осаждением Pu(V) в растворе Na_2CO_3 (красная линия); б) микрофотографии полученных образцов

Таблица 12 – Параметры синтезов соединений двойных карбонатов Pu(V) путём прямого осаждения из раствора, где результирующей фазой был PuO₂

№	[PuO ₂ ⁺], М	[Na ⁺], М	[K ⁺], М	[Ca ²⁺], М	[CO ₃ ²⁻], М	Окислитель, М	pH	Eh, В
1	2,2·10 ⁻²	2,3·10 ⁻²			2,3·10 ⁻²		6,4	0,503
2	2,1·10 ⁻²		2,2·10 ⁻²		2,2·10 ⁻²		7,1	
3	8,8·10 ⁻³	9,2·10 ⁻³		1,2·10 ⁻¹	1,2·10 ⁻¹		9,8	0,327
4	1,7·10 ⁻³	2,9·10 ⁻³			2,9·10 ⁻³		7,6	0,439
5	1,8·10 ⁻³	2,2·10 ⁻²			2,1·10 ⁻²	[NaBrO ₃]=1,6·10 ⁻³	7,9	0,407
6	1,2·10 ⁻²	2,0·10 ⁻²			1,1·10 ⁻²	[NaBrO ₃]=9,5·10 ⁻³	5,2	0,636
7	6,7·10 ⁻³		4,7·10 ⁻²		4,7·10 ⁻²		7,0	
8	5,6·10 ⁻³	1,8·10 ⁻²		7,0·10 ⁻²	7,0·10 ⁻²		6,1	
9	1,1·10 ⁻¹	5,9·10 ⁻³			5,9·10 ⁻³		7,0	
10	1,1·10 ⁻²		2,7·10 ⁻²		2,7·10 ⁻²		8,0	0,387
11	2,3·10 ⁻³		2,8·10 ⁻²		2,8·10 ⁻²			
12	1,2·10 ⁻²	2,7·10 ⁻²	1,9·10 ⁻²		1,9·10 ⁻²	[NaClO]=7,7·10 ⁻³	4,5	0,887
13	1,1·10 ⁻²	2,5·10 ⁻²	2,7·10 ⁻²		2,7·10 ⁻²		8,4	0,657
14	5,6·10 ⁻⁴	7,9·10 ⁻³		1,3·10 ⁻²	1,3·10 ⁻²		7,2	0,472
15	2,0·10 ⁻³		3,9·10 ⁻³		3,9·10 ⁻³		8,3	

3.8 Определение области термодинамической стабильности фазы KPuO₂CO₃

На современной диаграмме Пурбе в данный момент отсутствует область стабильности фазы KPuO₂CO₃ и в области околонейтальных pH наблюдается резкое восстановление в один шаг из Pu(VI) в Pu(IV) (рисунок 64а). На основании полученных и описанных выше данных, процесс восстановления должен проходить через стабильную в определённых условиях твёрдую фазу с формулой KPuO₂CO₃. Однако, на сегодняшний день отсутствуют любые термодинамические данные для представленной твёрдой фазы.

Химический аналог пятивалентного плутония, Np(V) может также формировать подобные карбонатные фазы, которые изучены более подробно.

Используя термодинамическую константу растворимости фазы KNpO_2CO_3 , полученную в данной работе ($\text{IP}(\text{KNpO}_2\text{CO}_3) = -16,53 \pm 0,10$) была рассчитана возможная область стабильности калиевого карбоната Pu(V) . Обновлённая диаграмма Пурбе представлена на рисунке 64б. Действительно, добавленная фаза имеет достаточно большую область стабильности на диаграмме Пурбе. При этом, экспериментальные значения E_h и pH для фазы KPuO_2CO_3 , образовавшейся из раствора Pu(VI) , приведенные выше, находятся в возможной области стабильности. Этот факт подтверждает гипотезу о формировании фазы KPuO_2CO_3 ввиду её высокой термодинамической стабильности.

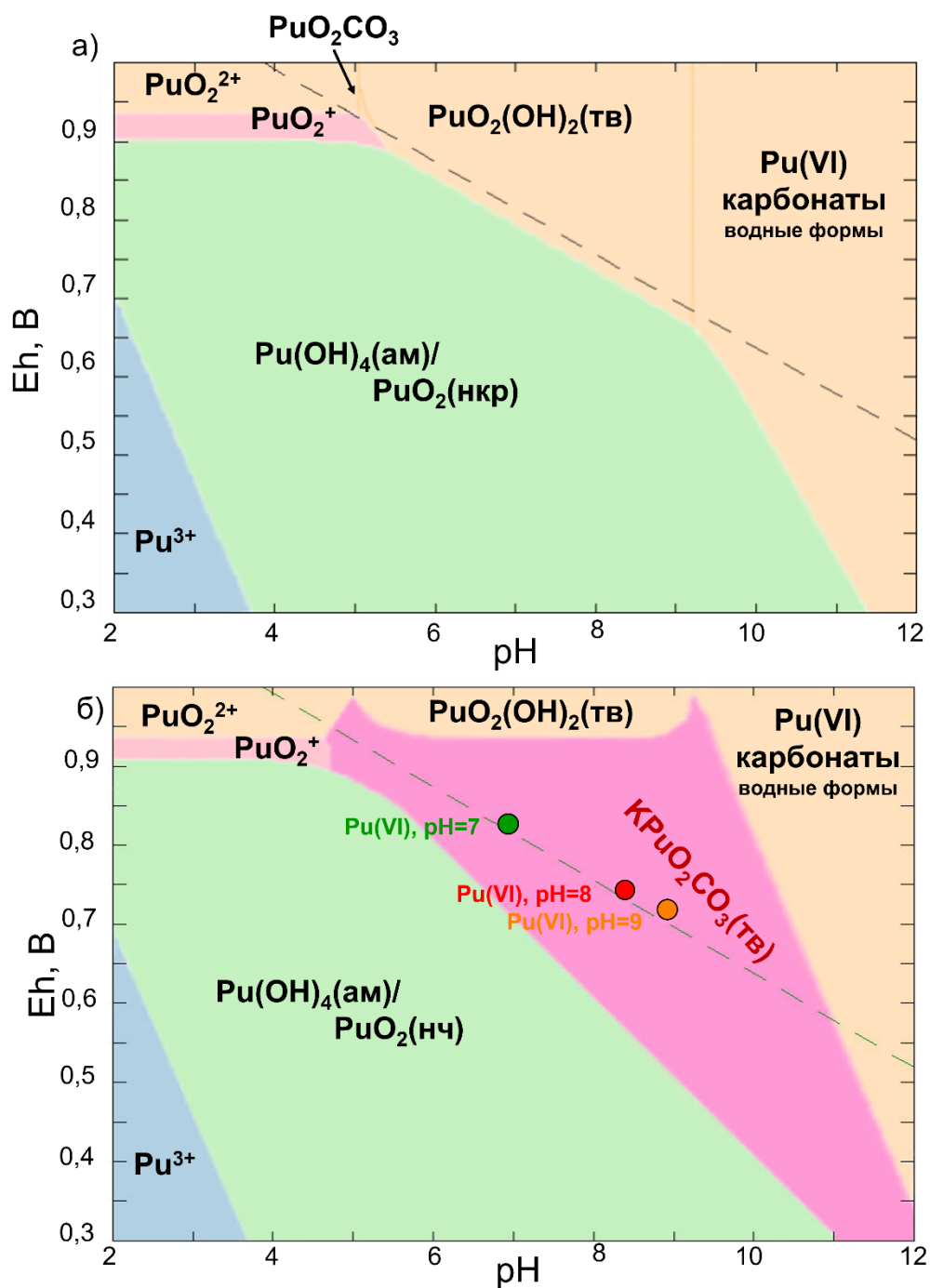


Рисунок 64 – Пурбе диаграммы, рассчитанные в программном пакете Hydra/Medusa а) современная диаграмма; б) модифицированная диаграмма с возможной областью стабильности твёрдой фазы KPuO_2CO_3

Заключение

Таким образом, **поставленная цель работы достигнута**. Получен ряд соединений двойных карбонатов Np(V) и Pu(V) с катионами щелочных и щёлочноземельных металлов, а именно: $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, KNpO_2CO_3 , $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KPuO_2CO_3 и $\text{Mg}_{0,5}\text{PuO}_2\text{CO}_3$. В ходе исследования были определены условия формирования, кристаллическая структура и растворимость двойных карбонатов Pu(V) и Np(V) с катионами щелочных и щёлочноземельных металлов:

1. Установлены условия формирования двойных карбонатов Np(V) с катионами K^+ и Na^+ . Предложен метод синтеза твёрдых фаз двойных карбонатов Np(V) с катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} посредством ионного обмена из $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Описан метод медленного химического осаждения из раствора Pu(VI) для получения KPuO_2CO_3 и $\text{Mg}_{0,5}\text{PuO}_2\text{CO}_3$.
2. На основании синхротронных дифракционных данных, информации о количестве кристаллической воды и локальном окружении актинида были получены структурные данные для представленных соединений. Установлено, что твёрдая фаза $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ представляет собой чередующиеся анионные ромбические слои $[\text{NpO}_2\text{CO}_3]_n^{n-}$ с межслоевыми катионами $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3]_n^{n+}$, а KNpO_2CO_3 и KPuO_2CO_3 чередующиеся гексагональные слои $[\text{NpO}_2\text{CO}_3]^-$ или $[\text{PuO}_2\text{CO}_3]^-$ с катионами K^+ между ними. Соединение $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ имеет ромбическую решётку, а $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ моноклинную решетку.
3. Получены произведения растворимости
 $\text{PP}(\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = -15,9 \pm 0,2$, $\text{PP}(\text{KNpO}_2\text{CO}_3) = -16,5 \pm 0,1$,
 $\text{PP}(\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = -15,4 \pm 0,2$. Описана область стабильности фазы KPuO_2CO_3 .

В работе не только представлена целая группа новых соединений, но и установлена взаимосвязь между их структурой и поведением растворимости. Полученные структурные и термодинамические данные существенно углубляют

наши знания о соединениях актинидов, что, в свою очередь, способствует прогнозируемому моделированию поведения радионуклидов в окружающей среде.

Выводы

1. Показано, что при осаждении Np(V) ($[\text{Np}] = 2 - 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) из растворов NaHCO_3 при pH 7 – 9 образуется двойной карбонат состава $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с ромбической структурой. В присутствии катионов K^+ в системе образуется также фаза KNpO_2CO_3 с гексагональной структурой.

2. Методом ионного обмена из фазы $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в растворах хлоридов двухвалентных катионов получены новые соединения $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с ромбической решеткой и $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с моноклинной решеткой. Установлено, что представленные соединения имеют ромбический мотив слоя, причем локальная структура нептуния сохраняется при нагревании до 500°C , где происходит восстановительное разложение карбоната с образованием NpO_2 .

3. Экспериментально определены произведения растворимости для соединений: $\text{Ca}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{ПР} = -15,4 \pm 0,2$, $\text{Mg}_{0,5}\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{ПР} = -15,9 \pm 0,2$, KNpO_2CO_3 $\text{ПР} = -16,5 \pm 0,1$.

4. Установлено, что в водных растворах Pu(VI) с концентрацией $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ при pH = 8 – 9 в присутствии CO_2 воздуха в течение 20-90 дней даже при значительном избытке ($[\text{Na}^+]/[\text{K}^+] \geq 300$) катионов Na^+ образуется фаза двойного карбоната пятивалентного плутония KPuO_2CO_3 гексагональной структуры.

5. Установлено, что в ряду двойных карбонатов Np(V) для катионов малого ионного радиуса (менее $1 \text{ \AA}$) Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} нептуний-содержащие слои имеют ромбический мотив слоя, в то время как для катионов большего радиуса (K^+ , NH_4^+) характерен гексагональный мотив слоя.

6. Двойные карбонаты Np(V) и Pu(V) с гексагональной структурой слоя обладают более высокой термодинамической стабильностью.

Список литературы

1. Doudou S. и др. Approaches to evaluate and underpin the technical feasibility of the Belgian disposal concept // Geological Society, London, Special Publications. 2017. Т. 443, № 1. С. 39–48.
2. Jobmann M. и др. Safety assessment methodology for a German high-level waste repository in clay formations // Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering. 2017. Т. 9, № 5. С. 856–876.
3. Laverov N. P. и др. The Russian Strategy of using Crystalline Rock as a Repository for Nuclear Waste // Elements. 2016. Т. 12, № 4. С. 253–256.
4. Wang J. и др. The Beishan underground research laboratory for geological disposal of high-level radioactive waste in China: Planning, site selection, site characterization and in situ tests // Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering. 2018. Т. 10, № 3. С. 411–435.
5. Tosoni E., Salo A., Zio E. Scenario Analysis for the Safety Assessment of Nuclear Waste Repositories: A Critical Review // Risk Analysis. 2018. Т. 38, № 4. С. 755–776.
6. Charushnikova I. A., Krot N. N., Polyakova I. N. Crystal Structure of Double Lithium Neptunium(V) Carbonate Dihydrate $\text{LiNpO}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Radiochemistry. 2004. Т. 46, № 4. С. 343–346.
7. Nevolin I. M. и др. Crystal Structure of Mixed Np(V) -Ammonium Carbonate // Symmetry (Basel). 2022. Т. 14, № 12. С. 2634.
8. Волков Ю. Ф. и др. Изучение карбонатных соединений пятивалентных актиноидов с катионами щелочных металлов. X. О составе и кристаллическом строении карбонатов // Радиохимия. 1981. Т. 2. С. 248–252.
9. Neck V., Runde W., Kim J. I. Solid-liquid equilibria of neptunium(V) in carbonate solutions of different ionic strengths: II. Stability of the solid phases // J Alloys Compd. 1995. Т. 225, № 1–2. С. 295–302.
10. Novak C. F. и др. Measurement and thermodynamic modeling of Np(V) solubility in aqueous K_2CO_3 solutions to high concentrations // J Solution Chem. 1997. Т. 26, № 7. С. 681–697.
11. Tananaev I. G. и др. Plutonium in higher oxidation states in alkaline media // J Alloys Compd. 2007. Т. 444–445. С. 668–672.
12. Nikonov M. V., Myasoedov B. F. Oxidation of Pu(VI) with ozone and stability of the oxidation products, Pu(VII) and Pu(VIII) , in concentrated alkali solutions // Radiochemistry. 2010. Т. 52, № 1. С. 17–21.
13. Huang W. и др. Oxidation States, Geometries, and Electronic Structures of Plutonium Tetroxide PuO_4 Isomers: Is Octavalent Pu Viable? // Inorg Chem. 2013. Т. 52, № 24. С. 14237–14245.

14. Zaitsevskii A. V. и др. On the existence of oxide molecules of plutonium in highest oxidation states // *Doklady Chemistry*. 2013. Т. 448, № 1. С. 1–3.
15. Kiselev Yu. M. и др. On existence and properties of plutonium(VIII) derivatives // *Radiochim Acta*. 2014. Т. 102, № 3. С. 227–237.
16. Windorff C. J. и др. Identification of the Formal +2 Oxidation State of Plutonium: Synthesis and Characterization of $\{\text{Pu}^{\text{II}}[\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2]_3\}$ – // *J Am Chem Soc*. 2017. Т. 139, № 11. С. 3970–3973.
17. Seaborg G. T. Origin of the Actinide Concept. 1994.
18. Arko A. J., Joyce J. J., Havela L. 5f-Electron Phenomena in the Metallic State // *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2006. С. 2307–2379.
19. Schreckenbach G., Hay P. J., Martin R. L. Density functional calculations on actinide compounds: Survey of recent progress and application to $[\text{UO}_2\text{X}_4]^{2-}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$) and AnF_6 ($\text{An}=\text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$) // *J Comput Chem*. 1999. Т. 20, № 1. С. 70–90.
20. Wills J. M., Eriksson O. Actinide ground-state properties, theoretical predictions // *Los Alamos Sci*. 2000. Т. 26.
21. CHOPPIN G. R. Solution Chemistry of the Actinides // *act*. 1983. Т. 32, № 1–3. С. 43–54.
22. Clark D. L. и др. Chapter 7 Plutonium // *Chemistry of Actinides and Transactinides*. 2006.
23. Ellinger F. H., Zachariasen W. H. The crystal structure of KPuO_2CO_3 , $\text{NH}_4\text{PuO}_2\text{CO}_3$ and $\text{RbAmO}_2\text{CO}_3$ // *J Phys Chem*. 1954. Т. 58, № 5. С. 405–408.
24. Allen P. G. и др. Investigation of Aquo and Chloro Complexes of UO_2^{2+} , NpO_2^{2+} , Np^{4+} , and Pu^{3+} by X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy // *Inorg Chem*. 1997. Т. 36, № 21. С. 4676–4683.
25. Conradson S. D. и др. Higher Order Speciation Effects on Plutonium L 3 X-ray Absorption Near Edge Spectra // *Inorg Chem*. 2004. Т. 43, № 1. С. 116–131.
26. Antonio R. и др. Neptunium redox speciation // *Radiochim Acta*. 2001. Т. 89, № 1. С. 17–26.
27. Ankudinov A. L. и др. Relativistic XANES calculations of Pu hydrates // *Phys Rev B*. 1998. Т. 57, № 13. С. 7518–7525.
28. Krot N. N. New data in chemistry of neptunium (7) and plutonium (7) // *Radiokhimiya*. 1975. Т. 17, № 5.
29. Tananaev I. G., Rozov S. P., Mironov V. S. On the existence forms of heptavalent plutonium in aqueous alkaline solutions // *Radiokhimiya*. 1992. Т. 34, № 3. С. 88–92.

30. Spitsyn V. I. и др. Heptavalent state of neptunium and plutonium // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1969. Т. 31, № 9. С. 2733–2745.
31. Grigor'ev M. S., Gulyaev B. F., Krot N. N. Crystal and molecular structure of bis (2, 2-bipyridinium) hexanitratoneptunate dihydrate // *Radiokhimiya*. 1986. Т. 28. С. 685–690.
32. Bolvin H. и др. On the Structure of Np(VI) and Np(VII) Species in Alkaline Solution Studied by EXAFS and Quantum Chemical Methods // *J Phys Chem A*. 2001. Т. 105, № 51. С. 11441–11445.
33. Williams C. W. и др. The Coordination Geometry of Np(VII) in Alkaline Solution // *J Am Chem Soc*. 2001. Т. 123, № 18. С. 4346–4347.
34. Connick R. E. Mechanism of the Disproportionation of Plutonium (V) // *J Am Chem Soc*. 1949. Т. 71, № 5. С. 1528–1533.
35. Silver G. L. Disproportionation coefficients of plutonium // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1971. Т. 33, № 2. С. 577–583.
36. Silver G. L. Letter to the Editors: Stability of Pentavalent Plutonium // *radiat*. 1997. Т. 77, № 3. С. 189–190.
37. Silver G. L. Acidity changes and balanced equations for plutonium disproportionation reactions // *Applied Radiation and Isotopes*. 2002. Т. 57, № 1. С. 1–5.
38. Silver G. L. Work and disproportionation for aqueous plutonium // *Applied Radiation and Isotopes*. 2003. Т. 59, № 4. С. 217–220.
39. Silver G. L. Plutonium disproportionation: Pitzer parameters or precipitates? // *J Radioanal Nucl Chem*. 2004. Т. 260, № 1. С. 205–207.
40. Gel'man A. D., Zaitseva V. P. BEHAVIOR OF PENTAVALENT PLUTONIUM NITRATE SOLUTIONS // *Radiokhimiya*. 1965. Т. 7.
41. Gevantman L. H., Kraus K. A. Chemistry of Plutonium (V) Stability, Spectrophotometry. 1947.
42. Markin T. L., McKay H. A. C. The preparation of a solution of plutonium (V) in 0.2 M HNO₃ // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1958. Т. 7, № 3. С. 298–299.
43. Newton T. W., Hobart D. E., Palmer P. D. The preparation and stability of pure oxidation states of neptunium, plutonium, and americium // *NNWSI Milestone report* C. 1986. Т. 379.
44. Rabideau S. W. The Kinetics of the Disproportionation of Plutonium(V) 1 // *J Am Chem Soc*. 1957. Т. 79, № 24. С. 6350–6353.
45. Милюкова М. С. и др. Аналитическая химия плутония. Москва: Издательство «Наука», 1965.

46. Stoll W., Ost C., Schneider V. Method for the treatment of plutonium nitrate and/or uranyl nitrate: пат. 3101505/A USA. Germany, 1982.
47. Rabideau S. W., Kline R. J. Kinetics of Oxidation-Reduction Reactions of Plutonium. The Reaction between Plutonium(VI) and Plutonium(III) in Perchlorate Solution // J Phys Chem. 1958. Т. 62, № 5. С. 617–620.
48. Haschke J. M., Oversby V. M. Plutonium chemistry: a synthesis of experimental data and a quantitative model for plutonium oxide solubility // Journal of Nuclear Materials. 2002. Т. 305, № 2–3. С. 187–201.
49. Newton T. W., Hobart D. E. Comment on ‘Plutonium chemistry: a synthesis of experimental data and a quantitative model for plutonium oxide solubility’ by J.M. Haschke and V.M. Oversby // Journal of Nuclear Materials. 2004. Т. 334, № 2–3. С. 222–224.
50. Haschke J. M. Author’s reply to “Comment on ‘Plutonium chemistry: a synthesis of experimental data and a quantitative model for plutonium oxide solubility’ by J.M. Haschke and V.M. Oversby” // Journal of Nuclear Materials. 2004. Т. 334, № 2–3. С. 225–228.
51. Shilov V. P., Gogolev A. V., Fedoseev A. M. Mechanism of Pu(VI) and Pu(V) autoreduction in aqueous solutions // Radiochemistry. 2011. Т. 53, № 5. С. 466–473.
52. Тананаев И. Г. О формах существования пятивалентных нептуния и америция в водных щелочных средах // Радиохимия. 1990. Т. 32, № 5. С. 53–57.
53. Pashalidis I. и др. The Hydrolysis of Pu(VI) and Time-Dependent Polynucleation Reactions // ract. 1993. Т. 61, № 1. С. 29–34.
54. Pashalidis I. и др. Spectroscopic Study of the Hydrolysis of PuO₂²⁺ in Aqueous Solution // ract. 1995. Т. 68, № 2. С. 99–104.
55. Reilly S. D., Neu M. P. Pu(VI) Hydrolysis: Further Evidence for a Dimeric Plutonyl Hydroxide and Contrasts with U(VI) Chemistry // Inorg Chem. 2006. Т. 45, № 4. С. 1839–1846.
56. Cho H.-R. и др. Effect of reduction on the stability of Pu(VI) hydrolysis species // ract. 2010. Т. 98, № 9–11. С. 555–561.
57. Cho H.-R. и др. Spectroscopic study on the mononuclear hydrolysis species of Pu(VI) under oxidation conditions // Radiochim Acta. 2010. Т. 98, № 12. С. 765–770.
58. Rao L. и др. Hydrolysis of Plutonium(VI) at Variable Temperatures (283–343 K) // Chemistry – A European Journal. 2011. Т. 17, № 39. С. 10985–10993.
59. Keller C. The Chemistry of the Transuranium Elements. 1971.

60. Hindman J. C., Sullivan J. C., Cohen D. Kinetics of Reactions between Neptunium Ions. The Neptunium(IV)-Neptunium(VI) Reaction in Perchlorate Solution // J Am Chem Soc. 1954. T. 76, № 12. С. 3278–3280.
61. Chemical thermodynamics of neptunium and plutonium / под ред. Lemire R. J. Elsevier, 2001.
62. Itagaki H. и др. Effect of Ionic Strength on the Solubility of Neptunium(V) Hydroxide // ract. 1992. T. 58–59, № 1. С. 61–66.
63. LIERSE CH., TREIBER W., KIM J. I. Hydrolysis Reactions of Neptunium (V) // ract. 1985. T. 38, № 1. С. 27–28.
64. Neck V., Kim J. I., Kanellakopulos B. Solubility and Hydrolysis Behaviour of Neptunium(V) // ract. 1992. T. 56, № 1. С. 25–30.
65. BIDOGLIO G., TANET G., CHATT A. Studies on Neptunium (V) Carbonate Complexes under Geologic Repository Conditions // ract. 1985. T. 38, № 1. С. 21–26.
66. Kraus K. A., Nelson F. The Hydrolytic Behavior of Uranium and the Transuranic Elements Part II: The + 3 and + 4 oxidation states . 1948.
67. Maya L. Hydrolysis and carbonate complexation of dioxoneptunium(V) in 1.0 M sodium perchlorate at 25.degree.C // Inorg Chem. 1983. T. 22, № 14. С. 2093–2095.
68. Москвин А. И. Гидролитическое поведение нептуния (IV, V, VI) // Радиохимия. 1971. Т. 13. С. 681.
69. Schmidt K. H., Gordon S., Thompson R. C. A pulse radiolysis study of the reduction of neptunium (V) by the hydrated electron // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1980. Т. 42, № 4. С. 611–615.
70. Севостьянова Е. П., Халтурин Г. В. О гидролитическом поведении нептуния (V) // Радиохимия. 1976. Т. 18, № 6. С. 870–876.
71. ASANUMA N. и др. New Approach to the Nuclear Fuel Reprocessing in Non-acidic Aqueous Solutions // J Nucl Sci Technol. 2001. Т. 38, № 10. С. 866–871.
72. Jo Y., Cho H.-R., Yun J.-I. Visible-NIR absorption spectroscopy study of the formation of ternary plutonyl(Pu(VI)) carbonate complexes // Dalton Transactions. 2020. Т. 49, № 33. С. 11605–11612.
73. Choppin G. R., Wong P. J. The Chemistry of Actinide Behavior in Marine Systems // Aquat Geochem. 1998. Т. 4, № 1. С. 77–101.
74. Clark D. L., Hobart D. E., Neu M. P. Actinide Carbonte Complexes and Their Importance in Actinide Environmental Chemistry // Chem Rev. 1995. Т. 95, № 1. С. 25–48.

75. Fuger J. Thermodynamic Properties of Actinide Aqueous Species Relevant to Geochemical Problems // *ract.* 1992. Т. 58–59, № 1. С. 81–92.
76. Grenthe I., Robouch P., Vitorge P. Chemical equilibria in actinide carbonate systems // *Journal of the Less Common Metals.* 1986. Т. 122. С. 225–231.
77. Cantrell K. J. Actinide(III) carbonate complexation // *Polyhedron.* 1988. Т. 7, № 7. С. 573–574.
78. Silva R. J. Chemical thermodynamics of americium. Elsevier, 1995.
79. Nitsche H., Silva R. J. Investigation of the Carbonate Complexation of Pu(IV) in Aqueous Solution // *ract.* 1996. Т. 72, № 2. С. 65–72.
80. Rai D. и др. A thermodynamic model for the solubility of $\text{PuO}_2(\text{am})$ in the aqueous $\text{K}^+ - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ system // *Radiochim Acta.* 1999. Т. 86, № 3–4. С. 89–100.
81. Capdevila H. и др. Spectrophotometric Study of the Dissociation of the Pu(IV) Carbonate Limiting Complex // *Radiochim Acta.* 1996. Т. 74, № s1. С. 93–98.
82. Clark D. L. и др. Identification of the Limiting Species in the Plutonium(IV) Carbonate System. Solid State and Solution Molecular Structure of the $[\text{Pu}(\text{CO}_3)_5]^{6-}$ Ion // *Inorg Chem.* 1998. Т. 37, № 12. С. 2893–2899.
83. Гельман А. Д., Зайцев М. Карбонатные и карбонатно-оксалатные комплексные соединения плутония (VI). 1. Плутонилкарбонаты калия // *Журнал неорганической химии.* 1958. Т. 3, № 6. С. 1304–1311.
84. Ueno K., Hoshi M. The precipitation of some actinide element complex ions by using hexammine cobalt(III) cation—I // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry.* 1970. Т. 32, № 12. С. 3817–IN2.
85. Bennett D. A. и др. Hydrolysis and Carbonate Complexation of Dioxoplutonium(V) // *ract.* 1992. Т. 56, № 1. С. 15–20.
86. Capdevila H., Vitorge P., Giffaut E. Stability of pentavalent plutonium // *Radiochim Acta.* 1992. Т. 58, № 1. С. 45–52.
87. Wester D. W., Sullivan J. C. Absorption spectra of Pu(VI), -(V) and -(IV) produced electrochemically in carbonate-bicarbonate media // *Radiochemical Radioanalytical Letters.* 1983. Т. 57, № 1. С. 35–42.
88. Runde W. и др. Spectroscopic Investigation of Actinide Speciation in Concentrated Chloride Solution // *MRS Proceedings.* 1996. Т. 465. С. 693.
89. Sullivan J. C., Choppin G. R., Rao L. F. Calorimetric Studies of $\text{NpO}_2 + 2$ Hydrolysis // *ract.* 1991. Т. 54, № 1. С. 17–20.
90. Волков Ю. Ф. и др. Изучение карбонатных соединений пятивалентных актиноидов с катионами щелочных металлов. XI. Ионообменные свойства карбонатов Np(V) , Pu(V) и Am(V) // *Радиохимия.* 1981. Т. 2. С. 254–258.

91. Волков Ю. Ф. и др. Изучение карбонатных соединений пятивалентных актиноидов с катионами щелочных металлов. VII. О синтезе и кристаллическом строении гидратных соединений состава $\text{Na}_6\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ // Радиохимия. 1979. Т. 5. С. 673–681.
92. Волков Ю. Ф. и др. Изучение карбонатных соединений пятивалентных актиноидов с катионами щелочных металлов. IX. Определение кристаллической структуры соединений $\text{M}_3\text{AnO}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ // Радиохимия. 1981. Т. 2. С. 243–247.
93. Волков Ю. Ф. и др. Изучение карбонатных соединений пятивалентных актиноидов с катионами щелочных металлов. VIII. Получение и рентгенографическое исследование некоторых соединений нептуния (V) с натрием и рубидием // Радиохимия. 1981. Т. 2. С. 237–242.
94. Волков Ю. Ф. и др. Изучение карбонатных соединений пятивалентных актиноидов с катионами щелочных металлов. VI. Рентгеноструктурное исследование соединений $\text{LiNpO}_2\text{CO}_3$ и $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$ // Радиохимия. 1979. Т. 5. С. 668–672.
95. Волков Ю. Ф. и др. Изучение карбонатных соединения пятивалентных актиноидов с катионами щелочных металлов. IV. Рентгенографическое исследование дикарбонатов нептуния (V), плутония (V) и америция (V) с калием // Радиохимия. 1974. Т. 16, № 6. С. 868–873.
96. Симакин Г. А. и др. Изучение карбонатных соединений пятивалентных актиноидов с катионами щелочных металлов. II. Получение карбонатных соединений Np(V) , Pu(V) и Am(V) из раствора K_2CO_3 при электрохимическом восстановлении шестивалентных ионов // Радиохимия. 1974. Т. 16, № 6. С. 859–863.
97. Волков Ю. Ф. и др. Изучение карбонатных соединений пятивалентных актиноидов с катионами щелочных металлов. III. Рентгенографическое исследование монокарбонатов нептуния (V), плутония (V) и америция (V) с калием // Радиохимия. 1974. Т. 16, № 6. С. 863–867.
98. Волков Ю. Ф., Висящева Г. И., Капшуков И. И. Волков, Ю.Ф. Изучение карбонатных соединений пятивалентных актиноидов с катионами щелочных металлов. V. Получение и идентификация гидратных форм монокарбонатнептунаилата натрия // Радиохимия. 1977. Т. 3. С. 319–323.
99. Висящева Г. И. и др. Изучение карбонатных соединений пятивалентных актиноидов с катионами щелочных металлов. I. Изучение состава и некоторых свойств твердых карбонатов пятивалентного нептуния с калием, полученных из растворов K_2CO_3 // Радиохимия. 1981. Т. 16, № 6. С. 853–859.

100. Pashalidis I. и др. Solid-Liquid Phase Equilibria of Pu(VI) and U(VI) in Aqueous Carbonate Systems. Determination of Stability Constants // *ract.* 1997. Т. 76, № 1–2. С. 55–62.
101. ULLMAN W. J., SCHREINER F. Calorimetric Determination of the Enthalpies of the Carbonate Complexes of U(VI), Np(VI). and Pu(VI) in Aqueous Solution at 25° C // *ract.* 1988. Т. 43, № 1. С. 37–44.
102. Robouch P., Vitorge P. Solubility of PuO₂(CO₃) // *Inorganica Chim Acta.* 1987. Т. 140. С. 239–242.
103. SULLIVAN J. C. и др. Thermodynamics of Plutonium (V I) Interaction with Bicarbonate // *ract.* 1982. Т. 31, № 1–2. С. 45–50.
104. Reilly S. D. Solubility and speciation of plutonium(VI) carbonates and hydroxides // *AIP Conference Proceedings.* AIP, 2000. С. 269–271.
105. Neu M. P. Structures of plutonium coordination compounds: A review of past work, recent single crystal x-ray diffraction results, and what we're learning about plutonium coordination chemistry // *AIP Conference Proceedings.* AIP, 2000. С. 381–383.
106. Conradson S. D. и др. Higher Order Speciation Effects on Plutonium L 3 X-ray Absorption Near Edge Spectra // *Inorg Chem.* 2004. Т. 43, № 1. С. 116–131.
107. Robert GUILLAUMONT и др. UPDATE ON THE CHEMICAL THERMODYNAMICS OF URANIUM, NEPTUNIUM, PLUTONIUM, AMERICIUM AND TECHNETIUM // *CHEMICAL THERMODYNAMICS /* под ред. Federico J. MOMPEAN и др. 2003.
108. Allen P. G. и др. Multinuclear NMR, Raman, EXAFS, and X-ray diffraction studies of uranyl carbonate complexes in near-neutral aqueous solution. X-ray structure of [C(NH₂)₃]₆[(UO₂)₃(CO₃)₆].cntdot.6.5H₂O // *Inorg Chem.* 1995. Т. 34, № 19. С. 4797–4807.
109. Ingmar GRENTHE и др. *CHEMICAL THERMODYNAMICS OF URANIUM // Chemical thermodynamics /* под ред. Hans WANNER, Isabelle FOREST. 2004.
110. Nitsche H. и др. Long Term Plutonium Solubility and Speciation Studies in a Synthetic Brine // *ract.* 1994. Т. 66–67, № Supplement. С. 3–8.
111. Kvashnina K. O. и др. A Novel Metastable Pentavalent Plutonium Solid Phase on the Pathway from Aqueous Plutonium(VI) to PuO₂ Nanoparticles // *Angewandte Chemie International Edition.* 2019. Т. 58, № 49. С. 17558–17562.
112. Nigon J. P. и др. Alkali Carbonates of Np(V), Pu(V) and Am(V) // *J Phys Chem.* 1954. Т. 58, № 5. С. 403–404.
113. Горбенко-Германов Д. С., Зенкова Р. А. Нептуноилкарбонаты калия и цезия // *Журнал неорганической химии.* 1966. Т. II, № 3. С. 520–527.

114. Keenan T. K., Kruse F. H. Potassium Double Carbonates of Pentavalent Neptunium, Plutonium, and Americium // *Inorg Chem.* 1964. T. 3, № 9. C. 1231–1232.
115. Grigor'ev M. S., Budantseva N. A., Fedoseev A. M. Study of the monocarbonate complex of pentavalent neptunium $(\text{NH}_4)[\text{NpO}_2(\text{CO}_3)]$ // *Russian Journal of Coordination Chemistry.* 2010. T. 36, № 2. C. 157–160.
116. Vitova T. и др. Competitive Reaction of Neptunium(V) and Uranium(VI) in Potassium–Sodium Carbonate-Rich Aqueous Media: Speciation Study with a Focus on High-Resolution X-ray Spectroscopy // *Inorg Chem.* 2020. T. 59, № 1. C. 8–22.
117. NEA. Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium. Paris: OECD Publishing, 2001.
118. Balboni E. и др. Plutonium Co-precipitation with Calcite // *ACS Earth Space Chem.* 2021. T. 5, № 12. C. 3362–3374.
119. Kielland J. Individual Activity Coefficients of Ions in Aqueous Solutions // *J Am Chem Soc.* 1937. T. 59, № 9. C. 1675–1678.
120. Parkhurst D. L. Ion-Association Models and Mean Activity Coefficients of Various Salts. 1990. C. 30–43.
121. Helgeson H. C. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures // *Am J Sci.* 1969. T. 267, № 7. C. 729–804.
122. Wolery T. J. и др. Current Status of the EQ3/6 Software Package for Geochemical Modeling. 1990. C. 104–116.
123. Kielland J. Individual Activity Coefficients of Ions in Aqueous Solutions // *J Am Chem Soc.* 1937. T. 59, № 9. C. 1675–1678.
124. DAVIES C. W. The extent of dissociation of salts in water. Part VIII. An equation for the mean ionic activity coefficient of an electrolyte in water, and a revision of the dissociation constants of some sulphates. // *Journal of the Chemical Society (Resumed).* 1965. C. 2093–2098.
125. Davies C. W. Ion association. 1962.
126. Grenthe I., Plyasunov A. V, Spahiu K. Chapter IX Estimations of Medium Effects on Thermodynamic Data. 1997.
127. Rand M. и др. Chemical thermodynamics of thorium. 2007. T. 11.
128. Environmental Protection Agency. Section 7. DILUTION WATER // *Methods for Measuring the Acute Toxicity of Effluents and Receiving Waters to Freshwater and Marine Organisms.* United States.

129. Nitsche H., Lee S. C., Gatti R. C. Determination of plutonium oxidation states at trace levels pertinent to nuclear waste disposal // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles. 1988. T. 124, № 1. C. 171–185.
130. Svetogorov R. D., Dorovatovskii P. V., Lazarenko V. A. Belok/XSA Diffraction Beamline for Studying Crystalline Samples at Kurchatov Synchrotron Radiation Source // Crystal Research and Technology. 2020. T. 55, № 5.
131. Chernyshov A. A., Veligzhanin A. A., Zubavichus Y. V. Structural Materials Science end-station at the Kurchatov Synchrotron Radiation Source: Recent instrumentation upgrades and experimental results // Nucl Instrum Methods Phys Res A. 2009. T. 603, № 1–2. C. 95–98.
132. Newville M. EXAFS analysis using *FEFF* and *FEFFIT* // J Synchrotron Radiat. 2001. T. 8, № 2. C. 96–100.
133. Caglioti G., Paoletti A., Ricci F. P. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction // Nuclear Instruments. 1958. T. 3, № 4. C. 223–228.
134. Parkhurst D., Appelo T. User's guide to PHREEQC (Version 2)—a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations // U.S. Dept. Int., U.S. Geol. Surv., Techniques of Water-Resources Investigation, Report. 2000. C. 99–4259.
135. Linge I. I. и др. Numerical Safety Assessment and Optimization of Decisions on Radioactive Waste Disposal and Nuclear Decommissioning: Trends, Needs, Opportunities // Radioactive Waste. 2020. T. 11, № 2. C. 85–98.
136. Grenthe I. и др. Second update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium Chemical thermodynamics volume 14. Nuclear Energy Agency of the OECD (NEA), 2020. 1572 с.
137. Petrov V. G. и др. Solubility and hydrolysis of Np(V) in dilute to concentrated alkaline NaCl solutions: formation of Na–Np(V)–OH solid phases at 22 °C // Radiochim Acta. 2017. T. 105, № 1. C. 1–20.
138. Lemire R. J. и др. NEA, Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium // Chemical Thermodynamics. Paris: OECD Publishing, 2001. 845 с.
139. Fellhauer D. и др. Np(V) solubility, speciation and solid phase formation in alkaline CaCl₂ solutions. Part I: Experimental results // Radiochim Acta. 2016. T. 104, № 6. C. 355–379.
140. Ковба Л. М. Кристаллическая структура диураната натрия // Радиохимия. 1972. Т. 14, № 5. С. 727–730.
141. Manceau A., Marcus M. A., Grangeon S. Determination of Mn valence states in mixed-valent manganates by XANES spectroscopy // American Mineralogist. 2012. T. 97, № 5–6. C. 816–827.

142. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallographica Section A*. 1976. Т. 32, № 5. С. 751–767.
143. Yang S., Zhao Y., Tian G. Np(V) complexation with carbonate in aqueous solutions studied by spectrophotometric titration at various temperatures // *Dalton Transactions*. 2016. Т. 45, № 6. С. 2681–2685.
144. Kuzenkova A. S. и др. Formation of Neptunium(V) Carbonates: Examining the Forceful Influence of Alkali and Alkaline Earth Cations // *Inorg Chem*. 2023. Т. 62, № 51. С. 21025–21035.
145. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. Издательство «Химия». 1967.
146. Rich C. I. *Mineralogy of Soil Potassium*. 1968. Т. 5.
147. Madic C., Hobart D. E., Begun G. M. Raman spectrometric studies of actinide(V) and -(VI) complexes in aqueous sodium carbonate solution and of solid sodium actinide(V) carbonate compounds // *Inorg Chem*. 1983. Т. 22, № 10. С. 1494–1503.