

МЕХАНИЗМЫ ОКИСЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПЛУТОНИЯ(III–VI) В РАСТВОРАХ С pH ВЫШЕ 1

© 2023 г. В. П. Шилов

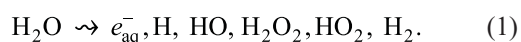
*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, стр. 4
e-mail: ShilovV@ipc.rssi.ru*

Поступила в редакцию 26.09.2022, после доработки 13.04.2023, принята к публикации 17.04.2023

Проанализированы опубликованные данные об устойчивости $^{239}\text{Pu(VI, V, IV)}$ в аэрированных растворах с $\text{pH} > 1$ вплоть до $\text{pH} 14$ при длительном хранении. Под действием продуктов α -радиолиза воды, в основном H_2O_2 , плутоний переходит на 80–85% в гидроксид Pu(IV) . H_2O_2 частично окисляет Pu(IV) , что приводит к стационарной концентрации Pu(V) , а в растворе 0.1 моль/л NO_3^- – к стационарной концентрации Pu(VI) . В дезаэрированных растворах 0.1 моль/л NaCl , содержащих 0.1–0.4 ммоль/л $^{242}\text{Pu(VI)}$, убыль Pu(VI) при $\text{pH} 3.48$ составляет 8%/сут вместо ожидаемого 0.1%/сут. Это связано с наличием примесей в растворе. Вероятно, примеси возникают в процессе очистки воды от солей. В растворах с $\text{pH} 7.30$ и 9.56 Pu(VI) устойчив, что противоречит другим публикациям. В растворах 1 ммоль/л ЭДТА (H_4Y) с $\text{pH} 5.99$ – 9.55 Pu(VI) в комплексе с Y^{4-} переходит в Pu(V) за 6 сут. Возникающие фрагменты ЭДТА переводят Pu(V) в Pu(IV) полностью в растворе с $\text{pH} 5.99$ за 34 сут, с $\text{pH} 8.31$ – за 110 сут, с $\text{pH} 8.89$ – на 30 % за 110 сут, в растворе с $\text{pH} 9.55$ Pu(IV) не образуется. Pu(III) в растворе ЭДТА после индукционного периода в 110 сут окисляется до Pu(IV) ионами H^+ и водой полностью. Механизм окисления включает термическое возбуждение $\text{Pu}^{\text{III}}\text{Y}^{\cdot-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, образование из возбужденного и невозбужденного иона $\text{Pu}^{\text{III}}\text{Y}^{\cdot-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ димера, распад димера на H_2 , Y^{4-} и гидратированный PuO_2 . **Ключевые слова:** плутоний(III, IV, V, VI), альфа-радиолиз, перхлорат-, хлорид-, нитрат-, ЭДТА- растворы, аэрированные и дезаэрированные растворы, окисление–восстановление.

DOI: 10.31857/S0033831123030073, EDN: ENWIKD

Плутоний (преимущественно ^{239}Pu) содержится в радиоактивных отходах, образующихся при переработке отработавшего ядерного топлива, в частности из тепловыделяющих элементов АЭС. Жидкие отходы (водные системы) хранятся в приповерхностных емкостях либо в глубоких геологических формациях. Как правило, это слабокислые растворы, в некоторых случаях растворы с pH , близким к нейтральному, или щелочные. В таких растворах плутоний может существовать в нескольких степенях окисления. Под действием альфа-частиц, излучаемых ^{239}Pu , происходит радиолиз воды [1]



Продукты радиолиза взаимодействуют с ионами плутония, изменяют их степени окисления. Эти процессы необходимо учитывать при долговременном хранении отходов. Кроме того, при авариях на

предприятиях атомной промышленности или АЭС происходит попадание плутония в окружающую среду, которая имеет pH , близкий к нейтральному.

В предлагаемой работе проанализированы некоторые опубликованные данные по поведению плутония при долговременном хранении в растворах разного состава, имеющих pH выше 1, в которых Pu(IV) существует в виде гидроксида.

Аэрированные растворы

Плутоний(VI, V, IV) в перхлоратных и хлоридных растворах

Поведение плутония (VI–IV) в растворах с pH выше 1 исследовано в нескольких работах. Например, устойчивость Pu(VI) , (V) и коллоидного Pu(IV) в течение 600 сут изучена в аэрированных системах

Таблица 1. Условия экспериментов и результаты [2]

I , моль/л	pH начальный	pH конечный	[Pu], ммоль/л	Время, сут	N начальная	N конечная	$k \times 10^2$, сут $^{-1}$
0.75	1.5	1.3	9.7	396	6.00	4.27	–1.84
1.0	1.7	1.1	30.2	339	5.97	4.29	–2.00
0.75	1.5	1.3	10.7	396	5.81	4.28	–1.70
0.01	2.2		0.44	244	6.00	5.02	–1.42
0.02	2.0	1.8	1.7	444	5.61	5.01	–0.52
1.0	2.0	1.1	10	600	5.00	4.15	–1.3
1.0	5.2	1.3	10	600	5.00	4.20	–1.1
0.9	1.9	1.6	28.2	354	5.03	4.38	–0.9
1.9	1.9	1.2	30.4	618	5.00	4.10	–0.71
1.0	1.9	1.2	34	358	5.00	4.16	–1.45
0.09	1.7	1.0	18	259	4.96	5.39	+0.325
0.01	2.9		0.064	191	4.00	4.09	+0.11
1.0	1.3	1.6	5.0	396	4.00	4.17	+0.17
0.01	1.3		5.9	291	4.00	4.41	+0.2
1.0	1.5		13.7	393	4.00	4.06	+0.11

с pH 1.3–5.2 [2]. В растворах ионную силу $I = 1.0$ и 0.1 моль/л поддерживали с помощью LiClO_4 и NaCl соответственно. В опытах определяли среднее состояние окисления N , найденное по соотношению

$$N = (3[\text{Pu(III)}] + 4[\text{Pu(IV)}] + 5[\text{Pu(V)}] + 6[\text{Pu(VI)}]) / \Sigma[\text{Pu}]. \quad (2)$$

Опыты показали, что Pu(VI) (10–30 ммоль/л) в течение 100 сут убывает по закону скорости нулевого порядка до N примерно 4.5, затем скорость снижается. В диапазоне 180–600 сут N остается на уровне 4.3, т.е. сохраняется смесь Pu(V) и Pu(IV) . Скорость восстановления Pu(VI) передается выражением

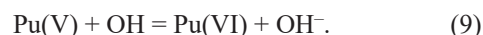
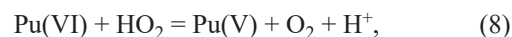
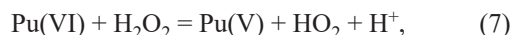
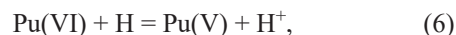
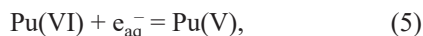
$$-dN/dt = -d[\text{Pu(VI)}]/dt = k'[\text{Pu(VI)}]^0 = k. \quad (3)$$

В табл. 1 приведены условия некоторых опытов и результаты.

Из данных, представленных в табл. 1, следует, что начальная скорость убыли Pu(VI) составляет (среднее из 3 опытов) $-1.84\% \cdot \text{сут}^{-1}$. Выход восстановления Pu(VI)

$$G[-\text{Pu(VI)}] = k \cdot 100T_{1/2}/(0.693E_\alpha), \quad (4)$$

где $T_{1/2}$ – период полураспада ^{239}Pu , равный 2.411×10^4 лет, E_α – энергия альфа-частиц, равная 5.15 МэВ [3]. Поэтому $G[-\text{Pu(VI)}] = 4.54$ ион/100 эВ, или 0.470 ммоль/Дж. Pu(VI) исчезает в реакциях



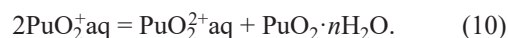
Выходы продуктов α -радиолиза воды ($E_\alpha = 5.3$ МэВ [1]):

Частица	$e_{\text{aq}}^- + \text{H}$	OH	H_2O_2	HO_2	H_2
G , ммоль/Дж	0.057	0.036	0.135	0.021	0.145

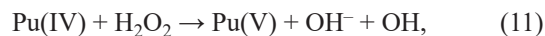
Отсюда $G[-\text{Pu(VI)}] = G(e_{\text{aq}}^- + \text{H}) + 2G(\text{H}_2\text{O}_2) + G(\text{HO}_2) - G(\text{OH}) = 0.312$ ммоль/Дж. Более высокий выход восстановления Pu(VI) вызван тем, что Pu(VI) взаимодействует в «шпорах» и треках с предшественниками H_2 .

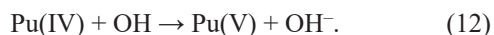
В растворе 0.01 моль/л NaCl восстановление закончилось на Pu(V) , возможно из-за более короткой экспозиции (244 сут).

Pu(V) (10–34 ммоль/л) убывает по закону скорости, близкому ко второму порядку. Авторы работы [2] считают, что протекает реакция диспропорционирования



H_2O_2 восстанавливает Pu(VI) . Однако диспропорционирование не изменяет среднюю степень окисления N . Следует отметить, что кроме реакций (9) и (10) протекают реакции

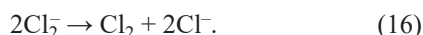




Они препятствуют полной трансформации Pu(V) в Pu(IV).

Окисление An(IV) – одноэлектронный процесс (образование An(V) и OH⁻). Это подтверждается появлением фенола при окислении U(IV) пероксидом водорода в растворе, насыщенном бензолом [4].

Начальная скорость восстановления Pu(V) немного ниже, чем в случае Pu(VI), и колеблется в пределах 0.7–1.45%/сут. При высокой концентрации Pu(V) реагирует в «шпорах» с предшественниками H₂, но эффективность этих реакций ниже из-за меньшего заряда по сравнению с PuO₂²⁺. Начальный выход G[–Pu(V)] составляет 1.73–3.58 ион/100, или 0.179–0.371 мкмоль/Дж. В растворе 0.09 моль/л NaCl наблюдается медленное окисление Pu(V). Ионы Cl⁻ акцептируют радикалы OH из «шпор» и снижают выход H₂O₂:



Cl₂ трансформируется в гипохлорит, который окисляет ионы плутония.

В растворе 1 моль/л LiClO₄, содержащем предварительно приготовленный коллоид Pu(IV), со временем наблюдается незначительный рост средней степени окисления *N*. Скорость окисления увеличивается в растворах NaCl.

Под действием α-излучения гидроксид Pu(IV) окисляется в нейтральном растворе до Pu(V) [5]. Переход плутония в раствор в виде Pu(V) при хранении Pu(IV) в растворах 1–15 моль/л NaOH отмечен в работе [6]. Медленное накопление Pu(V) происходит при добавлении H₂O₂ к суспензии Pu(OH)₄ в щелочных средах [7].

Плутоний(VI, V, IV) в нитратных растворах

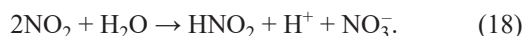
Восстановление 7.6 ммоль/л ²³⁹Pu(VI) в растворах 0.1 и 5 моль/л NaNO₃ (pH 3) исследовано в работе [8]. В растворе 0.1 моль/л NaNO₃ скорость восстановления остается постоянной в течение примерно 40 сут, далее замедляется. В начальный период восстановления образуется Pu(V), через

20 сут появляется Pu(IV). Скорость накопления Pu(V) уменьшается, концентрация Pu(V) проходит через максимум на пятидесятый день. После 60 сут остается 1.3 моль/л Pu(VI), и эта величина не меняется на протяжении последующих 50 сут. Средняя степень окисления *N* остается постоянной после 70 сут.

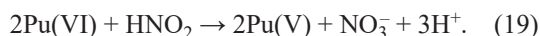
В растворе 5 моль/л NaNO₃ скорость убыли Pu(VI) в начальный период постоянна (нулевой порядок) около 10 сут, далее уменьшается. Pu(V) появляется с самого начала, Pu(IV) – на 14-й день. Концентрация Pu(V) проходит через максимум через 20 сут. Через 90 сут весь Pu(VI) переходит в Pu(IV).

При увеличении концентрации NO₃⁻ от 0.1 до 5 моль/л выход восстановления изменяется от 4.2 до 7.2 ион/100 эВ, или от 0.435 до 0.746 мкмоль/Дж.

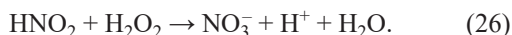
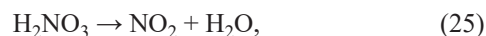
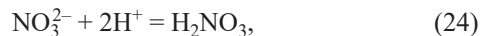
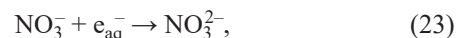
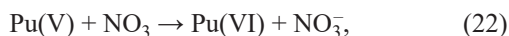
Авторы работы [8] считают, что в растворах нитрата идут реакции



HNO₂ и H₂O₂ восстанавливают Pu(VI) – реакции (19) и (7):



Однако не следует забывать, что в «шпорах» и объеме раствора протекают реакции



В растворе 0.1 моль/л NO₃⁻ пероксид водорода окисляет Pu(IV), радикал OH окисляет Pu(V). В растворе 5 моль/л NO₃⁻ образуется нитратный комплекс Pu(IV), который не реагирует с H₂O₂.

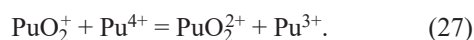
Выводы по реакциям в аэрированных растворах

Анализ некоторых публикаций показал, что в растворах с pH выше 1 вплоть до pH 14 ²³⁹Pu в сте-

Таблица 2. Накопление Pu(V), % за определенное время, в растворах 0.1 моль/л NaCl [9]

рН	Pu(V), %, за время, сут				
	6	34	110	237	616
3.48	52	60	79	95	98
5.75	90	70	78	92	85
7.30	0	25	0	25	0
9.56	0	0	0	0	0

пени окисления VI, V, IV при длительном хранении под действием продуктов α -радиолиза воды, в основном H_2O_2 , переходит на 80–85 % в гидроксид Pu(IV), который трансформируется в коллоид и не может участвовать в реакции



H_2O_2 частично окисляет Pu(IV), что приводит к возникновению стационарной концентрации Pu(VI) в растворе 0.1 моль/л NO_3^- .

Дезаэрированные растворы

Хранение радиоактивных отходов в глубоких геологических формациях предполагает отсутствие O_2 в растворах. Поэтому в работе [9] исследовано поведение $(1-4) \times 10^{-4}$ моль/л Pu(III, V, VI) в дезаэрированных растворах 1 ммоль/л ЭДТА (рН 6–9.6) и растворах 0.1 моль/л NaCl без ЭДТА (рН 3.5–9.6) в течение 616 сут. Был использован ^{242}Pu , чтобы снизить роль продуктов альфа-радиолиза воды. Запасной раствор ^{242}Pu имел состав 99.962% ^{242}Pu , 0.022% ^{240}Pu , <0.01% $^{238,239,241,244}Pu$. Основное внимание уделялось удалению следов O_2 при хранении растворов и отборе проб для анализа.

Плутоний(VI) и (V) в растворе 0.1 моль/л NaCl

В табл. 2 представлены условия и результаты опытов по изучению устойчивости Pu(VI) в растворе 0.1 моль/л NaCl.

Из приведенных в табл. 2 данных следует, что в растворе с рН 3.48 за 6 сут накопилось 52% Pu(V), т.е. убыло 48% Pu(VI), или 8%/сут. Выше было показано, что $^{239}Pu(VI)$ (10–30 ммоль/л) убывает на 1.84%/сут, а при концентрации 0.044 ммоль/л – на 1.42%/сут. Период полураспада ^{242}Pu $T_{1/2} = 37.5 \times 10^4$ лет, $E_\alpha = 4.9$ МэВ [3]. С учетом $T_{1/2}$ и E_α ^{239}Pu в случае ^{242}Pu концентрация Pu(VI) должна

Таблица 3. Накопление Pu(IV), % за определенное время, в растворе 1 ммоль/л ЭДТА [9]

рН	Накопление Pu(IV), %, за время, сут				
	6	34	110	237	616
5.99	52	100	100	100	100
8.31	25	47	100	100	100
8.89	10	15	30		
9.55	2				

уменьшаться на 0.1%/сут. За 6 сут могло накопиться 0.6% Pu(V). Авторы работы [9] не объясняют высокую скорость восстановления Pu(VI). Возникает предположение, что при рН 3.48 происходит восстановление Pu(VI) примесями, содержащимися в воде. Опыты были выполнены с водой Milli-Q. Вероятно, от солей вода была очищена с помощью ионообменных мембран. При этом в воду попали органические молекулы, которые не влияли на электропроводность воды, но реагировали с Pu(VI).

После 600 сут в растворе 0.1 моль/л NaCl с рН 3.48 убыло до 100% Pu(VI), но Pu(IV) не появился, т.е. H_2O_2 , который мог бы восстановить Pu(V), был израсходован на реакции с примесями. Но возможно, при низкой концентрации Pu(V) диспропорционирование не имеет места, а прямое взаимодействие Pu(V) с H_2O_2 весьма медленное.

В растворе с рН 5.75 за 6 сут накопилось около 90% Pu(V). В последующие дни доля Pu(V) сохранялась на уровне 85%, доля Pu(VI) осталась на уровне 15%.

В растворах с рН 7.30 и 9.56 за 616 сут концентрация Pu(VI) не изменилась, что выглядит довольно странно. В работе [10] показано, что в растворе 0.5 моль/л NaCl для $^{239}Pu(VI)$ убыль концентрации мало зависит от рН:

рН	2.50	2.80	7.0–7.1
Убыль, %/сут	1.5	1.4	1.7

По-видимому, в растворах с рН 7.3 и 9.56, использованных в работе [9], примеси не реагируют с Pu(VI), но взаимодействуют с H_2O_2 – продуктом радиолиза воды.

Pu(VI) в растворе 1 ммоль/л ЭДТА

В табл. 3 представлены условия и результаты опытов по изучению устойчивости Pu(VI) в растворе 1 ммоль/л ЭДТА. В условиях опытов Pu(VI) свя-

Таблица 4. Накопление Pu(IV), % за определенное время, в растворах 1 ммоль/л ЭДТА [9]

рН	Накопление Pu(IV), %, за время, сут				
	6	34	110	237	616
4.06	8	10	13	100	100
6.01	11	10	20	100	100
7.85	6	3	3	100	100

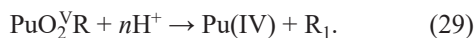
зан в комплекс с ЭДТА и быстро восстанавливается до Pu(V), поэтому в табл. 3 дается доля накопленного Pu(IV).

Из данных, приведенных в табл. 3, следует, что в растворе с рН 5.99 через 6 сут было 48% Pu(V)–ЭДТА и 52% Pu(IV)–ЭДТА. В течение последующих 28 сут оставшейся Pu(V) превратился в Pu(IV). С ростом рН доля возникшего через 6 сут Pu(IV) снижается, при рН 9.56 плутоний(IV) не появляется и после 616 сут. Авторы [9] предлагают следующий механизм восстановления Pu(VI). Сначала образуется комплекс $\text{PuO}_2^{\text{VI}}\text{ЭДТА}^{2-}$. Этот комплекс взаимодействует с ионом ЭДТА. В результате возникает комплекс $\text{PuO}_2^{\text{V}}\text{ЭДТА}^{3-}$. При контакте последнего с ионом ЭДТА появляется Pu(IV).

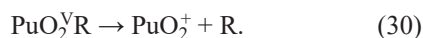
Более вероятно, Pu(VI) образует с Y^{4-} (анионом ЭДТА) комплекс $\text{PuO}_2\text{Y}^{2-}$, в котором происходит перенос заряда



Часть соединений $\text{PuO}_2^{\text{V}}\text{R}$ подвергается трансформации: радикал R восстанавливает Pu(V):



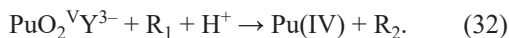
Другая часть соединений $\text{PuO}_2^{\text{V}}\text{R}$ распадается:



Радикал R с высокой скоростью реагирует с $\text{PuO}_2\text{Y}^{2-}$:



R_1 , будучи фрагментом аниона ЭДТА, медленно восстанавливает Pu(V):



С ростом рН снижается концентрация ионов H^+ , реакции (29) и (32) прекращаются.

Плутоний(III) в растворе 1 ммоль/л ЭДТА

В табл. 4 приведены результаты опытов по окислению Pu(III) в растворах 1 ммоль/л ЭДТА.

Из данных, представленных в табл. 4, следует, что во всех растворах наблюдается медленное окисление Pu(III): за 110 сут – не более 15%. Затем происходит резкое ускорение – за 127 сут окислено более 85%, скорость выросла как минимум в 6 раз.

Авторы работы [9] считают, что окислителем являются продукты радиолиза воды. Однако продукты радиолиза воды могли бы окислить $0.1 \times 127 = 12.7\%$ Pu(III).

Авторы работы [9] принимают, что Pu(III) и Pu(IV) связаны с ЭДТА, т.е. с Y^{4-} . Для реакций образования комплексов



константы образования β следующие: $\lg\beta_{\text{III}} = 16.1$ и $\lg\beta_{\text{IV}} = 26.4$ [3]. Потенциал пары Pu(IV)/(III) в растворе ЭДТА имеет следующий вид:

$$E = E^f + 0.059 \lg([\text{Pu}^{\text{IV}}\text{Y}]\beta_{\text{III}}[\text{Pu}^{\text{III}}\text{Y}^-]^{-1}\beta_{\text{IV}}^{-1}), \quad (35)$$

E^f – формальный потенциал пары Pu(IV)/(III), равный 0.982 В [3]. Поэтому при $[\text{Pu(IV)}] = [\text{Pu(III)}]$ потенциал этой пары $E = 0.982 + 0.059(16.1 - 26.4) = 0.374$ В. Можно предположить, что 85% Pu(III) окислены следами кислорода. Потенциал пары $\text{O}_2(\text{г})/\text{H}_2\text{O}$ составляет

$$E = E^0 - 0.059\text{pH}, \quad (36)$$

E^0 – стандартный потенциал, равный 1.229 В [11]. В растворе с рН 6 потенциал кислорода снижается до 0.875 В, и разница потенциалов кислорода и пары Pu(IV)/(III) $\Delta E = 0.875 - 0.374 = 0.501$ В. Известно [12], что в сернокислом растворе Pu(III) окисляется кислородом до Pu(IV). Формальный потенциал пары Pu(IV)/(III) в растворе 1 моль/л H_2SO_4 равен 0.75 В [10], разница потенциалов кислорода и пары Pu(IV)/(III) $\Delta E = 1.229 - 0.75 = 0.479$ В. Кинетика реакции $\text{Pu(III)} + \text{O}_2$ описывается уравнением

$$-d[\text{Pu(III)}]/dt = k[\text{Pu(III)}]^2P(\text{O}_2), \quad (37)$$

где $P(\text{O}_2)$ – давление кислорода, атм, k – константа скорости. Pu(III) с ионами SO_4^{2-} образует комплексы PuSO_4^+ и $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2^-$. Найдено: $k = k_{11}f_1 + k_{12}f_2$, k_{11}

и k_{12} – константы скорости O_2 с первым и вторым комплексом, f_1 и f_2 – доля первого и второго комплекса, $k_{11} = 3.33$ и $k_{12} = 21.2$ л·моль⁻¹·атм⁻¹·мин⁻¹ при 25°C.

Если предположить, что PuY^- окисляется так же, как $Pu(SO_4)_2^-$, с константой скорости k_{12} , то в растворе 1×10^{-4} моль/л $Pu(III)$ с pH 6 и содержанием в газовой фазе менее 1 ppm O_2 , или $P(O_{21}) < 10^{-6}$ атм, скорость окисления $Pu(III)$

$$-d[Pu(III)]/dt = 21.2 \times (1 \times 10^{-4})^2 \times 10^{-6} = 2.12 \times 10^{-13} \text{ моль/(л·мин)}.$$

За 127 сут окислится $2.12 \times 10^{-13} \times 127 \times 24 \times 60 = 3.88 \times 10^{-8}$ моль/л, или 0.039% $Pu(III)$.

Авторы работы [9] на рис. 5 приводят литературные данные по растворимости PuY и $PuO_2(am, hyd)$ в зависимости от pH. Наиболее низкая кривая, т.е. минимальная концентрация растворенного плутония, наблюдается в случае $PuO_2(am)$. Поэтому потенциал пары $PuO_2(am, hyd)/PuY^-$ ниже потенциала пары PuY/PuY^- , что может привести к увеличению ΔE и скорости окисления $Pu(III)$. Но сомнительно, чтобы окисление ускорилось во много раз.

Ионы с потенциалом более отрицательным, чем потенциал пары H^+/H_2 , окисляются ионом H^+ или водой. К таким ионам относится $U(III)$. Окисление $U(III)$ в растворах HCl и $HCl + LiCl$ исследовано в работах [13, 14]. В этих растворах протекает реакция

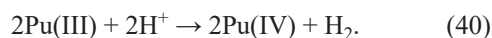


Потенциал пары H^+/H_2 – это, по существу, потенциал водородного электрода, величина которого ϕ передается уравнением (39) [15] ($t = 25^\circ C$):

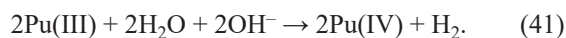
$$\phi = 0.059 \lg [H^+]/(P(H_2))^{1/2}, \quad (39)$$

где $P(H_2)$ – давление водорода, атм.

Из уравнения (39) следует, что с уменьшением $[H^+]$ (ростом pH) потенциал снижается, с уменьшением $P(H_2)$ – увеличивается. Так как в изученных системах давление водорода было близко к нулю, то потенциал пары H^+/H_2 достигал значения потенциала пары $Pu(IV)/(III)$, и протекала реакция



В нейтральных растворах эта реакция замещалась другой:



В работе [16] предполагается, что окисление ионов водой протекает через образование димеров (эксимеров). Окисление $Pu(III)$ водой может быть представлено следующими реакциями. В растворах и газах распределение частиц по скоростям или энергиям описывается уравнениями Максвелла–Больцмана, из которых следует, что некоторая доля частиц обладает энергией, превышающей среднюю. Такие частицы можно назвать термически возбужденными. Термически возбужденный ион $*PuY^- \cdot mH_2O$ образует с невозбужденным ионом $PuY^- \cdot mH_2O$ димер, который распадается на 2 аморфных гидратированных соединения $Pu(IV)$, Y^{4-} и H_2 :



Следует отметить, что окисление $Pu(III)$ протекает с продолжительным индукционным периодом. Можно предположить, что связано это с наличием примесей в растворах.

Выводы по реакциям в дезаэрированных растворах

В дезаэрированных растворах 0.1 моль/л $NaCl$, содержащих 0.1–0.4 ммоль/л $^{242}Pu(VI)$, убыль $Pu(VI)$ при pH 3.48 составляет 8%/сут вместо ожидаемого 0.1%/сут. Это связано с наличием примесей в растворе. Наиболее вероятно, примеси попадают в процессе очистки воды от солей. В растворах с pH 7.30 и 9.56 плутоний(VI) устойчив. Примеси не реагируют с ним, но взаимодействуют с H_2O_2 – продуктом радиолиза воды.

В растворах 1 ммоль/л ЭДТА с pH 5.99–9.55 $Pu(VI)$ образует комплекс с Y^{4-} , в котором восстанавливается до $Pu(V)$ за 6 сут. Возникающие в этой реакции фрагменты ЭДТА переводят $Pu(V)$ в $Pu(IV)$ полностью в растворе с pH 5.99 за 34 сут, с pH 8.31 за 110 сут, с pH 8.89 на 30% за 110 сут, а в растворе с pH 9.55 $Pu(IV)$ не образуется, так как для восстановления необходимы ионы H^+ .

$Pu(III)$ после индукционного периода в течение 110 сут окисляется до $Pu(IV)$ ионами H^+ и водой полностью за 127 сут. Механизм окисления вклю-

чает термическое возбуждение $\text{Pu}^{\text{III}}\text{Y}^{\cdot-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, образование из возбужденного и невозбужденного иона $\text{Pu}^{\text{III}}\text{Y}^{\cdot-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ димера, распад димера на H_2 , Y^{4-} и гидратированный PuO_2 .

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарен д.х.н А.А. Бессонову за помощь в работе и д.х.н. Г.В. Сидоренко за полезные советы.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пикаев А.К., Шилов В.П., Гоголев А.В. // Успехи химии. 1997. Т. 66, № 9. С. 845.
2. Newton T.W., Hobart D.E., Palmer P.D. // Radiochim. Acta. 1986. Vol. 39, N 3. P. 139.
3. Clark D.L., Hecker S.S., Jarvinen G.D., Neu M.P. Plutonium // The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements / Eds. L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger, J.J. Katz. Dordrecht: Springer, 2006. Vol. 2. P. 813–1264.
4. Bhattacharyya P.K., Saini R.D. // Radiat. Phys. Chem. 1979. Vol. 13, N 1/2. P. 57–63.
5. Bondietti E.A., Trabalka J.R., Delegard C.H. // Radiochem. Radioanal. Lett. 1980. Vol. 42, № 3. P. 169–176.
6. Delegard C.H. // Radiochim. Acta. 1987. Vol. 41, N 1. P. 11–21.
7. Шилов В.П., Астафурова Л.Н., Гарнов А.Ю., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1996. Т. 38, № 3. С. 231–233.
8. Артюхин П.И., Медведовский В.И., Гельман А.Д. // Радиохимия. 1959. Т. 1, № 2. С. 131.
9. DiBlasi N.A., Yalcintas E., Stanley F.E., Reed D.T., Hixon A.E. // Chemosphere. 2021. Vol. 274. Article 129741.
10. Конник Р. // Актиниды. Под ред. Г. Сиборга и Дж. Каца. М.: ИИЛ, 1955. С. 188–252.
11. Bratsch S.G. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1989. Vol. 18, N 1. P. 1–21.
12. Newton T.W., Baker F.R. // J. Phys. Chem. 1956. Vol. 60, N 10. P. 1417.
13. Перетрухин В.Ф., Крот Н.Н., Гельман А.Д. // Радиохимия. 1970. Т. 12, № 1. С. 96.
14. Перетрухин В.Ф., Крот Н.Н., Гельман А.Д. // Радиохимия. 1970. Т. 12, № 1. С. 101.
15. Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. Л. ГНТИХЛ, 1963. С. 286.
16. Шилов В.П. // ЖФХ. 1996. Т. 70, № 10. С. 1915–1917.