

Секция: Химические науки

ЗАХАРЫЧЕВА НАТАЛЬЯ СЕРГЕЕВНА

*к.х.н., научный сотрудник НИИ химии
ННГУ им. Н.И. Лобачевского
г. Нижний Новгород, Россия*

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ
С ОБЩЕЙ ФОРМУЛОЙ $A^k(UO_2An)_k \cdot nH_2O$ ($An- PO_4^{3-}$, AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} ,
 $HSiO_4^{3-}$; $A^k - Na, K, Cs, Ca, Mg, Cu, Ba, Sr$)**

Предупреждение распространения опасных радионуклидов при попадании их в окружающую среду представляет собой важную экологическую задачу. Одним из способов ее решения является включение их в структуру труднорастворимых соединений. Ураносодержащие соединения с общей формулой $A^k(UO_2An)_k \cdot nH_2O$, где A^k – одно-, двух- и трехвалентные элементы, $An - PO_4^{3-}$, AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , $HSiO_4^{3-}$ относятся к обширному классу низкорастворимых фаз. Ранее в работах [1–7] было исследовано их состояние при контакте с водными растворами и установлено, что соединения сохраняют свою структуру и строение в широком интервале кислотности среды. Однако для практической реализации поставленной задачи необходимо знать в какой последовательности будут образовываться ряды этих соединений.

С использованием программного пакета HCh [8, 9] и известных функций Гиббса образования ураносодержащих соединений состава $A^k(UO_2An)_k \cdot nH_2O$ ($An- PO_4^{3-}$, AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , $HSiO_4^{3-}$; $A^k - Na, K, Cs, Ca, Mg, Cu, Ba, Sr, Pb$) было проведено термодинамическое моделирование, в ходе которого были получены «вытеснительные» ряды металлов для уранофосфатов, ураноарсенатов, уранованадатов и ураносиликатов. В процессе проведения термодинамического моделирования рассчитывали равновесный состав смеси и устанавливали соединение какого металла A^k преобладает в осадке. Кроме часто входящих в состав труднорастворимых соединений катионов, таких как Na, K, Mg, Ca, Ba, Pb, Cu, была

рассмотрена вероятность включения в их структуру Cs^{137} и Sr^{90} как экологически опасных радионуклидов.

Полученные в результате термодинамического моделирования «вытеснительные» ряды металлов для соединений $A^k(UO_2An)_k \cdot nH_2O$, ($An-PO_4^{3-}$, AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , $HSiO_4^{3-}$; $A^k - Na, K, Cs, Ca, Mg, Cu, Ba, Sr, Pb$) сведены в таблицу (слева направо вытеснительная способность снижается).

| | | | | | | | | | |
|----------------------|-----|----|-----|-----|-----|----|----|-----|-----|
| Уранофосфаты | Cu | Ba | Sr* | Mg | Pb | Ca | K | Na | Cs* |
| Ураноарсенаты | Ba | Cu | Sr* | Pb* | Na | Ca | Mg | Cs* | K |
| Уранованадаты | Cs* | Na | Sr* | Mg | Pb* | Ba | Cu | K | Ca |
| Ураносиликаты | Cu | Mg | Ca | Cs* | Pb | K | Na | Ba* | Sr* |

*соединения этих элементов в природе не обнаружены

Установлено, что, в целом, большей вытеснительной способностью обладают двухвалентные элементы, а разбавление раствора не оказывает существенного влияния на последовательность включения катионов в структуру труднорастворимых соединений урана, но приводит лишь к большему смещению однозарядных катионов ближе к концу ряда. Полученные данные хорошо согласуются с обобщенными минералогическими наблюдениями и выводами об условиях образования в природе различных ураносодержащих минералов. Например, калий и кальций имеют практически равные шансы образовать уранованадиевый минерал – карнотит и тюямунит соответственно. С учетом того, что калий в грунтовых водах, как правило, преобладает над кальцием, то наиболее распространенным в природе является карнотит, а тюямунит образуется только в зонах с повышенным содержанием кальция. В случае ураносиликатов следует отметить, что минералы ряда уранофана с общей формулой $A^k(HV^{IV}UO_6)_k \cdot nH_2O$ ($A^k - Na, K, Cs, Ca, Mg, Cu$) образуются раньше, чем представители группы казолита $A^{II}V^{IV}UO_6 \cdot nH_2O$ ($A^{II}-Pb, Ba, Sr$), что также хорошо согласуется с их большей распространенностью в

природе и более мягкими условиями получения синтетических аналогов. Данные таблицы показывают, что экологически опасный радионуклид Sr^{90} может довольно легко включаться в структуру уранофосфатов, ураноарсенатов и уранованадатов, Cs^{137} , в свою очередь, предпочтительнее связывается с образованием соответствующего уранованадата, в то время как ураносиликаты стронция и цезия образуются значительно труднее.

Литература:

- 1) Nipruk O. V. State of uranyl silicates $\text{M}^{\text{II}}(\text{HSiUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) in aqueous solutions / Nipruk O.V., Chernorukov N. G., Zakharycheva N. S., Kostrova E. L. // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2013.– V. 298. – P. 519-529.
- 2) Нипрук О. В. Исследование ураносиликатов и ураногерманатов щелочных элементов в насыщенных водных растворах / Нипрук О.В., Черноруков Н. Г., Захарычева Н. С., Кулешова Н. В. // Радиохимия. –2013. – Т.55. – №2. – С. 136-143.
- 3) Нипрук О. В. Исследование состояния ураносиликатов состава $\text{M}^{\text{III}}(\text{HSiUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{III}} - \text{La-Lu}, \text{Y}$) в водных растворах / Нипрук О.В., Черноруков Н. Г., Захарычева Н. С., Кострова Е. Л. // Радиохимия. – 2013. – Т.55. – №1. – С. 33-40.
- 4) Нипрук О. В. Исследование состояния уранофосфатов состава $\text{M}^{\text{II}}(\text{PUO}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$) в водных растворах / Нипрук О.В., Черноруков Н. Г., Захарычева Н. С., Арова М.И. // Радиохимия. – 2012. – Т. 54. – № 6. – С.528-535.
- 5) Нипрук О. В. Исследование состояния ураноарсенатов состава $\text{M}^{\text{II}}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$) в водных растворах / Нипрук О.В., Черноруков Н. Г., Пыхова Ю.П., Захарычева Н. С. // Журнал общей химии. – 2012. – Т. 82. – № 8. – С. 1263-1271.

- 6) Нипрук О. В. Исследование гетерогенных равновесий в водных растворах уранофосфатов состава $M^{II}(PUO_6)_2 \cdot nH_2O$ ($M^{II} - Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$) / Нипрук О.В., Пыхова Ю.П., Черноруков Г. Н., Захарычева Н. С., Абражеев Р. В. // *Радиохимия*. – 2011. – Т. 53. – № 5. – С. 403-409.
- 7) Нипрук О. В. Исследование состояния уранофосфатов состава $M^I PUO_6 \cdot nH_2O$ ($M^I - H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$) в насыщенных водных растворах / Нипрук О.В., Черноруков Н. Г., Пыхова Ю.П., Захарычева Н. С. // *Радиохимия*. – 2011. – Т.53. – № 4. – С. 307-314.
- 8) Шваров Ю. В. HCh: Новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows / Шваров Ю. В. // *Геохимия*. – 2008. – №8. – С. 898-903.
- 9) Shvarov Yu. V. Algorithmization of the numeric equilibrium modeling of dynamic geochemical processes / Shvarov Yu. V. // *Geochemistry International*. – 1999. – V. 37 – № 6. – P. 571-576.