

На правах рукописи

ЕРЕМИНА АННА АЛЕКСЕЕВНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ УРАНОВАНАДАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ,
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ, d-ПЕРЕХОДНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

02.00.01 – неорганическая химия

химические науки

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород
2014

Работа выполнена на химическом факультете Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Научный руководитель: **Черноруков Николай Георгиевич**
доктор химических наук, профессор

**Официальные
оппоненты:** **Ширяев Владимир Семенович**
доктор химических наук, профессор (ФГБУН
«Институт химии высокочистых веществ им.
Г.Г. Девярых РАН», г. Нижний Новгород)

Воротынцев Илья Владимирович
доктор технических наук, доцент (ФГБОУ ВПО
«Нижегородский государственный технический
университет им. Р.Е. Алексеева», г. Нижний
Новгород)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева» (г. Саранск)

Защита диссертации состоится «__» _____ 2014 года в ____ часов на заседании диссертационного совета 212.166.08 по химическим наукам при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан «__» _____ 2014г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, профессор



Сулейманов Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы и степень разработанности темы исследования.

В последние десятилетия, наряду с быстрым развитием научно-технического прогресса, человечество столкнулось с проблемой нехватки ископаемого органического топлива для производства электроэнергии. Несмотря на высокий риск возникновения глобальной экологической катастрофы, все большее внимание уделяется вопросам, связанным с атомной энергетикой, в которой главенствующую роль занимает уран. Присутствие урана в значительных и даже преобладающих количествах прослеживается на различных стадиях технологических процессов ядерно-энергетического комплекса от переработки урановой руды до иммобилизации отработанного ядерного топлива. Большинство стадий ядерного топливного цикла основано на растворных технологиях, поэтому для оптимизации технологического процесса и прогнозирования миграции урана техногенного происхождения в окружающей среде необходима информация о состоянии соединений урана в водных растворах. Наиболее вероятными формами связывания радионуклидов могут являться кислородсодержащие неорганические соединения урана. К числу таковых могут быть отнесены уранованадаты с общей формулой $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$, позицию A^k в которых занимают атомы щелочных, щелочноземельных, d-переходных и редкоземельных элементов. Некоторые представители этого ряда соединений являются синтетическими аналогами известных природных минералов урана и обладают высокой термической и химической устойчивостью. Кроме того, эти соединения способны образовываться при попадании урана техногенного происхождения в окружающую среду, ограничивая при этом миграцию радионуклидов. Поэтому исследование состояния уранованадатов в водных растворах представляет значительный не только научный, но и практический интерес.

Имеющаяся к настоящему времени в научной литературе информация об уранованадатах посвящена разработке методов синтеза, исследованию

структуры соединений, функционального анализа и определению термодинамических функций. Химическая устойчивость рассматриваемых соединений урана до настоящего времени практически не известна. Те немногочисленные исследования, которые посвящены изучению ионных равновесий $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$ в водных растворах, имеют ограниченный характер и весьма противоречивы.

В связи с вышеизложенным комплексное исследование состояния уранованадатов щелочных, щелочноземельных, d-переходных и редкоземельных элементов в водных растворах является весьма актуальным.

Цель и задачи работы. Цель диссертационного исследования направлена на комплексное изучение состояния уранованадатов состава $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$ (где A^k – щелочные, щелочноземельные, d- и f-переходные элементы). В соответствии с поставленной целью сформулированы следующие задачи:

- Исследование особенностей строения уранованадатов различных элементов, а также установление общих закономерностей образования структуры во всем ряду рассматриваемых соединений.
- Исследование роли молекул воды и вида межслоевого атома A^k в структуре исследуемых соединений.
- Изучение качественного и количественного состава равновесных водных растворов и твердых донных фаз в гетерогенных водно-солевых системах уранованадатов, включающее определение их химической устойчивости, установление кислотно-основных границ существования, идентификацию продуктов конверсии за пределами интервала устойчивости, а также исследование состава и строения соединений вторичного происхождения.
- Определение растворимости уранованадатов в интервале их устойчивости. Разработка на основе аппарата равновесной термодинамики физико-химического описания состояния гетерогенных водно-солевых систем исследуемых соединений с учетом совокупности гомогенных равновесий в растворе и твердой фазе. Расчет с помощью предложенного описания и

экспериментальных данных о растворимости констант равновесия гетерогенных реакций растворения уранованадатов.

- Моделирование состояния соединений в водных растворах в широком интервале кислотности. Построение диаграмм состояния урана (VI), ванадия (V) и других структурообразующих элементов в равновесных водных растворах и твердых фазах.

Научная новизна работы. В настоящей работе впервые проведено комплексное исследование состояния равновесных гетерогенных водно-солевых систем « $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O_{(т)}$ - водный раствор» (где A^k – элементы в степенях окисления +1, +2 и +3). В рамках этого исследования установлены факторы, которые оказывают непосредственное влияние на формирование структуры исследуемых соединений, в том числе определена роль межслоевого атома A^k и молекулярной H_2O .

Разработана методика синтеза, впервые получен и исследован ванадат уранила состава $(UO_2)_3(VO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Методами рентгенографии, ИК-спектроскопии, сканирующей калориметрии, а также по данным химического анализа определен состав и строение нового соединения, исследованы процессы дегидратации и термораспада. Результаты исследования его состояния в водных растворах позволили сделать вывод о невозможности его образования в качестве вторичной донной фазы в гетерогенной водно-солевой системе « $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O_{(т)}$ - водный раствор».

К новым результатам также следует отнести изучение состояния $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$ в насыщенных водных растворах в широком кислотно-основном интервале. Проведенное исследование позволило установить, что на химическую устойчивость исследуемых соединений урана главным образом оказывает влияние кислотность среды. Определен диапазон значений pH, в котором уранованадаты сохраняют свою структуру при контакте с водными растворами. Установлено, что за пределами этого диапазона $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$ трансформируются в соединения иного состава и строения, причем показано,

что природа атомов A^k оказывает непосредственное влияние на происходящие процессы конверсии и растворимость исследуемых уранованадатов. Полученные данные о растворимости соединений $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$ использованы для вычисления произведений растворимости и функций Гиббса образования уранованадатов. Всего в работе были рассчитаны произведения растворимости 33 соединений. На основании полученных значений произведений растворимости с использованием предложенной математической модели рассчитаны кривые растворимости исследуемых соединений, построены диаграммы состояния урана (VI) и ванадия (V) в водных растворах и равновесных с ними твердых фазах.

На базе разработанной количественной модели состояния гетерогенной системы проведено прогнозирование состояния уранованадатов в природных условиях при различных значениях кислотности среды, ионной силы водных растворов, в присутствии различных ионов.

Теоретическая и практическая значимость работы. Исследование минералоподобных соединений урана состава $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$, (где A^k - атомы щелочных, щелочноземельных, d-переходных и редкоземельных элементов) необходимо для дальнейшего развития химии урана, как элемента, составляющего основу ядерно-топливного цикла. Полученные результаты исследования растворов изучаемых соединений в сочетании со структурным и функциональным анализом находящихся в равновесии с раствором твердых ураносодержащих фаз позволили получить объективную информацию о физико-химии процессов формирования труднорастворимых соединений урана в условиях окружающей среды. Расчетные значения произведений растворимости и термодинамических функций могут быть включены в соответствующие справочные издания и использованы для решения целого ряда практических задач, связанных с выделением, разделением, концентрированием, изоляцией урана от среды обитания человека, захоронением и хранением радионуклидов и других задач, связанных с

поведением радионуклидов природного и техногенного происхождения в окружающей среде.

Разработанные методики синтеза могут составить основу новых лабораторных работ в практикуме по радиохимии. Эти работы будут наглядно демонстрировать студентам возможность ограничения миграции урана вследствие его осаждения в виде уранованадатов. Студенты смогут оценить степень извлечения радионуклидов из водных растворов, выбрать оптимальные условия осаждения с точки зрения кислотности среды и элементного состава раствора. Полученные в данной работе результаты могут также быть включены в материал лекций по радиохимии. Методики определения микроколичеств урана (VI) и ванадия (V) в водных растворах, используемые в данной работе для определения растворимости соединений, могут быть использованы при постановке новых лабораторных работ в специальных практикумах по аналитической химии, что будет способствовать лучшему пониманию студентами проблем, возникающих при анализе объектов окружающей среды.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

Объектами исследования в данной работе являются гетерогенные водно-солевые системы уранованадатов щелочных, щелочноземельных, d-переходных и редкоземельных элементов.

Методология и методы исследования. Для синтеза изучаемых соединений в работе применяли метод высокотемпературной твердофазной реакции и метод ионного обмена в гидротермальных условиях. Исследование состава и структуры уранованадатов, а также их гидролитической устойчивости проводили с использованием физических, химических и физико-химических методов анализа и исследования, включая рентгенофлуоресцентную спектроскопию, рентгенографию, ИК-спектроскопию, термографию, фотометрию и другие.

Степень достоверности полученных результатов подтверждается использованием в работе различных современных физических и физико-

химических методов анализа и исследования, а также опытом и профессионализмом коллектива, в котором выполнена работа.

Апробация работы. Результаты работы были доложены на конференциях различного уровня, в том числе на международных (3rd International Nuclear Chemistry Congress (Italy); 21st International Conference Nuclear Energy for New Europe (Slovenia) и на 7-ой Российской конференции по радиохимии «Радиохимия 2012» (г. Димитровград). По результатам проведенного исследования опубликовано 3 статьи в центральных академических журналах, входящих в перечень ВАК, таких как Журнал общей химии и Журнал неорганической химии, 2 статьи приняты к печати: 1. Нипрук, О.В. Исследование состояния уранованадатов редкоземельных элементов в водных растворах / О.В. Нипрук, Н.Г. Черноруков, А.А. Еремина, Е.Л. Кострова, К.А. Чаплиева // Радиохимия. – 2014 (в печати); 2. Нипрук, О.В. Исследование состояния уранованадатов d-переходных элементов в гетероенных водно-солевых системах / О. В. Нипрук, Н. Г. Черноруков, А. А. Еремина // Журнал общей химии. – 2014. (в печати).

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России (2009-2013 гг.)» по направлениям «Радиохимия. Химия высоких энергий» (ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского») и «Поисковые НИР молодых ученых и преподавателей в области «Мониторинг и прогнозирование состояния окружающей среды, предотвращение и ликвидация ее загрязнения» в научно-образовательном центре «Поведение актинидов в окружающей среде» (ГЕОХИ РАН). По результатам работы автору была присуждена стипендия Ученого совета ННГУ (2012 г.), стипендия им. Г.А. Разуваева (2013 г.), стипендия Правительства РФ (2013 г.) и стипендия внедренческой фирмы Аналит-SHIMADZU (2014г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в ведущих рецензируемых журналах и тезисы 7 докладов на международных и

региональных научных конференциях.

Личный вклад автора. Все экспериментальные результаты, приведенные в данной диссертации, получены либо лично автором, либо при его непосредственном участии. Постановка целей и задач работы, а также обсуждение всех полученных результатов происходило при непосредственном участии автора.

Объем и структура работы. Диссертационная работа содержит: введение, главу, содержащую литературный обзор, главу с изложением экспериментальных методик, используемых реактивов, материалов, приборов и оборудования, главу с обсуждением экспериментальных данных, заключение, выводы и библиографию. Диссертация содержит 140 страниц машинописного текста, включает 25 рисунков и 38 таблиц. Список цитированной литературы включает 109 наименований публикаций отечественных и зарубежных авторов.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует п.1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» и п.5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** сформулирована актуальность данной исследовательской работы, обоснована ее новизна, а также показана практическая и фундаментальная значимость выносимых на защиту результатов.

В **главе I** дана общая характеристика изучаемых уранованадатов состава $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$, (A^k - атомы щелочных, щелочноземельных, d-переходных и редкоземельных элементов). Приведен развернутый литературный обзор методов получения исследуемых соединений урана, а также установлены основные аспекты их строения. Основное внимание в данной главе направлено

на рассмотрение имеющихся к настоящему времени публикаций, касающихся изучения состояния уранованадатов в водных растворах.

Анализ научной литературы показал, что систематических исследований растворимости и химической, в том числе гидролитической, устойчивости соединений $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$ до настоящего времени не проводилось. Имеющиеся данные не позволяют составить комплексного представления о закономерностях изменения гидролитической устойчивости во всем ряду соединений, о принципах и механизмах структурообразования труднорастворимых соединений и возможности ограничения миграции экологически опасных радионуклидов в окружающей среде.

Во главе II сообщается об используемых реактивах, аппаратуре, а также описываются выбранные методы синтеза исследуемых соединений, представленные в таблице 1.

Таблица 1. Методики синтеза уранованадатов состава $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$

Получаемое соединение	Метод синтеза	Реагенты, их количественное соотношение, условия	Температура и время синтеза
$LiVUO_6 \cdot 2H_2O$, $A^{II}(VUO_6)_2 \cdot nH_2O$, $A^{III}(VUO_6)_3 \cdot nH_2O$	Ионный обмен в гидротермальных условиях	$(UO_2)_2V_2O_7$, 0.1 М р-р $A^k(NO_3)_k$, $v(U):v(V):v(A^k)$ 1 : 1 : k рН 3	180°C, 48 ч.
$NaVUO_6$, $KVUO_6$, $RbVUO_6$, $CsVUO_6$	Метод высокотемпературной твердофазной реакции	V_2O_5 , UO_3 и $A^I NO_3$ $M_{V_2O_5}:M_{UO_3}:M_{MINO_3}$ 0.5 : 1 : 1	I этап: 350°C, 6 ч. II этап: 650°C, 4 ч. III этап: 850°C, 4 ч.

Полученные образцы были подвергнуты исследованию методами химического, рентгенографического, ИК-спектрометрического и рентгенофлуоресцентного анализа с целью установления их кристаллографического, функционального и элементного подобия.

С целью исследования химической устойчивости уранованадатов навеску вещества заливали соответствующими водными растворами хлорной кислоты, щелочи или дистиллированной водой.

Эксперимент проводили в полиэтиленовой посуде при температуре $25(\pm 2)^{\circ}\text{C}$. С целью установления равновесия в системе осуществляли контроль кислотности растворов посредством измерения pH. Критерием установления равновесия считали постоянство pH в течение длительного времени. После установления равновесия в системе осадок отделяли от раствора центрифугированием, высушивали при комнатной температуре и исследовали методом рентгенофазового анализа. Насыщенный водный раствор анализировали на содержание урана (VI) и ванадия (V) с помощью фотометрических методик, адаптированных к исследуемым системам.

Рентгенограммы соединений записывали на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, излучение CuK_{α}). pH растворов измеряли на pH-метре pH 410 (Аквилон) со стеклянным электродом ЭСК – 10601/7. Все синтезированные соединения и реактивы, используемые в данной работе, соответствовали квалификации ХЧ. В экспериментах использовали дистиллированную воду и растворы NaOH без примеси CO_2 . Для отделения твердой фазы от насыщенного раствора использовали центрифугу ЦЛН-2. Центрифугирование проводили при скорости 9000 оборотов в минуту. Фотометрические измерения проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-1650. Интенсивность рассеянного излучения измеряли с помощью нефелометра НФМ (Россия). Статистическую обработку результатов и математическое моделирование состояния гетерогенных систем проводили с помощью компьютерной программы Mathcad 2000 Professional.

Глава III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

III.1. Особенности формирования структуры уранованадатов различных элементов

Чтобы понять причины низкой растворимости труднорастворимых соединений урана состава $\text{A}^k(\text{VUO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а также объяснить закономерности, наблюдаемые в ряду рассматриваемых соединений, необходимо изучить особенности формирования структуры уранованадатов. Установлено, что исследуемые соединения имеют слоистую структуру, причем слои

образованные пентагональными бипирамидами урана (VI) и квадратными пирамидами ванадия (V), несут отрицательный заряд, который компенсируется катионом элемента A^k , расположенного в межслоевом пространстве. Кроме того в структуре уранованадатов содержится молекулярная вода, причем ее количество непосредственно зависит от природы элемента A^k . Проведенные рентгенографические исследования показали, что все представители рассматриваемого ряда соединений являются формульными, кристаллографическими и функциональными аналогами, а параметры их элементарных ячеек в рамках тетрагональной сингонии близки друг другу.

Установлено, что в ряду уранованадатов щелочных элементов наблюдается увеличение объема элементарной ячейки в зависимости от радиуса атома A^I , что в свою очередь связано с возрастанием межслоевого параметра a , характеризующего межслоевое расстояние. Также заметное изменение параметра c связано с наличием или отсутствием в их структуре кристаллизационной воды. По этой причине для производного лития характерно наибольшее значение параметра c , поскольку в его структуре слои расходятся на такое расстояние, которое позволяет включить две молекулы H_2O . Производные других щелочных элементов не содержат в своем составе молекулярную воду, что заметно сказывается на уменьшении параметра c . Сопоставление значений параметров элементарных ячеек уранованадатов f-переходных элементов с производными щелочных, щелочноземельных и d-переходных элементов, позволяет отметить, что наибольшее различие наблюдается также в величинах параметра c . Для соединений $A^{III}(VUO_6)_3 \cdot nH_2O$ этот параметр принимает наибольшее значение, что указывает на наличие в их структуре наибольшего межслоевого расстояния.

ИК-спектроскопическое исследование уранованадатов щелочных, щелочноземельных, d- и f-переходных элементов, а также проведенное отнесение полос позволило более полно охарактеризовать их строение. Структурное и функциональное подобие слоев и аналогичное строение

исследуемых соединений, в общем, проявляется близкими по положению и относительной интенсивности групповыми частотами колебаний молекулярной воды, групп VO_4^{3-} и UO_2^{2+} в ИК спектрах. Расщепление полос валентных и деформационных колебаний квадратной пирамиды VO_5 в ИК-спектрах уранованадатов различных элементов на составляющие связано с различной длиной связей U-O, которые участвуют в формировании уранильных цепочек. Наличие интенсивных полос в области $900\text{-}880\text{ см}^{-1}$ указывает на образование ураном в пентагональных бипирамидах UO_7 всех соединений двух аксиально укороченных связей $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ повышенной кратности. Полоса поглощения в области 1622 см^{-1} для уранованадатов состава $\text{A}^k(\text{VUO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$, соответствующая деформационному колебанию воды, свидетельствует о молекулярной форме ее нахождения в кристаллической структуре этих соединений, а о наличии разветвленной сети водородных связей можно судить по широкой полосе валентного колебания воды в области 3380 см^{-1} .

Отсутствие молекулярной воды в структуре соединений $\text{A}^I\text{VUO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в наибольшей степени связано с ненаправленностью ионной связи $\text{A}^I - \text{O}$. Атомы A^I легко реализуют свои координационные возможности за счет атомов кислорода, находящихся в структуре полиэдров ванадия и урана. В этой связи молекулярная вода, как компенсатор координационной емкости межслоевых атомов A^I , остается практически невостребованной, что подтверждается сохранением кристаллической структуры солей щелочных элементов в процессе их полной дегидратации. Наличие молекул H_2O в $\text{A}^{II}(\text{VUO}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ обусловлено не только более высокой энергией гидратации A^{2+} , но и более ковалентно-направленным характером связи $\text{A}^{II} - \text{O}$, что значительно сокращает возможность участия атомов кислорода, находящихся в слое, в формировании координационного окружения элемента A^{II} . Подтверждением этому является разрушение кристаллической структуры уранованадатов щелочноземельных и d- и f-переходных элементов в процессе полной дегидратации. Уранованадаты редкоземельных элементов содержат

максимальное в ряду исследуемых соединений количество молекулярной H_2O , что обусловлено наиболее высокой энергией гидратации A^{3+} и выраженным ковалентным характером связей $A^k - \text{O}$ в координационном полиэдре межслоевого атома.

Заметное функциональное подобие уранованадатов щелочных элементов характерно для достаточно широкого диапазона ионных радиусов A^k от 0.76 \AA для Li^+ до 1.67 \AA для Cs^+ , в пределах которого находятся значения практически всех известных ионных радиусов катионобразующих элементов Периодической системы. Данное обстоятельство с точки зрения размерных факторов делает возможным получение уранованадатов с любыми по размерам катионными формами межслоевых атомов. Однако попытки получить производное бериллия, идентичного по составу ($r(\text{Be}^{2+}) = 0.45 \text{ \AA}$), были безуспешны. Это связано с тем, что значение соотношения $r(\text{Be}^{2+})/r(\text{O}^{2-}) = 0.33$ меньше нижней границы октаэдрической координации, величина которой равна 0.41 . Среди элементов третьей группы алюминий имеет наименьший по размерам атом ($r = 0.57 \text{ \AA}$). При этом он обладает достаточно высоким ионным потенциалом (Z/r), в результате чего весьма склонен к образованию устойчивого комплекса $[\text{AlOH}]^{2+}$. Этот факт обуславливает невозможность получения производного алюминия состава $A^k(\text{VUO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$, поскольку атом Al расходует часть своих координационных возможностей на образование гидроксокомплекса $[\text{AlOH}]^{2+}$, тем самым исчерпывая свою роль в качестве межслоевого элемента.

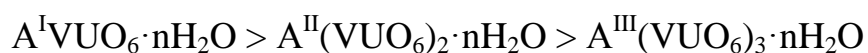
Таким образом, интервал возможных значений катионных радиусов межслоевого атома A^k не имеет ограничений сверху, а нижняя граница этого интервала находится между $r(\text{Al}^{3+}) = 0.535 \text{ \AA}$ и $r(\text{Li}^+) = 0.76 \text{ \AA}$.

III.2. Исследование состояния уранованадатов в гетерогенных водно-солевых системах

Основная часть проделанной работы была посвящена исследованию гетерогенных водно-солевых систем уранованадатов. Исследование включает в себя три основных этапа. Во-первых, это анализ твердой фазы в равновесных

гетерогенных водно-солевых системах уранованадатов, включающей установление кислотно-основных интервалов их существования, изучение процессов конверсии, идентификацию её продуктов. Во-вторых, изучение количественного состава насыщенных водных растворов, определение растворимости исследуемых соединений при различных условиях, а также расчет констант равновесия гетерогенных реакций растворения. В-третьих, исследование качественного состава насыщенных водных растворов, включающее построение диаграмм состояния урана (VI), ванадия (V) и других структурообразующих элементов.

Проведенные исследования показали, что поведение уранованадатов в водном растворе подчиняется общим закономерностям. Наиболее существенное влияние на состояние исследуемых соединений в гетерогенных водно-солевых системах оказывает кислотность среды. Величина pH водного раствора определяет кислотно-основные границы существования уранованадатов в водных растворах, природу вторичных донных фаз и растворимость кристаллического вещества. В целом уранованадаты различных элементов сохраняют свой состав и структуру при контакте с водными растворами в достаточно широком, но всё же ограниченном интервале pH. Величина этого интервала варьирует в зависимости от вида структурообразующих элементов. Так, гидролитическая устойчивость уменьшается в следующем ряду соединений:



В целом исследуемые соединения сохраняют свою структуру в гетерогенных водно-солевых системах при pH от 0÷2.4 до 11÷14. Это подтверждается совпадением рентгенограмм донных фаз исследуемых соединений в указанном интервале pH с известными литературными данными (рисунок 1).

За пределами установленных интервалов существования структура уранованадатов разрушается с образованием соединений иного состава и

строения. Природа образующихся соединений также зависит от pH раствора, равновесного с донной фазой. В кислых средах при $\text{pH} < 2$ исходные соединения конвертируют в оксид ванадия в соответствии с реакцией:

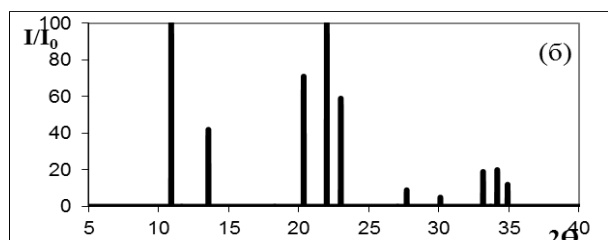
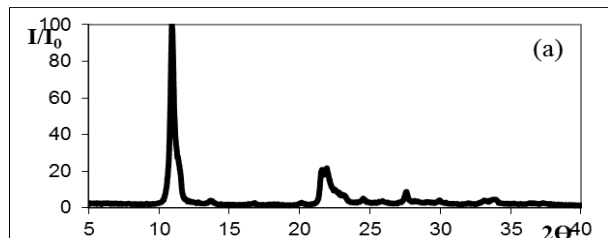
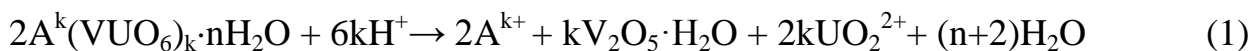


Рисунок 1. Рентгенограмма донной фазы в системе « $\text{LiVUO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(к)}$ - водный раствор» (а – полученная нами донная фаза $\text{LiVUO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в H_2O , б – литературные данные)

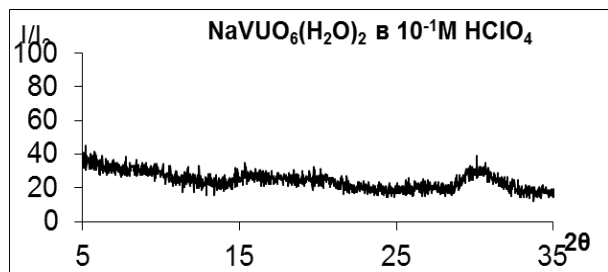


Рисунок 2. Рентгенограмма донной фазы $\text{NaVUO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в кислой среде.

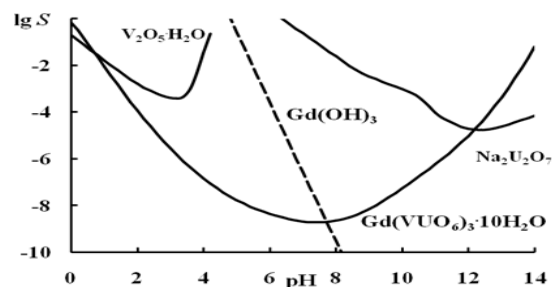


Рисунок 3. Расчетные кривые растворимости $\text{Gd}(\text{VUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{OH})_3$, $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ (расчет проведен без учета конверсии)

Из рисунка 2 видно, что разрушение кристаллической структуры уранованадатов в этих условиях происходит с образованием аморфного соединения. Мы предполагаем, что в результате деструкции уранованадатов в этой области образуется гидратированный оксид ванадия. В пользу этого свидетельствуют многочисленные литературные данные о низкой растворимости оксида ванадия в этих условиях. Это заключение согласуется и с результатами рентгенофлуоресцентного анализа равновесной донной фазы, свидетельствующими об отсутствии в ней урана и межслоевого элемента.

Кроме того, на рисунке 3 представлены кривые растворимости уранованадата гадолиния и оксида ванадия (V), из которого можно сделать вывод, что в кислых средах V_2O_5 значительно хуже растворяется, чем исследуемое соединение урана.

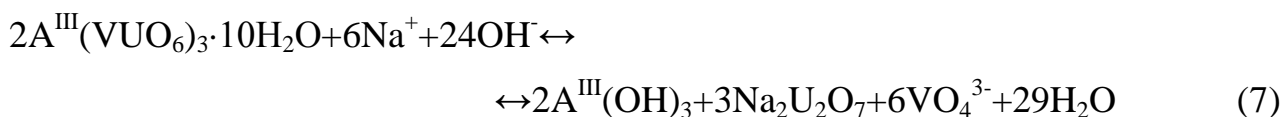
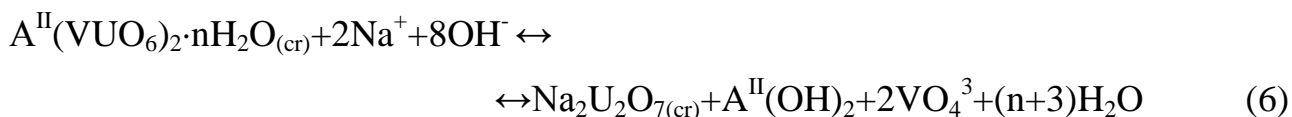
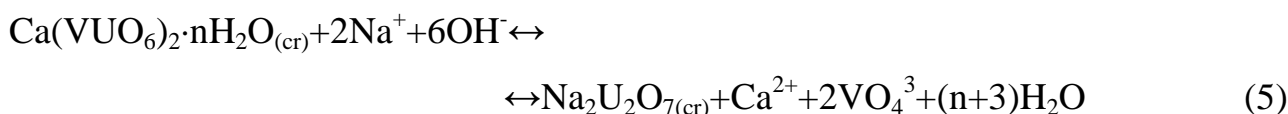
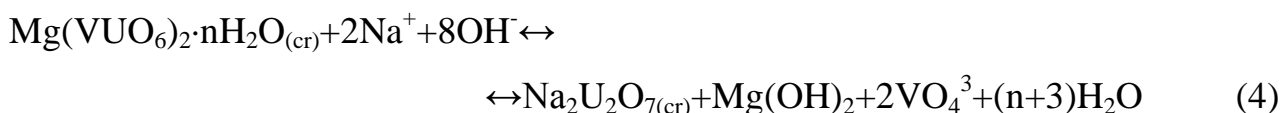
Результаты анализа водных растворов также хорошо согласуются с этими выводами.

При $\text{pH} \geq 11$ исследуемые соединения также подвергаются структурным изменениям. В этих условиях уранованадаты щелочных элементов, а также стронция и бария конвертируют в диуранаты соответствующих элементов согласно следующим уравнениям реакций:



$A^{II} - \text{Sr, Ba}$

Твердая фаза уранованадатов кальция, магния, d-переходных и редкоземельных элементов в сильнощелочных средах состоит из смеси диураната натрия и соответствующего гидроксида:



Причиной некоторого различия в образуемых продуктах конверсии исследуемых соединений является различная химическая активность атомов межслоевых элементов. Так, например, уранованадаты бария и стронция по химическим свойствам более близки к щелочным элементам, образуя соединения с ионными связями, поэтому аналогично последним в щелочной области они трансформируются в соответствующие диуранаты согласно уравнению реакции 3. Уранованадат магния близок к соединениям d-переходных элементов и для них характерно образование соединений с

ковалентными связями. Поэтому в щелочных средах они не могут образовывать соответствующие диуранаты, в результате чего выпадают в виде гидроксидов, нерастворимых в воде. Анализ научной литературы показал отсутствие информации о синтезе диураната магния, также как и диуранатов d-переходных элементов, что подтверждает невозможность их образования в исследуемых гетерогенных системах. Уранованадат кальция в меньшей степени проявляет аналогию с d-переходными элементами, поэтому при его разрушении образуется диуранат натрия, а сам кальций полностью переходит в раствор согласно уравнению 5.

Результаты фотометрического анализа насыщенных водных растворов хорошо согласуются с процессами конверсии, происходящими в твердой фазе.

Согласно данным, представленным в таблице 2, в слабокислой, нейтральной и слабощелочной средах уранованадаты растворяются конгруэнтно. При этом соотношение концентраций U (VI) и V (V) в растворе становится 1:1 (таблица 2), растворимость при этом минимальна и принимает значения 10^{-8} - 10^{-5} моль/л. Следует отметить, что в зависимости от вида межслоевого атома растворимость соединений при переходе от производных щелочных элементов к соединениям редкоземельных элементов уменьшается, что связано с увеличением энергии кристаллической решетки соединений в указанном ряду.

В сильноокислых и сильнощелочных средах, где происходит трансформация исходного соединения, соотношение структурообразующих элементов становится иным. В ультракислой области, когда ванадий (V) переходит в твердую фазу в виде аморфного V_2O_5 , концентрация урана в водном растворе превалирует на несколько порядков и достигает значений 10^{-4} – 10^{-2} моль/л (таблица 2). Обратная тенденция наблюдается в сильнощелочной области, когда уранованадаты конвертируют в диуранаты и гидроксиды соответствующих металлов. При этом концентрация урана (VI) в растворе

значительно падает, а ванадия (V) – возрастает на несколько порядков и принимает значения до $10^{-4} - 10^{-2}$ моль/л (таблица 2).

Таблица 2. Концентрации U (VI) и V(V) в насыщенных водных растворах соединений $A^{II}(VUO_6)_2 \cdot nH_2O$ (25°C).

растворитель	характеристика равновесной системы / исходная твердая фаза	Mg(VUO ₆) ₂ ·5H ₂ O	Ca(VUO ₆) ₂ ·8H ₂ O
		$1 \cdot 10^{-1}$ HClO ₄	pH
C _V , моль/л	$(4.39 \cdot 0.21) \cdot 10^{-3}$		$(6.14 \cdot 0.24) \cdot 10^{-3}$
C _U , моль/л	$(2.20 \cdot 0.10) \cdot 10^{-2}$		$(1.05 \cdot 0.05) \cdot 10^{-2}$
$1 \cdot 10^{-2}$ HClO ₄	pH	2.74	2.43
	C _V , моль/л	$(6.70 \cdot 0.24) \cdot 10^{-5}$	$(1.67 \cdot 0.07) \cdot 10^{-4}$
	C _U , моль/л	$(2.15 \cdot 0.11) \cdot 10^{-3}$	$(2.02 \cdot 0.10) \cdot 10^{-3}$
$1 \cdot 10^{-3}$ HClO ₄	pH	3.33	3.14
	C _V , моль/л	$(1.39 \cdot 0.05) \cdot 10^{-5}$	$(1.49 \cdot 0.07) \cdot 10^{-5}$
	C _U , моль/л	$(1.48 \cdot 0.06) \cdot 10^{-5}$	$(1.33 \cdot 0.06) \cdot 10^{-5}$
H ₂ O	pH	6.83	5.67
	C _V , моль/л	$(3.14 \cdot 0.11) \cdot 10^{-6}$	$(4.82 \cdot 0.18) \cdot 10^{-6}$
	C _U , моль/л	$(3.22 \cdot 0.13) \cdot 10^{-6}$	$(4.99 \cdot 0.23) \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-3}$ NaOH	pH	7.37	7.92
	C _V , моль/л	$(3.54 \cdot 0.12) \cdot 10^{-5}$	$(3.44 \cdot 0.15) \cdot 10^{-5}$
	C _U , моль/л	$(3.41 \cdot 0.17) \cdot 10^{-5}$	$(3.54 \cdot 0.16) \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-2}$ NaOH	pH	11.62	11.88
	C _V , моль/л	$(1.86 \cdot 0.07) \cdot 10^{-4}$	$(3.32 \cdot 0.14) \cdot 10^{-4}$
	C _U , моль/л	$(9.96 \cdot 0.32) \cdot 10^{-5}$	$(2.70 \cdot 0.10) \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-1}$ NaOH	pH	13.00	13.00
	C _V , моль/л	$(4.06 \cdot 0.12) \cdot 10^{-3}$	$(2.46 \cdot 0.10) \cdot 10^{-3}$
	C _U , моль/л	$(8.22 \cdot 0.34) \cdot 10^{-4}$	$(5.71 \cdot 0.26) \cdot 10^{-5}$

Для расширения области использования полученных экспериментальных данных на следующем этапе работы по данным о растворимости были рассчитаны значения ПР труднорастворимых уранованадатов. Для этого переход в раствор труднорастворимого соединения представили в виде следующей реакции:



Константа равновесия этой реакции является произведением растворимости K_S :

$$K_S (A^k (VUO_6)_k \cdot nH_2O) = a(A^{k+}) \cdot a(UO_2^{2+})^k \cdot a(VO_4^{3-})^k \quad (9)$$

При расчете активностей ионов, фигурирующих в этом уравнении, учитывали, что U (VI), V (V) и A (k) в водных растворах существуют в виде различных ионно-молекулярных форм. В таблице 3 представлены значения произведений растворимости всех исследуемых соединений $A^k(VUO_6)_k$ рассчитанные по данным о растворимости уранованадатов в том интервале pH, в котором исходная твердая фаза сохраняется в количестве не менее 97%.

Таблица 3. Произведения растворимости уранованадатов состава $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$

Соединение	lgK _s	Соединение	lgK _s
LiVUO ₆ ·2H ₂ O	-28.7±0.3	Pb(VUO ₆) ₂ ·4H ₂ O	-60.4±0.5
NaVUO ₆	-30.5±0.3	La(VUO ₆) ₃ ·10H ₂ O	-90.3±0.8
KVUO ₆	-31.5±0.4	Ce(VUO ₆) ₃ ·10H ₂ O	-88.5±0.8
RbVUO ₆	-32.6±0.3	Pr(VUO ₆) ₃ ·10H ₂ O	-87.8±0.8
CsVUO ₆	-33.5±0.4	Nd(VUO ₆) ₃ ·10H ₂ O	-88.8±0.8
TlVUO ₆	-34.6±0.4	Sm(VUO ₆) ₃ ·10H ₂ O	-91.4±0.8
Mg(VUO ₆) ₂ ·5H ₂ O	-56.1±0.5	Eu(VUO ₆) ₃ ·10H ₂ O	-91.3±0.8
Ca(VUO ₆) ₂ ·5H ₂ O	-57.8±0.5	Gd(VUO ₆) ₃ ·10H ₂ O	-91.3±0.8
Sr(VUO ₆) ₂ ·5H ₂ O	-58.8±0.5	Tb(VUO ₆) ₃ ·10H ₂ O	-88.5±0.8
Ba(VUO ₆) ₂ ·5H ₂ O	-60.9±0.5	Dy(VUO ₆) ₃ ·10H ₂ O	-87.8±0.8
Mn(VUO ₆) ₂ ·4H ₂ O	-58.7±0.5	Ho(VUO ₆) ₃ ·10H ₂ O	-86.6±0.8
Fe(VUO ₆) ₂ ·4H ₂ O	-58.0±0.7	Er(VUO ₆) ₃ ·10H ₂ O	-89.5±0.8
Co(VUO ₆) ₂ ·4H ₂ O	-57.7±0.5	Tm(VUO ₆) ₃ ·10H ₂ O	-91.2±0.8
Ni(VUO ₆) ₂ ·4H ₂ O	-56.7±0.5	Yb(VUO ₆) ₃ ·10H ₂ O	-92.4±0.8
Cu(VUO ₆) ₂ ·4H ₂ O	-58.9±0.5	Lu(VUO ₆) ₃ ·10H ₂ O	-93.0±0.8
Zn(VUO ₆) ₂ ·4H ₂ O	-57.4±0.5	Y(VUO ₆) ₃ ·10H ₂ O	-88.0±0.8
Cd(VUO ₆) ₂ ·4H ₂ O	-60.3±0.5		

На рисунке 4 представлены полученные зависимости значений произведений растворимости уранованадатов от радиуса иона межслоевого атома.

Из рисунка 4, видно, что для производных щелочных и щелочноземельных элементов графическая зависимость имеет вид прямой и значения lgK_s уменьшаются с увеличением радиуса межслоевого атома. Это свидетельствует

об увеличении устойчивости соединений в этих рядах, обусловленное увеличением ионной составляющей связи металл-кислород.

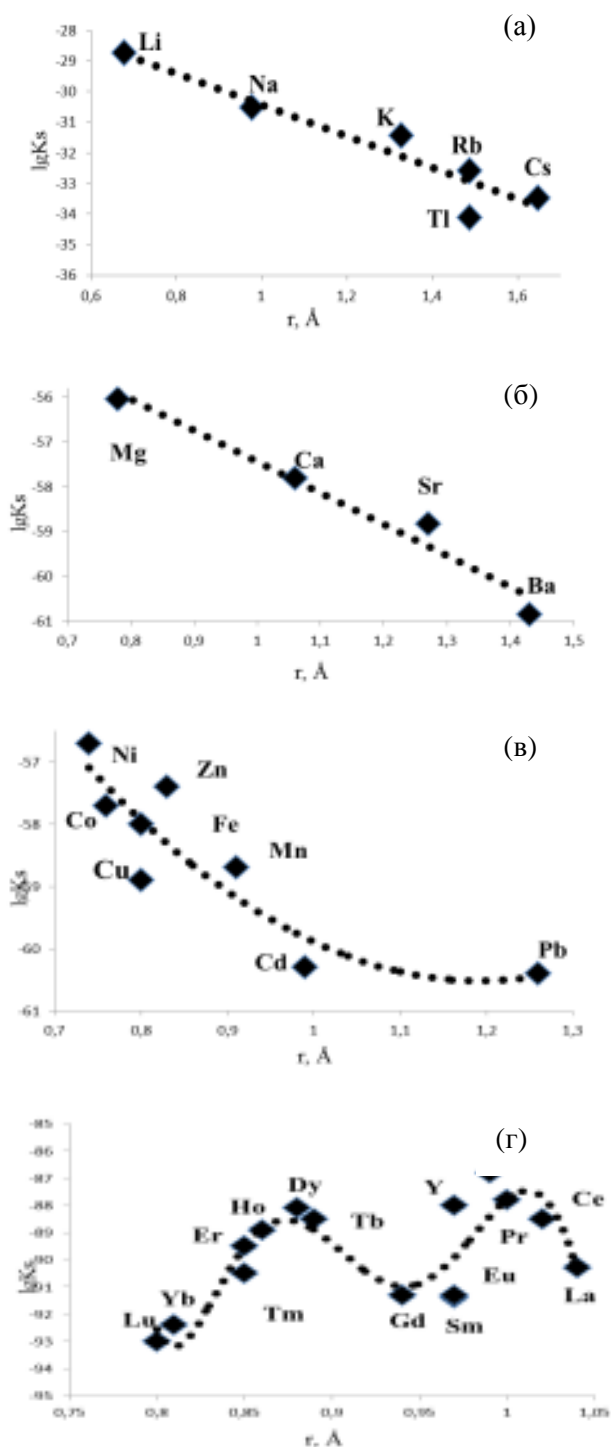


Рисунок 4. Зависимость $\lg K_S$ от ионного радиуса Å^k уранованадатов щелочных (а), щелочноземельных (б), d-переходных (в) и редкоземельных элементов (г).

Графическая зависимость для производных d-переходных элементов неоднозначна. Из рисунка видно, что наблюдается тенденция к уменьшению значения $\lg K_S$, однако она не связана с радиусом межслоевого элемента.

Влияние вида редкоземельного элемента на величину $\lg K_S$ соединений также проявляется незначительно. Величины их констант различаются менее чем на три порядка и соответствующая зависимость имеет вид, характерный для многих соединений редкоземельных элементов, что проявляется во внутрилантаноидной

периодичности изменения свойств и характерном гадолиниевом изломе. Таким образом, по данным о растворимости уранованадатов в водных растворах были рассчитаны произведения растворимости 33 соединений.

Немаловажным аспектом

данной работы является исследование ионно-молекулярного состава

насыщенных водных растворов уранованадатов различных элементов. Поэтому используя совокупность экспериментальных данных и литературной информации, были построены диаграммы состояния урана и ванадия в водном растворе. Из рисунка 5 видно, что в кислой области, где соединения находятся в виде гидратированного оксида ванадия, преобладают катионные формы и урана, UO_2^{2+} , и ванадия VO_2^+ .

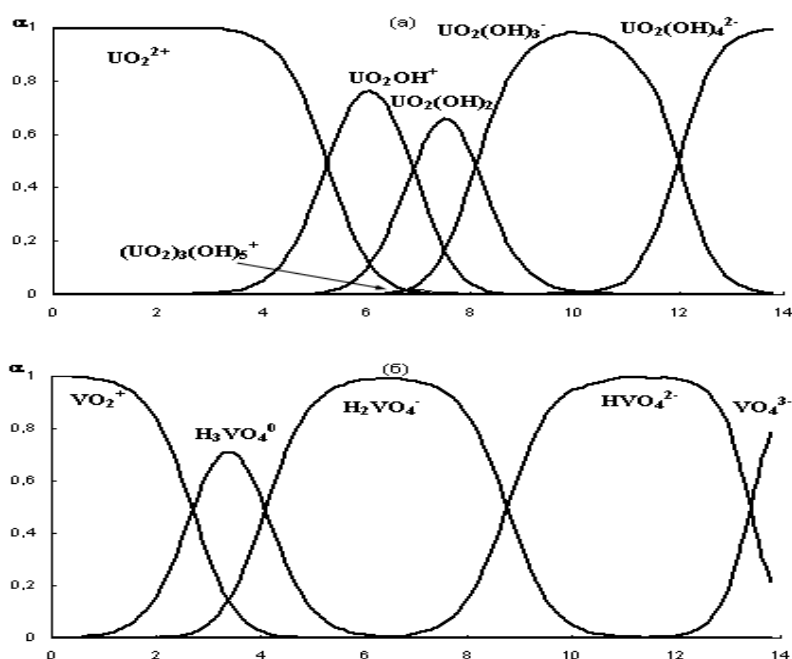


Рисунок 5. Диаграммы состояния урана (VI) - (а) и ванадия (V) - (б) в насыщенных водных растворах.

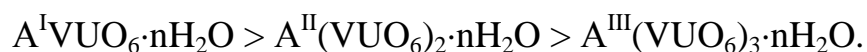
полностью протонированной формы к беспротонной форме. Межслоевые элементы в кислых средах также находятся в виде катионной формы. При переходе в щелочную область для производных d-переходных и редкоземельных элементов характерно увеличение числа гидроксидных групп, что напрямую связано с выпадением в донной фазе гидроксидов соответствующих металлов. Таким образом, был исследован состав водных растворов уранованадатов, и установлено, что в зависимости от кислотности среды доминируют различные ионно-молекулярные формы урана и ванадия, что еще раз подтверждает существование в указанных интервалах pH различных соединений.

В слабокислой, нейтральной и щелочной средах уран находится в растворе в виде различных гидроксильных форм. Ванадий в этих же условиях присутствует преимущественно в виде ортованадат-ионов, причем при увеличении pH происходит переход от

ВЫВОДЫ

1. Выполнено комплексное исследование физико-химического состояния гетерогенных равновесных систем « $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O_{(cr)}$ - водный раствор». Установлено, что поведение исследованных уранованадатов подчиняется общим закономерностям, что вызвано их структурным и функциональным подобием. Наиболее существенное влияние на состояние исследованных соединений в гетерогенных водно-солевых системах оказывает кислотность среды. Величина рН водного раствора определяет кислотно-основные интервалы существования уранованадатов в водных растворах и их растворимость.

2. Установлено, что химическая устойчивость в рассматриваемом ряду соединений возрастает в следующем направлении:



Производные щелочных и щелочноземельных элементов сохраняют состав и структуру при контакте с водными растворами в широком интервале рН от 0-2 до 12.2-14, тогда как уранованадаты d-переходных и редкоземельных элементов сохраняют свою индивидуальность в более узком интервале рН от 1.6-2.4 до 10.4-11.8. Такая разница в кислотно-основных интервалах существования исследуемых соединений обусловлено различными химическими свойствами межслоевого атома.

3. Исследован механизм процесса конверсии. Установлено, что за пределами границ устойчивости уранованадаты трансформируются в другие соединения. При этом состав и строение образующихся соединений определяется не только кислотностью среды, но и свойствами межслоевого атома.

4. Показано, что растворимость исследованных уранованадатов минимальна в слабокислых, нейтральных и слабощелочных растворах и увеличивается на несколько порядков при переходе к более кислым и щелочным растворам. В целом при одинаковой кислотности среды величина

растворимости уранованадатов уменьшается с увеличением радиуса межслоевого атома, что обусловлено возрастанием ионной составляющей связи $A^k - O$ в структуре соединений.

5. Проведено количественное описание равновесий в гетерогенных водно-солевых системах уранованадатов с использованием аппарата равновесной термодинамики. Это позволило вычислить значения произведений растворимости 33 труднорастворимых соединений урана.

6. Для широкого интервала кислотности среды и ионной силы равновесных растворов проведена оценка адекватности предлагаемого физико-химического описания состояния равновесия в системах « $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O_{(T)}$ –водный раствор» прямым экспериментальным данным путем расчета кривых растворимости, построения диаграмм состояния твердых донных фаз и диаграмм состояния основных структурообразующих элементов в водных растворах.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование ортованадата уранила состава $(UO_2)_3(VO_4)_2 \cdot 4H_2O$ / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, А.В. Князев, **А. А. Еремина** // Журнал неорганической химии. – 2012. – Т. 58. – № 5 – С. 578-581.
2. Нипрук, О.В. Исследование состояния ортованадата уранила состава $(UO_2)_3(VO_4)_2 \cdot 4H_2O$ в водных растворах / О.В. Нипрук, Н.Г. Черноруков, **А.А. Волочай**, М.И. Арова // Журнал общей химии. – 2013. – Т. 83. – №4 – С. 546-552.
3. Нипрук, О.В. О роли межслоевых атомов M^k и молекул H_2O в формировании структуры уранованадатов состава $M^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$ / О.В. Нипрук, Н.Г. Черноруков, **А.А. Еремина** // Журнал неорганической химии. – 2013. – № 11. – С. 1432-1437.
4. **Еремина, А. А.** Исследование гетерогенных равновесий в насыщенных водных растворах уранованадатов щелочных элементов / А. А. Еремина, Ю. П.

Пыхова, Н.С. Годованова // Сборник тезисов докладов V Региональной конференции молодых ученых. – Иваново. – 2010. – С.72-73.

5. **Eremina, A.** Synthesis and study of uranyl orthovanadate $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. / A. Eremina, O. Nipruk, N. Chernorukov // Booklet of abstracts of 3rd - International Nuclear Chemistry Congress. – Italy. Palermo. – 2011. – P. 52.

6. **Волочай, А. А.** Исследование состояния ортованадата уранила состава $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в водных растворах / А.А. Волочай // Материалы XIX Молодежной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов". – Москва. – 2012. – С. 236.

7. Nipruk, O. Investigation of uranovanadates of the alkali and alkaline earth elements state in the saturated aqueous solutions / O. Nipruk, N. Chernorukov, **A. Volochay** // 21-st -International Conference Nuclear Energy for New Europe. – Ljubljana. – 2012. – P. 80.

8. Черноруков, Н.Г. Исследование состояния фосфатов, арсенатов и ванадатов уранила в водных растворах / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, **А.А. Еремина** // Тезисы 7-ой Российской конференции по радиохимии «Радиохимия 2012». – Димитровград. – С. 65.

9. **Еремина, А.А.** Физико-химическое исследование состояния уранованадатов состава $\text{A}^k(\text{VUO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A}^k - \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba}$) // А.А. Еремина, К.А. Чаплиева // 17-я Нижегородская сессия молодых ученых (естественные, математические науки). – 2012.

10. **Еремина, А.А.** Исследование гетерогенных равновесий в насыщенных водных растворах уранованадатов щелочных элементов / А. А. Еремина, Ю. П. Пыхова, Н.С. Годованова // Сборник тезисов докладов V Региональной конференции молодых ученых. Иваново. – 2010. – С.72-73.