

На правах рукописи

ЗАХАРЫЧЕВА НАТАЛЬЯ СЕРГЕЕВНА

**СОСТОЯНИЕ УРАНОСИЛИКАТОВ И УРАНОГЕРМАНАТОВ
В НАСЫЩЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

02.00.01 – неорганическая химия

химические науки

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород
2013

Работа выполнена на кафедре аналитической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Научный руководитель: **Нипрук Оксана Валентиновна**
кандидат химических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Князев Александр Владимирович**
доктор химических наук, профессор
(ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»,
г. Нижний Новгород)

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

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева» (г. Нижний Новгород)

Защита состоится « » мая 2013 г. в часов на заседании диссертационного совета 212.166.08 по химическим наукам при ФГБОУ ВПО «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 « » апреля 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, профессор

Сулейманов Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования. Фундаментальной проблемой радиохимии и неорганической химии является создание новых классов соединений урана, всестороннее их исследование, установление закономерностей изменения свойств в зависимости от состава и строения соединений, изучение направлений их практического использования. Структурные исследования соединений урана, их кристаллохимическая систематика, изучение термической и химической устойчивости, исследование состояния в водных растворах, установление кислотно-основных границ существования соединений, идентификация продуктов их конверсии – это далеко не полный перечень задач, решение которых направлено на развитие теории и практики радиохимии и установление взаимосвязи в ряду состав – строение – свойства. Подобная информация для урановых соединений, кроме фундаментального интереса, необходима для выбора наиболее эффективных схем ограничения миграции радиоактивных элементов техногенного происхождения при их попадании в окружающую среду и оптимизации режимов различных технологических процессов с участием урана.

Ураносиликаты и ураногерманаты принадлежат классу урановых соединений с общей формулой $A^k(\text{H}\text{B}^{\text{IV}}\text{UO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где A^k – элементы в степени окисления +1, +2, +3, B^{IV} – Si, Ge. Некоторые из соединений этого ряда, такие как болтвудит $\text{KHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, складовскит $\text{Mg}(\text{HSiUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, уранофан $\text{Ca}(\text{HSiUO}_6)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, купроскладовскит $\text{Cu}(\text{HSiUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, встречаются в природе в виде минеральных образований. Аналогичные соединения германия в силу его значительной рассеянности и низкого содержания в земной коре минералов не образуют. Близость свойств кремния и германия и аналогичный состав обуславливают структурное, фазовое и функциональное подобие их соединений.

Имеющаяся в научной литературе информация посвящена преимущественно синтезу $A^k(\text{H}\text{B}^{\text{IV}}\text{UO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в лабораторных условиях, исследованию их кристаллографических характеристик, функционального состава и термической

устойчивости. Любое направление использования этих соединений, а также прогнозирование поведения урана техногенного происхождения в окружающей среде невозможно без информации о состоянии урановых соединений в водных средах. К настоящему времени в литературе известны работы, посвященные определению растворимости ураносиликатов щелочных и щелочноземельных элементов. Данные о состоянии ураносиликатов 3d-переходных и редкоземельных элементов в водных растворах отсутствуют. В литературе также нет какой-либо информации о поведении ураногерманатов в водных растворах.

В связи с этим комплексное исследование ураносиликатов и ураногерманатов различных элементов в гетерогенных водно-солевых системах представляется весьма актуальным.

Цели и задачи работы. Цель работы заключалась в исследовании состояния ураносиликатов и ураногерманатов в насыщенных водных растворах. В соответствие с поставленной целью были сформулированы следующие задачи:

- разработка и адаптация методов синтеза; исследование состава, строения и свойств полученных соединений; установление особенностей формирования структуры и структурного подобия ураносиликатов и ураногерманатов;
- изучение качественного и количественного состава равновесных растворов и твердых фаз в исследуемых гетерогенных водно-солевых системах; установление кислотно-основных границ существования соединений и идентификация продуктов их конверсии; определение химической устойчивости и растворимости соединений;
- разработка физико-химического описания состояния исследуемых гетерогенных водно-солевых систем; расчет с помощью предложенного описания и экспериментальных данных о растворимости констант равновесия гетерогенных реакций растворения ураносиликатов и ураногерманатов;
- моделирование состояния соединений в водных растворах в широком интервале кислотности; построение диаграмм состояния урана (VI), кремния (IV), германия (IV) и других структурообразующих элементов в равновесных водных растворах и твердых фазах.

Научная новизна. В ходе диссертационного исследования впервые были систематизированы, сопоставлены и охарактеризованы ураносиликаты и ураногерманаты с общей формулой $A^k(НВ^{IV}UO_6)_k \cdot nH_2O$. Изучены факторы, определяющие их состав и строение, установлена роль молекулярной воды и межслоевого атома A^k в формировании структуры урановых соединений. Оптимизированы методы синтеза ураносиликатов и ураногерманатов щелочных, щелочноземельных, 3d-переходных элементов. Предложена методика синтеза, и впервые получены ураногерманаты редкоземельных элементов. На основании данных рентгенографии, ИК-спектроскопии, химического, рентгенофлуоресцентного и дифференциально-термического анализа исследованы состав и строение соединений, установлено их полное кристаллографическое и функциональное подобие, изучены процессы дегидратации и термораспада.

Впервые изучено состояние $A^k(НВ^{IV}UO_6)_k \cdot nH_2O$ в насыщенных водных растворах в широком интервале значений pH 0÷14. В ходе исследования определены кислотно-основные интервалы, в которых соединения сохраняют свою индивидуальность, установлено влияние вида атомов A^k и B^{IV} на процессы конверсии и растворимость ураносиликатов и ураногерманатов. Получены экспериментальные данные о растворимости $A^k(НВ^{IV}UO_6)_k \cdot nH_2O$, изучены пути и механизмы их трансформации в другие соединения, такие как оксиды кремния и германия, гидроксиды 3d- и f-переходных элементов, диуранаты щелочных элементов.

На основании экспериментальных исследований проведено качественное и количественное описание состояния гетерогенных водно-солевых систем «твердая фаза - раствор» с участием ураносиликатов и ураногерманатов. Для проверки адекватности разработанного описания и полученных данных проведено теоретическое и экспериментальное моделирование состояния $A^k(НВ^{IV}UO_6)_k \cdot nH_2O$ в химически активных средах в различных концентрационных и временных интервалах в условиях, максимально приближенных к условиям природной среды и конкретных технологических процессов.

Теоретическая и практическая значимость. Природные соединения

состава $A^k(\text{Hb}^{\text{IV}}\text{UO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – весьма распространенные объекты изучения в геохимии урана. Их синтетические аналоги являются минералоподобными сложными кристаллическими соединениями. Исследование соединений урана необходимо для дальнейшего развития химии урана как элемента, составляющего основу ядерно-топливного цикла. Разработанные методики синтеза позволяют воспроизводимо получать кристаллические образцы соединений, что необходимо для их последующего исследования и практического использования. Полученные рентгенографические данные, информация о функциональном и элементарном составе синтезированных соединений, термической устойчивости, фазовых переходах позволяют судить о строении ураносиликатов и ураногерманатов, устанавливать их место в кристаллохимической систематике соединений урана, выявлять и объяснять закономерности в ряду состав – строение – свойства.

Качественный и количественный анализ растворов исследуемых соединений в сочетании с рентгенографическим и функциональным анализом находящихся в равновесии с раствором твердых ураносодержащих фаз позволяет получать объективную информацию о физико-химии процессов формирования труднорастворимых соединений урана в условиях окружающей среды.

Приведенные в диссертации экспериментальные данные о растворимости, значения констант равновесия гетерогенных реакций растворения и термодинамические функции ураносиликатов и ураногерманатов могут быть включены в соответствующие справочные издания и использованы для решения ряда практических задач, связанных с захоронением и хранением радионуклидов и поведением урана природного и техногенного происхождения в окружающей среде.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

Объектами исследования в данной работе являются гетерогенные водно-солевые системы ураносиликатов и ураногерманатов одно-, двух- и трехвалентных элементов.

Методология и методы исследования. В работе использованы методы осаждения из раствора и ионного обмена в гидротермальных условиях для син-

теза соединений; физические и физико-химические методы исследования, включая ИК и рентгенофлуоресцентную спектроскопию, рентгенографию, фотометрический и дифференциально-термический анализ.

Степень достоверности полученных результатов. В работе автором использован комплекс различных современных физических и физико-химических методов анализа сложных неорганических соединений, что позволяет не сомневаться в высокой степени достоверности результатов проведенных исследований, которые имеют важное фундаментальное значение.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на международных конференциях 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 исследования опубликовано 4 статьи и 3 статьи принято к печати: 1. Нипрук, О.В. Синтез и исследование ураногерманатов редкоземельных элементов / О.В. Нипрук, Н.Г. Черноруков, **Н.С. Захарычева**, А.А. Волочай // ЖНХ. - 2013. (рег. № 166 - 12); 2. Нипрук, О.В. Исследование состояния ураногерманатов состава $M^{II}(HGeUO_6)_2 \cdot 6H_2O$ в водных растворах ($M^{II} - Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$) / О.В. Нипрук, Н.Г. Черноруков, **Н.С. Захарычева**, Е.Л. Кострова // ЖОХ. - 2013.(рег. № 2 - 359); 3. Nipruk, O. State of uranyl silicates $M^{II}(HSiUO_6)_2 \cdot 6H_2O_{(cr)}$ ($M^{II} - Mn, Co, Ni, Cu, Zn$) in aqueous solutions / O. Nipruk, N. Chernorukov, **N. Zakharycheva**, E. Kostrova // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. (№ JRNC-D-12-03852R1)

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 стипен-

дия Ученого совета ННГУ (2010 г.), стипендия им. Г.А. Разуваева (2011 и 2012 гг.), стипендия Президента РФ (2012 г.) и внедренческой фирмы Аналит-SHIMADZU (2012 и 2013 гг.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в ведущих рецензируемых журналах и тезисы 6 докладов на международных и всероссийских научных конференциях.

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии во всех этапах работы: от постановки задач, подготовки и выполнения эксперимента до обсуждения и оформления результатов. Большая часть приведенных в диссертации результатов исследования получена автором самостоятельно.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, главы, содержащей литературный обзор, главы с изложением экспериментальных методик, используемых реактивов, материалов, приборов и оборудования, главы с обсуждением экспериментальных данных, заключения, выводов, библиографии и приложения. Диссертация содержит 152 страницы машинописного текста, включает 24 рисунка, 38 таблиц, в том числе 11 рисунков и 18 таблиц в приложении. Список цитированной литературы включает 125 наименования 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

Глава 1 представляет собой обзор литературных данных, посвященных исследованию ураносиликатов и ураногерманатов одно-, двух- и трехвалентных элементов. В рамках этой главы представлена общая характеристика исследуемых соединений, систематизированы известные методы синтеза ураносиликатов и ураногерманатов, приведены результаты

рентгенографических исследований некоторых минеральных соединений и известные термодинамические характеристики. Основная часть первой главы посвящена анализу известных литературных данных о растворимости исследуемых соединений урана.

Глава 2 посвящена методам синтеза и исследования $A^k(HB^{IV}UO_6)_k \cdot nH_2O$ (A^k – одно-, двух- и трехвалентные элементы; B^{IV} - Si, Ge). Научная новизна синтетической части работы заключалась в адаптации известных способов синтеза методами ионного обмена и осаждения из раствора в гидротермальных условиях в направлении поиска оптимальных условий. Методы получения и выбранные условия проведения синтеза приведены в табл. 1. Синтезированные образцы были исследованы методами химического, рентгенофазового, рентгенофлуоресцентного и ИК-спектроскопического анализов с целью определения их кристаллографических характеристик и установления функционального и элементного составов.

Таблица 1. Методики синтеза $A^k(HB^{IV}UO_6)_k \cdot nH_2O$

A^k	Метод синтеза	Реагенты, условия	T, °C	Время синтеза
Щелочные	Осаждение из раствора в гидротермальных условиях	$A^I NO_3 : UO_2(NO_3)_2 : B^{IV} O_2$ 10 : 1 : 2 pH 11.5	200 /130	15 ч / 12 ч
Щелочноземельные	Ионный обмен	$KHB^{IV} UO_6 \cdot nH_2O, A^{II} Cl_2$ $v(K) : v(A^{II}) = 1 : 50$ pH 4÷5	200	12ч
3d-переходные	Ионный обмен	$KHSiUO_6 \cdot 2H_2O, A^{II} (NO_3)_2$ $v(K) : v(A^{II}) = 1 : 15$	200	5 сут
	Осаждение из раствора в гидротермальных условиях	$A^{II} Cl_2 : UO_2(CH_3COO)_2 : GeO_2$ $A^{II} : Ge : U = 1 : 2 : 2$		2 дня
Редкоземельные	Осаждение из раствора в гидротермальных условиях	$A^{III} Cl_3 : UO_2(CH_3COO)_2 : Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ $A^{III} Cl_3 : UO_2(CH_3COO)_2 : GeO_2$ $A^{III} : U : B^{IV} = 1 : 3 : 3$	90	14 сут / 10 сут

Для исследования состояния ураносиликатов и ураногерманатов в водных растворах навески (0.1 ÷ 0.3 г) синтезированных $A^k(HB^{IV}UO_6)_k \cdot nH_2O$

заливали 5-100 мл водных растворов $\text{HClO}_4 / \text{NaOH}$ ($10^{-3} \text{ M} \div 1 \text{ M}$) или H_2O . После установления равновесия в гетерогенной системе твердую фазу отделяли от раствора центрифугированием, высушивали при комнатной температуре и исследовали методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов. Содержание U (VI), Si (IV), Ge (IV) и A^k в водных растворах определяли с помощью соответствующих фотометрических методик. Рентгенограммы синтезированных образцов записывали на дифрактометре XRD - 6000 фирмы Shimadzu (излучение CuK_α). Элементный анализ соединений проводили с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-900HS фирмы Shimadzu. Исследование функционального состава $\text{A}^k(\text{H}^{\text{IV}}\text{UO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и определение колебательных характеристик их функциональных групп проводили на ИК-спектрометре FTIR-8400S фирмы Shimadzu. Фотометрическое определение содержания структурообразующих элементов в насыщенных водных растворах проводили на спектрофотометре UV-1650 фирмы Shimadzu. Термическую устойчивость изучали методом дифференциально - термического анализа на приборе Labsys фирмы Seteram, скорость подъема температуры 10 град/мин. Математическое моделирование и прогнозирование состояния гетерогенных систем осуществляли в приложении Mathcad 8.0.

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Особенности формирования структуры ураносиликатов и ураногерманатов

Исследование состояния ураносиликатов и ураногерманатов в водных растворах и установление закономерностей в ряду состав – строение – свойства требует изучения особенностей формирования их структуры. Главным структурообразующим элементом исследуемых соединений является уран (VI), который определяет слоистый мотив структуры. Слои состоят из пентагональных бипирамид урана, соединенных противоположными ребрами в бесконечные цепочки и связанных изолированными тетраэдрами кремния или германия в слое. Атомы A^k и молекулы H_2O расположены между слоями и также участву-

ют в связывании слоев друг с другом. Проведенные исследования показали, что соединения каждого из указанных семейств являются между собой кристаллографическими и функциональными аналогами. Ураносиликаты и ураногерманаты имеют близкую слоистую структуру с хорошо выраженными максимумами на рентгенограммах в области малых углов (рис. 1). Наряду с кристаллографическими характеристиками их ИК-спектры весьма близки друг к другу по числу полос поглощения, их положению и относительной интенсивности, что указывает на аналогичный характер искажения координационных полиэдров кремния, германия и урана. На рис. 2 представлены ИК-спектры ураносиликата и ураногерманата гадолиния, на которых видны группы полос деформационных и валентных колебаний молекулярной H_2O , колебаний силикатного и германатного тетраэдра и колебания уранильной группы UO_2^{2+} . Результаты исследования соединений методом дифференциально - термического анализа подтвердили, что молекулярная вода в структуре соединений выступает в роли компенсатора координационной емкости межслоевых атомов. На рис. 3 в качестве примера представлена термограмма $Pr(HGeUO_6)_3 \cdot 8H_2O$. Из рис. 3 видно, что первоначально при температуре до $76^\circ C$ одностадийно удаляются связанные слабыми водородными связями 3 молекулы H_2O на формульную единицу соединения. При этом набор рентгенографических характеристик не претерпевает каких-либо изменений, и структура ураногерманата сохраняется. Последующее удаление 5 молекул H_2O , составляющих координационное окружение редкозе-

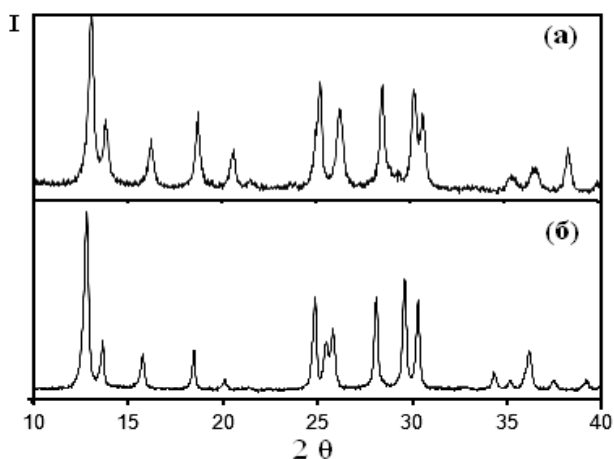


Рис 1. Рентгенограммы $KHSiUO_6 \cdot H_2O$ (а) и $KGeUO_6 \cdot 2H_2O$ (б)

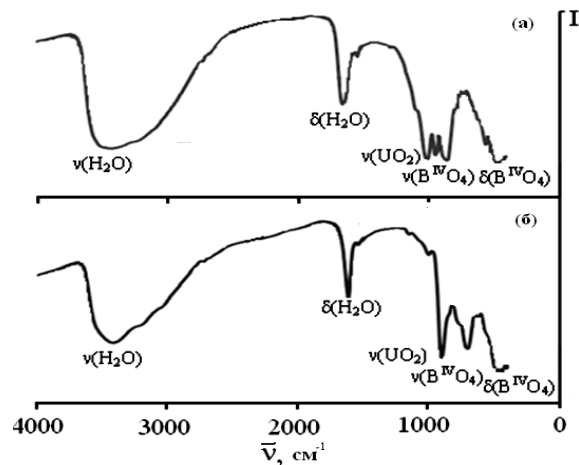


Рис 2. ИК спектры $Gd(HSiUO_6)_3 \cdot 10H_2O$ (а) и $Gd(HGeUO_6)_3 \cdot 8H_2O$ (б)

мельного элемента, в интервале 229-286°C, также проходит в одну стадию и приводит к разрушению кристаллической решетки до аморфного состояния. Полное обезвоживание в результате конденсации гидроксогрупп в составе германийкислородного тетраэдра наблюдается в широком температурном интервале 500-700°C. Оно завершается разложением ураногерманата и кристаллизацией выше 830°C соединений U_3O_8 , GeO_2 и Al_2O_3 . Проведенные исследования подтвердили роль H_2O в стабилизации структуры соединений. Количество мо-

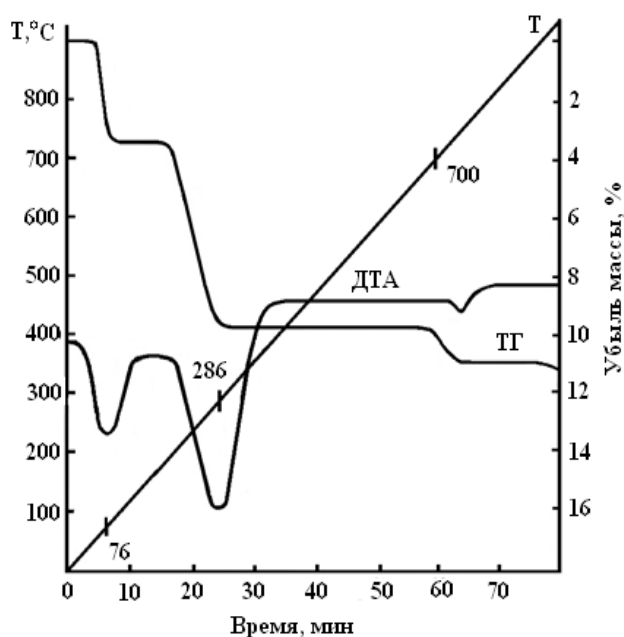


Рис. 3. Термограмма $Pr(HGeUO_6)_3 \cdot 8H_2O$

лекулярной воды в структуре соединений зависит от энергии гидратации межслоевого атома. Небольшое и практически одинаковое количество молекулярной H_2O в структуре производных щелочных элементов связано с ненаправленностью ионной связи $A^I - O$. В связи с этим межслоевые атомы щелочных элементов легко приспособляются к образованию связей и реализуют свои координационные возможности за счет любых

атомов кислорода, находящихся в структуре слоя. В результате молекулярная H_2O как компенсатор координационной емкости межслоевых атомов щелочных элементов остается практически невостребованной. Это подтверждается сохранением кристаллического состояния соединений щелочных элементов в процессе их полной дегидратации. Значительно большее количество молекулярной воды в составе $A^{II}(Hb^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O$ связано как с более высокой энергией гидратации A^{2+} , так и со значительно более ковалентным характером связи $A^{II} - O$, определяющим строгую направленность связывающих гибридных орбиталей в координационном полиэдре межслоевого атома. В этом случае его координационное окружение не может быть сформировано за счет жестко фиксированных

атомов кислорода слоя и реализуется в результате включения в него атомов кислорода молекулярной воды. Подтверждением этому является разрушение кристаллических решеток ураносиликатов и ураногерманатов состава $A^{II}(Hb^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O$ в процессе дегидратации, в отличие от производных щелочных элементов. Максимальное количество молекулярной H_2O в структуре производных редкоземельных элементов объясняется увеличением энергии гидратации и ковалентной составляющей связей $A^k - O$ в ряду $A^+ < A^{2+} < A^{3+}$, поэтому A^{III} образуют с молекулярной водой координационные многогранники со строго ориентированными валентными связями.

В целом, результаты химического, рентгенофазового, рентгенофлуоресцентного и ИК-спектроскопического анализов показали формульную, рентгенографическую и функциональную аналогию $A^k(Hb^{IV}UO_6)_k \cdot nH_2O$. Ураногерманаты подобны ураносиликатам по совокупности полученных характеристик: одинакова семерная координация U (VI) и четверная координация в полиэдрах Si (IV) и Ge (IV), аналогично положение и связывающая роль межслоевых атомов, а также функция молекулярной воды.

3.2 Исследование состояния ураносиликатов и ураногерманатов в насыщенных водных растворах

Основная часть работы посвящена исследованию гетерогенных водно-солевых систем ураносиликатов и ураногерманатов. Исследование включает в себя два основных аспекта. Во-первых, это анализ твердой фазы в равновесных гетерогенных водно-солевых системах ураносиликатов и ураногерманатов, установление кислотно-основных интервалов их существования, изучение процессов конверсии, идентификация её продуктов. Во-вторых, изучение качественного и количественного состава насыщенных водных растворов, определение растворимости исследуемых соединений при различных условиях и установление ионно-молекулярного состава растворов.

Результаты проведенных исследований показали в целом аналогичное поведение ураносиликатов и ураногерманатов в гетерогенных водно-солевых системах. Состояние $A^k(Hb^{IV}UO_6)_k \cdot nH_2O$ в водных растворах зависит от мно-

гих факторов, в числе которых состав водного раствора и вид элемента A^k . Наиболее существенное влияние на химическую устойчивость ураносиликатов и ураногерманатов оказывает кислотность среды. Величина pH определяет как направление и глубину конверсии исследуемых соединений в донной фазе, так

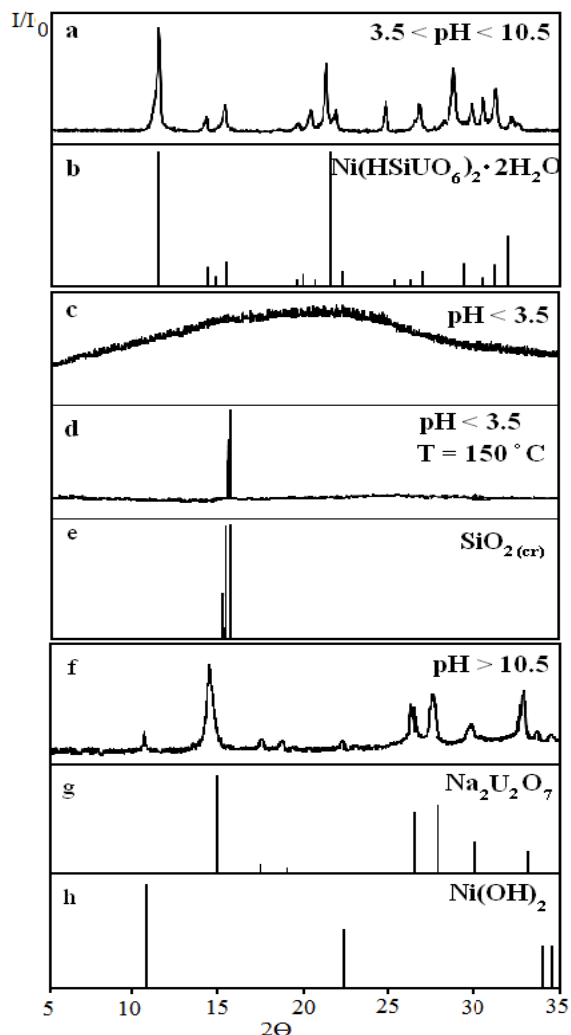
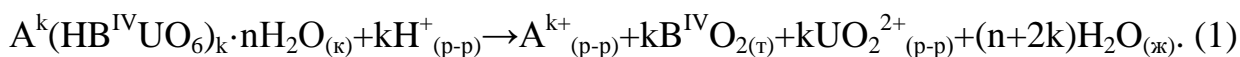


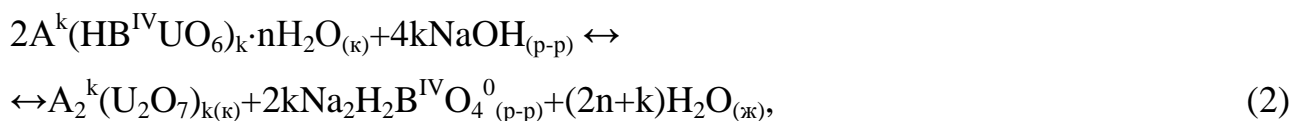
Рис 4. Рентгенограммы донных фаз системы « $Ni(HSiUO_6)_2 \cdot 6H_2O_{(к)}$ – водный раствор» при различной кислотности. (a, c, d, f, - наши данные; b, e, g, h – литературные данные)

и концентрацию и форму существования $U(VI)$, $Si(IV)$, $Ge(IV)$ и A^k в водном растворе. В целом исследуемые соединения сохраняют свою структуру в гетерогенных водно-солевых системах при pH от 3÷6 до 11÷14, что подтверждено методом рентгенофазового анализа. Рентгенограммы равновесных твердых фаз исследуемых систем в этих условиях не содержат посторонних пиков и, как следствие, каких-либо примесных соединений. Это можно видеть на рис. 4 (a-b), на котором представлены результаты рентгенографического исследования твердых фаз системы « $Ni(HSiUO_6)_2 \cdot 6H_2O_{(к)}$ – водный раствор». За пределами установленных интервалов существования структура ураносиликатов и ураногерманатов разрушается с образованием соединений иного состава и строения. Природа образующихся соединений также зависит от pH водного раствора, равновесного с донной фазой. При $pH < 3 \div 6$ исходные соединения конвертируют в оксид кремния или германия в соответствии с реакцией:

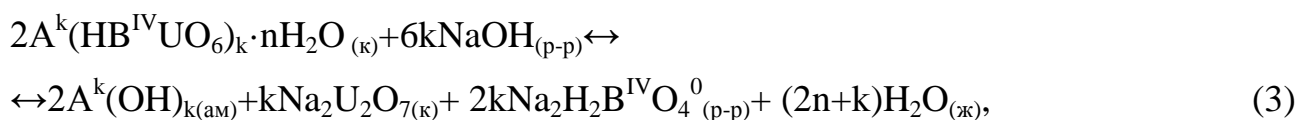


Из рис. 4 (c) видно, что в этих условиях ураносиликаты разрушаются с образованием аморфного соединения. Прокаливание образовавшейся аморфной фазы

при 150°C приводит к кристаллизации SiO₂ (рис. 4 (d-e)). В отличие от кремниевых производных, структура ураногерманатов в кислых средах разрушается с образованием кристаллической фазы GeO₂. При pH ≥ 11 исследуемые соединения также подвергаются структурным изменениям. В этих условиях ураногерманаты щелочных и щелочноземельных элементов конвертируют в диуранаты состава A₂^IU₂O₇. Твердая фаза производных 3d-переходных и редкоземельных элементов в сильнощелочных средах состоит из смеси диураната натрия и соответствующего гидроксида (рис. 4 (f-h)). Конверсия исследуемых соединений в щелочных средах может быть отображена уравнениями следующего вида:



где A^k – щелочные, щелочноземельные элементы.



где A^k – 3d-переходные, редкоземельные элементы.

Результаты химического анализа водных растворов, равновесных с донными фазами, хорошо согласуются с процессами конверсии ураносиликатов и ураногерманатов. В табл. 2 в качестве примера приведены равновесные концентрации U (VI), Si (IV) и A^k в насыщенных водных растворах ураносиликатов 3d-переходных элементов. В интервале pH, где соединения сохраняют свой состав и структуру, происходит их конгруэнтное растворение. При этом величина растворимости изменяется на несколько порядков и достигает минимального значения при pH 8÷11. Образование продуктов конверсии в кислых и щелочных средах приводит к нарушению стехиометрического соотношения концентраций U (VI) и B (IV) в насыщенных водных растворах. При одинаковой кислотности среды растворимость всех ураносиликатов на 1-2 порядка ниже растворимости соответствующих германиевых производных. Растворимость A^k(НВ^{IV}UO₆)_k·nH₂O в обоих рядах соединений уменьшается при переходе от

производных щелочных к соединениям редкоземельных элементов, что связано с увеличением ковалентной составляющей связи $A^k - O$ и увеличением энергии

Таблица 2. Концентрации U (VI), Si (IV) и A (II) в насыщенных водных растворах соединений $A^{II}(HSiUO_6)_2 \cdot nH_2O$ (25°C).

Растворитель	pH, C_U, C_{Si}, C_A , моль/л	A^{II}				
		Mn	Co	Ni	Cu	Zn
1 M $HClO_4$	pH	0*	0*	0*	0*	0*
	$C_U \cdot 10^3$	6.59±0.26	6.61±0.26	6.64±0.27	6.40±0.26	6.52±0.26
	$C_{Si} \cdot 10^3$	1.73±0.07	1.85±0.07	1.70±0.07	1.58±0.06	1.68±0.07
	$C_A \cdot 10^3$	3.30±0.13	3.20±0.13	3.33±0.13	3.25±0.13	3.11±0.12
$1 \cdot 10^{-1}$ M $HClO_4$	pH	2.15	2.30	1.79	2.40	2.97
	$C_U \cdot 10^3$	6.66±0.25	6.45±0.25	6.50±0.25	6.55±0.25	5.95±0.23
	$C_{Si} \cdot 10^3$	1.90±0.08	1.68±0.07	1.93±0.08	1.78±0.07	1.62±0.07
	$C_A \cdot 10^3$	3.21±0.13	3.18±0.13	3.27±0.13	3.18±0.13	2.97±0.12
$1 \cdot 10^{-2}$ M $HClO_4$	pH	4.05	3.42	3.31	3.27	4.17
	$C_U \cdot 10^3$	5.23±0.22	6.38±0.27	6.56±0.28	5.30±0.22	1.20±0.05
	$C_{Si} \cdot 10^3$	1.84±0.07	1.75±0.07	1.83±0.07	1.62±0.06	1.32±0.05
	$C_A \cdot 10^3$	1.08±0.04	3.05±0.12	3.30±0.13	2.80±0.11	0.60±0.02
$1 \cdot 10^{-3}$ M $HClO_4$	pH	4.93	4.79	4.50	4.79	5.87
	$C_U \cdot 10^4$	4.26±0.17	3.49±0.13	4.33±0.17	0.88±0.03	0.47±0.02
	$C_{Si} \cdot 10^4$	3.88±0.19	3.90±0.19	3.97±0.19	1.01±0.05	0.46±0.02
	$C_A \cdot 10^4$	1.93±0.12	1.45±0.09	1.69±0.10	0.49±0.03	0.23±0.01
H_2O	pH	6.71	6.90	6.63	6.40	6.52
	$C_U \cdot 10^5$	1.63±0.09	0.85±0.04	0.51±0.03	0.54±0.03	1.70±0.09
	$C_{Si} \cdot 10^5$	1.79±0.11	0.83±0.04	0.54±0.03	0.56±0.03	1.62±0.10
	$C_A \cdot 10^5$	0.73±0.13	0.42±0.08	0.27±0.05	0.25±0.05	0.85±0.15
$1 \cdot 10^{-3}$ M NaOH	pH	10.26	10.65	10.47	10.25	10.62
	$C_U \cdot 10^5$	2.20±0.13	1.12±0.07	2.91±0.17	1.34±0.08	3.36±0.20
	$C_{Si} \cdot 10^4$	1.86±0.10	2.10±0.11	2.30±0.12	0.95±0.05	1.39±0.07
$1 \cdot 10^{-2}$ M NaOH	pH	11.85	11.68	11.08	10.74	11.20
	$C_U \cdot 10^5$	2.16±0.14	0.93±0.06	1.26±0.08	1.83±0.12	3.06±0.20
	$C_{Si} \cdot 10^3$	1.63±0.06	1.48±0.05	1.55±0.05	0.50±0.02	5.72±0.20
$1 \cdot 10^{-1}$ M NaOH	pH	12.52	12.30	12.21	11.62	12.38
	$C_U \cdot 10^6$	7.79±0.49	4.79±0.30	6.79±0.43	9.34±0.59	5.51±0.35
	$C_{Si} \cdot 10^3$	5.78±0.23	6.30±0.25	5.83±0.24	4.90±0.20	6.11±0.24
1 M NaOH	pH	14**	14**	14**	14**	14**
	$C_U \cdot 10^5$	1.68±0.09	1.60±0.09	1.75±0.10	1.45±0.08	2.39±0.13
	$C_{Si} \cdot 10^3$	6.22±0.17	6.50±0.18	6.29±0.17	4.99±0.14	6.05±0.17

кристаллической решетки соединений в этом ряду. Влияние вида межслоевого атома A^k наиболее заметно для производных щелочных элементов. Растворимость в рядах производных одновалентных элементов при одинаковой кислотности сначала уменьшается в 10-100 раз в направлении $Li \rightarrow Na \rightarrow K$, а затем вновь возрастает в пределах одного порядка при переходе $K \rightarrow NH_4 \rightarrow Rb \rightarrow Cs$.

Растворимость соединений двухвалентных элементов при одинаковой кислотности изменяется не более чем в 10 раз. Ещё в меньшей степени различие в растворимости проявляется для ураносиликатов и ураногерманатов редкоземельных элементов. Значение растворимости в указанных рядах изменяется не более чем в 3 раза при одинаковых условиях кислотности среды, что связано с близостью ионных радиусов A^{III} .

Таким образом, впервые изучена конверсия ураносиликатов и ураногерманатов состава $A^k(НВ^{IV}UO_6)_k \cdot nH_2O$ в гетерогенных водно-солевых системах, установлены кислотно-основные границы их существования, идентифицированы продукты конверсии, определена растворимость исследуемых соединений и выявлено влияние вида структурообразующих атомов на химическую устойчивость $A^k(НВ^{IV}UO_6)_k \cdot nH_2O$.

3.3 Количественные закономерности процессов растворения ураносиликатов и ураногерманатов

С целью прогнозирования процессов, происходящих при растворении сложных неорганических соединений урана, было предложено физико-химическое описание, количественно характеризующее состояние гетерогенных водно-солевых систем. С помощью данного описания были вычислены константы равновесия гетерогенных реакций растворения ураносиликатов и ураногерманатов, рассчитаны диаграммы состояния урана (VI), кремния (IV) и германия (IV) в водном растворе и твердой фазе.

Для создания адекватного физико-химического описания гетерогенных водно-солевых систем ураносиликатов и ураногерманатов был проведен анализ и систематизация данных, посвященных изучению состояния основных структурообразующих элементов в водных растворах. В результате проведенных исследований были выбраны наиболее вероятные ионно-молекулярные формы U (VI), Si (IV), Ge (IV) и других элементов в водных растворах. В табл. 3 представлены формы существования урана (VI), кремния (IV) и германия (IV), которые были учтены при создании физико-химического описания гетерогенных систем « $A^k(НВ^{IV}UO_6)_k \cdot nH_2O_{(к)}$ – водный раствор». При проведении расчетов с

использованием предложенного описания учитывали, что труднорастворимое соединение переходит в раствор в соответствии с реакцией:



константа равновесия K_S которой имеет вид:

$$K_S = a(A^{k+}) \cdot a(\text{UO}_2^{2+})^k \cdot a(\text{H}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_4^{2-})^k \cdot a(\text{H}^+)^{-k}. \quad (5)$$

Расчет активности ионов, фигурирующих в уравнении (5), проводили с учетом ионно-молекулярных форм элементов, представленных в табл. 3 и коэффициентов активности ионов, вычисленных по уравнению Дебая-Хюккеля. Используя экспериментально определенные концентрации U (VI), Si (IV), Ge (IV)

Таблица 3. Ионно-молекулярные формы существования элементов в растворе

Уравнение реакции	Константа равновесия
$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{UO}_2\text{OH}^+ + \text{H}^+$	$5.6 \cdot 10^{-6}$
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{OH})_2^0 + 2\text{H}^+$	$7.1 \cdot 10^{-13}$
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	$5.6 \cdot 10^{-21}$
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	$4.0 \cdot 10^{-33}$
$2\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_2\text{OH}^{3+} + \text{H}^+$	$2.0 \cdot 10^{-3}$
$2\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}^+$	$2.4 \cdot 10^{-6}$
$3\text{UO}_2^{2+} + 5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+ + 5\text{H}^+$	$2.8 \cdot 10^{-16}$
$3\text{UO}_2^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^- + 7\text{H}^+$	$6.3 \cdot 10^{-33}$
$4\text{UO}_2^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+ + 7\text{H}^+$	$1.3 \cdot 10^{-22}$
$\text{UO}_2^{2+} + \text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq}) \leftrightarrow \text{UO}_2\text{SiO}(\text{OH})_3^+ + \text{H}^+$	$1.1 \cdot 10^{-2}$
$\text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq}) \leftrightarrow \text{SiO}(\text{OH})_3^- + \text{H}^+$	$1.6 \cdot 10^{-10}$
$\text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq}) \leftrightarrow \text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-} + 2\text{H}^+$	$7.2 \cdot 10^{-24}$
$2\text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$10.0 \cdot 10^{-20}$
$2\text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$7.9 \cdot 10^{-9}$
$3\text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Si}_3\text{O}_6(\text{OH})_3^{3-} + 3\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	$2.5 \cdot 10^{-29}$
$3\text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Si}_3\text{O}_5(\text{OH})_5^{3-} + 3\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	$3.2 \cdot 10^{-28}$
$4\text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4^{4-} + 4\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O}$	$5.0 \cdot 10^{-37}$
$4\text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Si}_4\text{O}_7(\text{OH})_5^{3-} + 3\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O}$	$3.2 \cdot 10^{-26}$
$\text{Ge}(\text{OH})_4 \leftrightarrow \text{GeO}(\text{OH})_3^- + \text{H}^+$	$4.8 \cdot 10^{-10}$
$\text{GeO}(\text{OH})_3^- \leftrightarrow \text{GeO}_2(\text{OH})_2^{2-} + \text{H}^+$	$1.9 \cdot 10^{-13}$

и A^k в насыщенных водных растворах $A^k(\text{HB}^{\text{IV}}\text{UO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в интервале pH, в котором соединения сохраняют свою структуру, были рассчитаны K_S всех ураносиликатов и ураногерманатов. В табл. 4 представлены средние значения K_S исследуемых соединений. Из данных табл. 4 видно, что значения констант всех ураносиликатов на несколько порядков ниже соответствующих ураногерманатов, что свидетельствует о большей устойчивости кремниевых производных в

водных растворах. На рис. 5 представлены зависимости $\lg K_S$ от радиуса межслоевого атома для ураносиликатов и ураногерманатов одно-, двух- и трех-

Таблица 4. Константы равновесия гетерогенных реакций растворения ураносиликатов и ураногерманатов

Соединение	$\lg K_S$	Соединение	$\lg K_S$
$\text{LiHSiUO}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	-18.9 ± 0.3	$\text{LiHGeUO}_6 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	-12.6 ± 0.3
$\text{NaHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-19.4 ± 0.3	$\text{NaHGeUO}_6 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	-14.5 ± 0.3
$\text{KHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-22.4 ± 0.3	$\text{KHGeUO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-17.4 ± 0.3
$\text{RbHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-20.7 ± 0.3	$\text{RbHGeUO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-16.2 ± 0.3
$\text{CsHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-18.7 ± 0.3	$\text{CsHGeUO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-14.6 ± 0.3
$\text{NH}_4\text{HSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-20.9 ± 0.3	$\text{NH}_4\text{HGeUO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-16.5 ± 0.3
$\text{Mg}(\text{HSiUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-34.6 ± 0.4	$\text{Mg}(\text{HGeUO}_6)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-29.8 ± 0.3
$\text{Ca}(\text{HSiUO}_6)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-37.3 ± 0.4	$\text{Ca}(\text{HGeUO}_6)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-32.1 ± 0.3
$\text{Sr}(\text{SiUO}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$	-13.4 ± 0.2	$\text{Sr}(\text{HGeUO}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-38.1 ± 0.4
$\text{Ba}(\text{SiUO}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$	-15.1 ± 0.2	$\text{Ba}(\text{HGeUO}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-39.1 ± 0.4
$\text{Mn}(\text{HSiUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-36.1 ± 0.4	$\text{Mn}(\text{HGeUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-31.4 ± 0.3
$\text{Co}(\text{HSiUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-36.8 ± 0.3	$\text{Co}(\text{HGeUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-32.2 ± 0.3
$\text{Ni}(\text{HSiUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-38.0 ± 0.6	$\text{Ni}(\text{HGeUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-32.0 ± 0.3
$\text{Cu}(\text{HSiUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-38.8 ± 0.6	$\text{Cu}(\text{HGeUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-33.6 ± 0.2
$\text{Zn}(\text{HSiUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-36.9 ± 0.4	$\text{Zn}(\text{HGeUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-32.1 ± 0.4
$\text{La}(\text{HSiUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	-53.8 ± 0.5	$\text{La}(\text{HGeUO}_6)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-51.4 ± 0.5
$\text{Ce}(\text{HSiUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	-53.7 ± 0.6	$\text{Ce}(\text{HGeUO}_6)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-50.2 ± 0.6
$\text{Pr}(\text{HSiUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	-53.1 ± 0.6	$\text{Pr}(\text{HGeUO}_6)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-50.3 ± 0.6
$\text{Nd}(\text{HSiUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	-53.5 ± 0.5	$\text{Nd}(\text{HGeUO}_6)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-50.3 ± 0.5
$\text{Sm}(\text{HSiUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	-54.2 ± 0.5	$\text{Sm}(\text{HGeUO}_6)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-50.3 ± 0.5
$\text{Eu}(\text{HSiUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	-53.7 ± 0.6	$\text{Eu}(\text{HGeUO}_6)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-50.8 ± 0.6
$\text{Gd}(\text{HSiUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	-55.9 ± 0.7	$\text{Gd}(\text{HGeUO}_6)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-52.0 ± 0.7
$\text{Tb}(\text{HSiUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	-54.6 ± 0.6	$\text{Tb}(\text{HGeUO}_6)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-51.4 ± 0.6
$\text{Dy}(\text{HSiUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	-54.4 ± 0.6	$\text{Dy}(\text{HGeUO}_6)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-51.1 ± 0.6
$\text{Ho}(\text{HSiUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	-54.1 ± 0.6	$\text{Ho}(\text{HGeUO}_6)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-51.0 ± 0.6
$\text{Er}(\text{HSiUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	-54.0 ± 0.6	$\text{Er}(\text{HGeUO}_6)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-51.3 ± 0.6
$\text{Tm}(\text{HSiUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	-54.4 ± 0.6	$\text{Tm}(\text{HGeUO}_6)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-51.6 ± 0.6
$\text{Yb}(\text{HSiUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	-53.8 ± 0.6	$\text{Yb}(\text{HGeUO}_6)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-51.1 ± 0.6
$\text{Lu}(\text{HSiUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	-54.0 ± 0.6	$\text{Lu}(\text{HGeUO}_6)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-51.3 ± 0.6
$\text{Y}(\text{HSiUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	-54.1 ± 0.6	$\text{Y}(\text{HGeUO}_6)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-50.8 ± 0.6

лентных элементов. Из рис. 5 (а) видно, что для производных щелочных элементов обе зависимости имеют вид кривых, проходящих через минимум. Величины K_S в указанном ряду сначала уменьшаются при переходе $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$, а затем вновь возрастают в ряду $\text{K} < \text{NH}_4 < \text{Rb} < \text{Cs}$. Первоначальное уменьшение K_S в зависимости от радиуса A^I обусловлено уменьшением расстояния между слоями вследствие уменьшения гидратного числа и образования более устойчивых

соединений. Далее, переходя от производных К к Cs, возрастание радиуса межслоевого атома приводит к увеличению межплоскостного расстояния и уменьшению энергии кристаллических решеток соединений в данном ряду. Для производных двухвалентных элементов значения $\lg K_s$ несколько уменьшаются с увеличением радиуса межслоевого атома. Это свидетельствует об увеличении устойчивости соединений в этом ряду, обусловленное увеличением ионной составляющей связи $A^{II} - O$. Выпадение $Cu(Hb^{IV}UO_6)_k \cdot 6H_2O$ из приведенной зави-

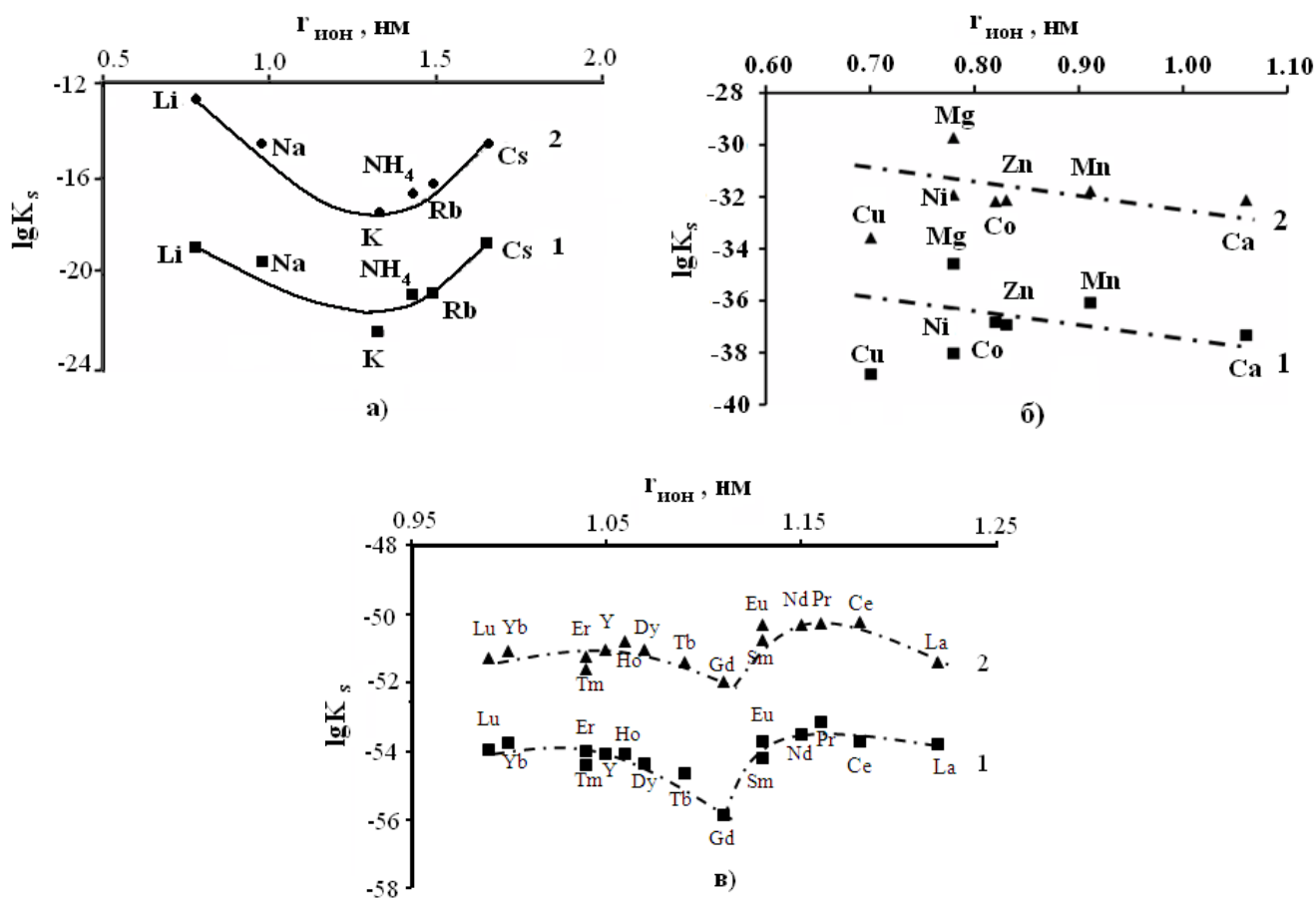


Рис. 5. Зависимость $\lg K_s$ от ионного радиуса: 1- K_s ураносиликатов; 2- K_s ураногерманатов (а) $A^I(Hb^{IV}UO_6) \cdot nH_2O$; (б) $A^{II}(Hb^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O$; (в) $A^{III}(Hb^{IV}UO_6)_3 \cdot nH_2O$.

симости связи $A^{II} - O$. Выпадение $Cu(Hb^{IV}UO_6)_k \cdot 6H_2O$ из приведенной зависимости связано со структурными особенностями, вызванными эффектом Яна-Теллера (рис. 5 (б)). Влияние вида A^{III} на величину K_s проявляется ещё в меньшей степени. Величины их констант различаются менее чем на 3 порядка, и соответствующая зависимость (рис. 5 (в)) имеет вид, характерный для многих со-

единений редкоземельных элементов, что проявляется во внутрилантаноидной периодичности изменения свойств и характерном гадолиниевом изломе.

Таким образом, на основании данных о растворимости с использованием предложенного физико-химического описания гетерогенных систем рассчитаны значения констант равновесия реакций растворения 60 труднорастворимых соединений урана, 50 из которых определены впервые.

3.4. Моделирование процессов растворения ураносиликатов и ураногерманатов в водных растворах

В данном разделе приведены результаты моделирования состояния $A^k(\text{HВ}^{\text{IV}}\text{UO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в гетерогенных водно-солевых системах с использованием предложенного физико-химического описания. Диаграммы состояния твердых фаз (а) и соответствующие концентрационные кривые U (VI), Si (IV), Ge (IV) и A^k (б) ураносиликата и ураногерманата лития представлены на рис. 6. Результаты моделирования подтверждают, что химическая устойчивость всех ураносиликатов и ураногерманатов подчиняется одинаковым закономерностям, что обусловлено идентичной природой вторичных донных фаз и видом кривых растворимости. Полученные диаграммы твердых фаз позволяют более точно оце-

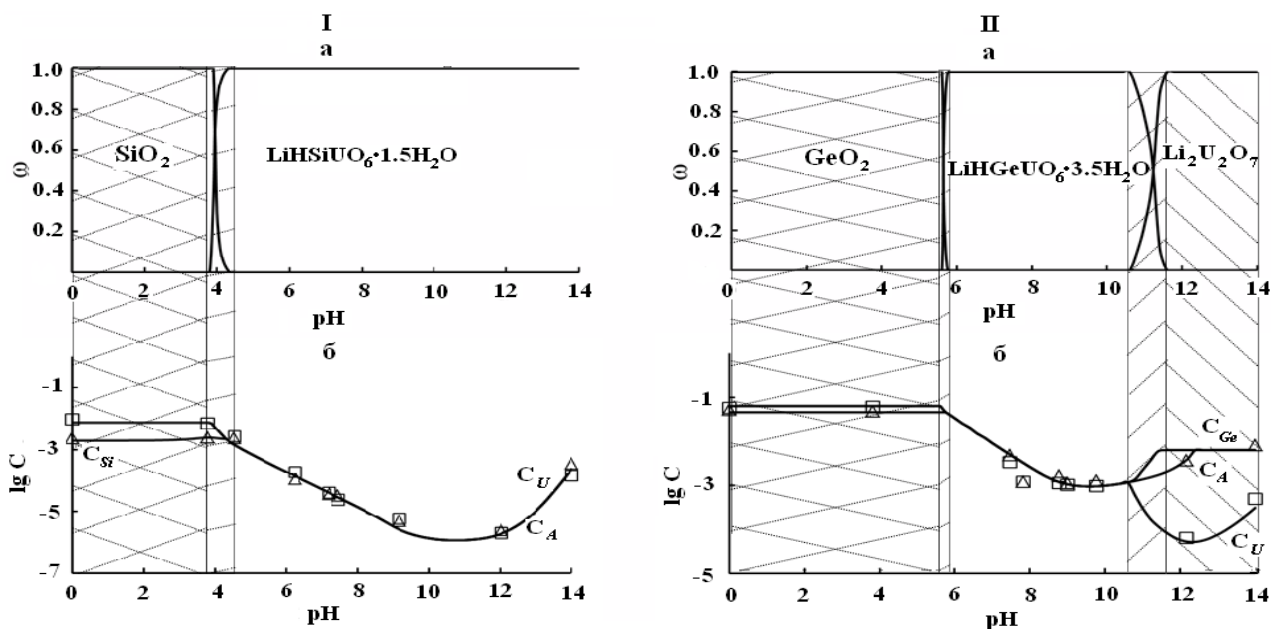


Рис. 6. (а) Зависимость массовой доли ω компонентов донной фазы от кислотности среды в системе « $A^k(\text{HВ}^{\text{IV}}\text{UO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(к)}$ – водный раствор» (I – $\text{LiHSiUO}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$; II – $\text{LiHGeUO}_6 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$). (б) Зависимость концентраций U(VI), B(IV) и A(k) в растворе от кислотности среды в системе « $A^k(\text{HВ}^{\text{IV}}\text{UO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(к)}$ – водный раствор»: расчетные кривые – линии, экспериментальные значения – точки (C_{U} – \diamond , C_{B} – Δ)

нить границы существования ураносиликатов и ураногерманатов и сравнить устойчивость соединений при контакте с водными растворами. Расчетные кривые, приведенные на рис. 6, подтверждают большую устойчивость ураносиликатов в водных растворах относительно германиевых аналогов, что проявляется в меньших значениях их растворимости и более широких кислотно-основных интервалах существования. Из рис. 6 видно, что $\text{Li}(\text{HSiUO}_6) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ сохраняет свою индивидуальность в водных растворах в интервале $4.2 < \text{pH} < 14$, в то время как $\text{Li}(\text{HGeUO}_6) \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ существует в гораздо более узком интервале $5.8 < \text{pH} < 10.6$. Аналогичную тенденцию можно наблюдать для всех ураносиликатов и ураногерманатов с одинаковым элементом A^k .

Для проверки адекватности предложенного описания гетерогенной системы и полученных на его основе расчетных зависимостей на рис. 6 (b) в виде точек нанесены экспериментально определенные концентрации урана (\square), кремния или германия (Δ). Хорошее совпадение расчетных кривых и экспериментальных данных во всем исследованном интервале кислотности свидетельствует о достоверности полученных результатов.

Предложенное физико-химическое описание гетерогенных водно-солевых систем ураносиликатов и ураногерманатов позволяет оценить состояние основных структурообразующих элементов в водных растворах. На рис. 7 показано, что в кислых средах при образовании в твердой фазе $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_2(\text{т})$ в растворе преобладают катионные формы урана UO_2^{2+} и металла A^{k+} , при этом кремний и германий находятся в виде $\text{H}_4\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_4^0$. В слабокислой, нейтральной и слабощелочной средах происходит уменьшение заряда существующих в растворе форм, именно при этом наблюдается минимум растворимости. При переходе в щелочную область резко увеличивается число гидроксидных групп, входящих в состав ионно-молекулярных форм элементов, с чем напрямую связано образование в твердой фазе труднорастворимых гидроксидов 3d-переходных и редкоземельных элементов. В этих условиях преобладают анионные формы с максимально возможным зарядом $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4^{4-}$, $\text{GeO}_2(\text{OH})_2^{2-}$, $\text{Mn}(\text{OH})_3^-$,

$Zn(OH)_4^{2-}$. В случае производных кобальта, никеля, меди и редкоземельных элементов в растворе преобладают гидроксидные формы $A^{II}(OH)^+$ и $A^{III}(OH)^{2+}$.

Таким образом, предложенное физико-химическое описание гетерогенных водно-солевых систем позволяет построить диаграммы состояния соединений и

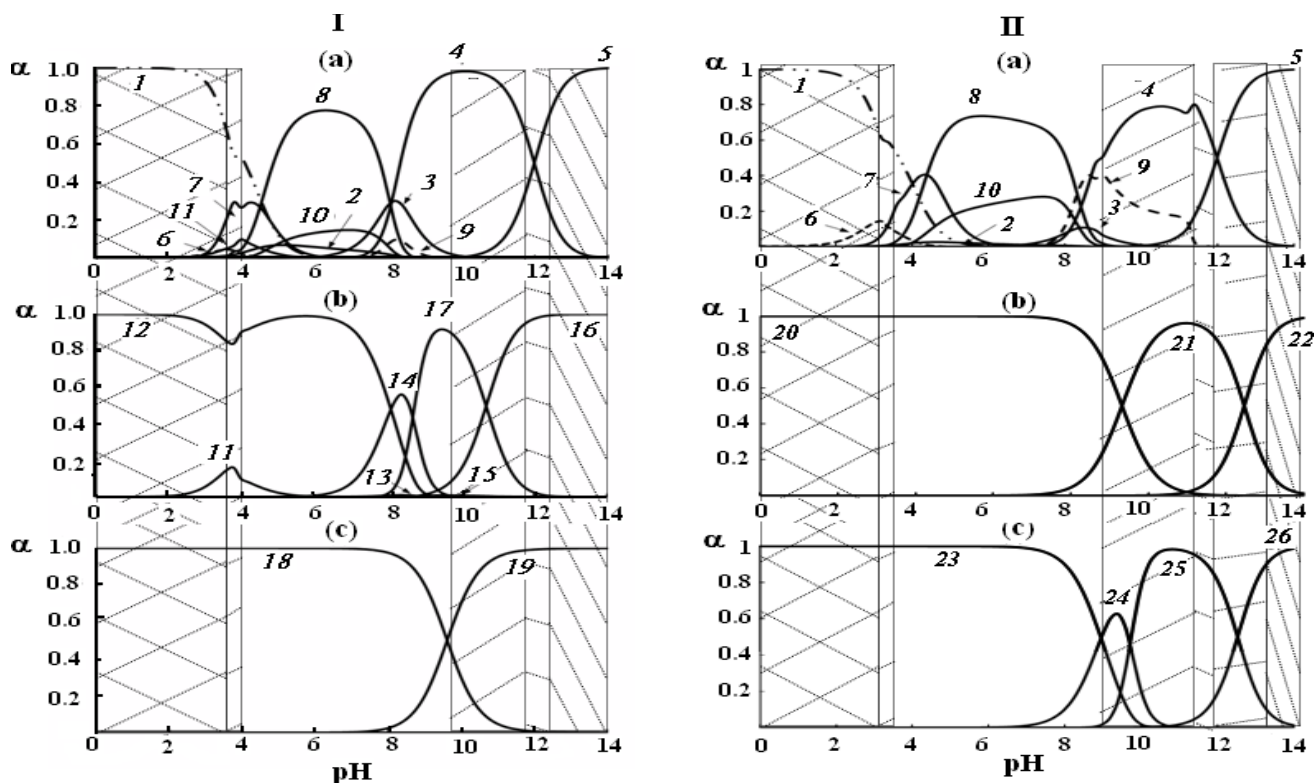


Рис. 7. Диаграммы состояния U(VI) (а), Si(IV) (б) и A^k (в) в водных растворах I - $La(HSiUO_6)_3 \cdot 10H_2O$ и II - $Zn(HGeUO_6)_2 \cdot 6H_2O$ (α - мольная доля). 1 - UO_2^{2+} , 2 - UO_2OH^+ , 3 - $UO_2(OH)_2^0$, 4 - $UO_2(OH)_3^-$, 5 - $(UO_2)(OH)_4^{2-}$, 6 - $(UO_2)_2OH^{3+}$, 7 - $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$, 8 - $(UO_2)_3(OH)_5^+$, 9 - $(UO_2)_3(OH)_7^-$, 10 - $(UO_2)_4(OH)_7^+$, 11 - $UO_2SiO(OH)_3^+$, 12 - $H_4SiO_4^0$, 13 - $H_3SiO_4^-$, 14 - $Si_2O_2(OH)_5^-$, 15 - $Si_3O_5(OH)_5^{3-}$, 16 - $Si_4O_8(OH)_4^{4-}$, 17 - $Si_4O_7(OH)_5^{3-}$, 18 - La^{3+} , 19 - $LaOH^+$, 20 - $H_4GeO_4^0$, 21 - $H_3GeO_4^-$, 22 - $H_2GeO_4^{2-}$, 23 - Zn^{2+} , 24 - $ZnOH^+$, 25 - $Zn(OH)_3^-$, 26 - $Zn(OH)_4^{2-}$

структурообразующих элементов в твердых фазах и насыщенных водных растворах и может быть рекомендовано для прогнозирования состояния системы в экспериментально неизученной области.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны и адаптированы методики синтеза ураносиликатов и ураногерманатов щелочных, щелочноземельных, 3d-переходных и редкоземельных элементов. Получено 60 соединений урана (VI), из которых 15 ураногерманатов редкоземельных элементов синтезировано впервые. Установлено, что в интервале ионных радиусов от $r(Li^+) = 0.78 \text{ \AA}$ до $r(Cs^+) = 1.65 \text{ \AA}$ синтез ураносилика-

тов и ураногерманатов различных элементов приводит к получению формульных, кристаллографических и функциональных аналогов. Молекулярная вода в составе $A^k(НВ^{IV}UO_6)_k \cdot nH_2O$ выступает в роли компенсатора координационной емкости, а ее количество определяется координационными возможностями межслоевых атомов и энергией гидратации их ионов.

2. Проведено комплексное исследование состояния ураносиликатов и ураногерманатов щелочных, щелочноземельных, 3d-переходных и редкоземельных элементов в гетерогенных водно-солевых системах. Поведение всех исследованных соединений подчиняется общим закономерностям, что вызвано их структурным подобием и близкими химическими свойствами кремния и германия. Наиболее существенное влияние на состояние исследуемых соединений в гетерогенных водно-солевых системах оказывает кислотность среды. Величина рН водного раствора определяет кислотно-основные интервалы существования ураносиликатов и ураногерманатов в водных растворах, природу продуктов их конверсии, содержание урана (VI), кремния (IV), германия (IV) и других элементов в растворе.

3. Установлено, что ураносиликаты более устойчивы по сравнению с ураногерманатами, что проявляется в больших кислотно-основных интервалах их существования и меньшей растворимости. В целом исследуемые соединения сохраняют состав и структуру при контакте с водными растворами в широком интервале рН от $3 \div 6$ до $11 \div 14$. За пределами указанных интервалов ураносиликаты и ураногерманаты разрушаются с образованием соединений иного состава и строения, таких как $SiO_{2(am)}$, GeO_2 , $A^k(OH)_k$ и $A^I_2U_2O_7$.

4. Показано, что минимум растворимости всех ураносиликатов и ураногерманатов достигается в слабощелочных растворах (рН $8 \div 10$) и составляет 10^{-7} - 10^{-6} М. При переходе к кислым и сильнощелочным растворам растворимость увеличивается на 3 - 4 порядка. В целом, при одинаковой кислотности среды величина растворимости ураносиликатов и ураногерманатов уменьшается в ряду $A^I > A^{II} > A^{III}$, что обусловлено увеличением ковалентной составляющей и прочности металл-кислородных связей в структуре соединений.

5. Создано физико-химическое описание гетерогенных водно-солевых систем $\langle A^k(HB^{IV}UO_6)_k \cdot nH_2O_{(к)} - \text{водный раствор} \rangle$. С использованием предложенного описания и полученных экспериментальных данных вычислены значения констант равновесия гетерогенных реакций растворения 60 труднорастворимых соединений урана, в том числе для 50 из них константы рассчитаны впервые.

6. На основании разработанного физико-химического описания рассчитаны кривые растворимости всех ураносиликатов и ураногерманатов, построены диаграммы состояния соединений и основных структурообразующих элементов в твердых фазах и водных растворах. Для широкого интервала кислотности среды проведена оценка адекватности предлагаемого описания состояния равновесия в системах $\langle A^k(HB^{IV}UO_6)_k \cdot nH_2O_{(к)} - \text{водный раствор} \rangle$ с использованием экспериментальных данных. Предложенное описание позволяет моделировать состояние ураносиликатов и ураногерманатов в широком интервале изменения свойств водных растворов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Нипрук, О.В. Исследование состояния ураносиликатов и ураногерманатов щелочных элементов в насыщенных водных растворах / О.В. Нипрук, Н.Г. Черноруков, **Н.С. Захарычева**, Н.В. Кулешова // Радиохимия. – 2013. – Т.55, №2. – С. 136–143.

2. Нипрук, О.В. Исследование состояния ураносиликатов состава $M^{III}(HSiUO_6)_3 \cdot 10H_2O$ ($M^{III}=La-Lu, Y$) в водных растворах / О.В. Нипрук, Н.Г. Черноруков, **Н.С. Годованова**, Е.Л. Кострова // Радиохимия. – 2013. – Т.55, №1. – С. 33–40.

3. Абражеев, Р.В. Рентгенофлуоресцентное определение германия, мышьяка и урана в водных растворах и порошкообразных смесях оксидов / Р.В. Абражеев, О.В. Нипрук, **Н.С. Годованова** // Вода: химия и экология. – 2012. – №7. – С. 76–80.

4. Кулешова, Н.В. Фотометрическое определение германия в продуктах сжигания германийорганических соединений / Н.В. Кулешова, **Н.С. Годовано-**

ва, К.В. Кирьянов, О.Г. Замышляева, О.С. Маркова // Вестник ННГУ. – 2011. – №1. – С.85–91.

5. Нипрук, О.В. Синтез и исследование ураногерманатов редкоземельных элементов / О.В. Нипрук, Н.Г. Черноруков, **Н.С. Захарычева** // Тезисы 7-ой Российской конференции по радиохимии «Радиохимия – 2012». – Димитровград. – 2012. – С. 66.

6. Нипрук, О.В. Исследование состояния ураносиликатов и ураногерманатов одно-, двух- и трехвалентных элементов в водных растворах / О.В. Нипрук, Н.Г. Черноруков, **Н.С. Захарычева**, Е.Л. Кострова // Тезисы 7-ой Российской конференции по радиохимии «Радиохимия – 2012». – Димитровград. – 2012. – С. 67.

7. Chernorukov, N. Physic-Chemical Investigation of Heterogeneous Equilibria in the Saturated Aqueous Solutions of Uranylsilicates and Uranylgermanates of the Alkaline Elements / N. Chernorukov, O. Nipruk, **N. Zakharycheva**, E. Kostrova // Book of abstracts. 21st International Conference Nuclear Energy for New Europe. – Ljubljana. – 2012. – P. 1209.

8. **Захарычева, Н.С.** Физико-химическое исследование гетерогенных равновесий в насыщенных водных растворах ураносиликатов ряда $M^{III}(HSiUO_6)_3 \cdot 10H_2O$ (M^{III} – La-Lu, Y) / Н.С. Захарычева // Материалы XIX Молодежной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». – Москва. – 2012. – С. 459.

9. **Godovanova, N.** Physico-chemical investigation of heterogeneous equilibria in the saturated aqueous solutions of uranylsilicates of the alkaline elements / N. Godovanova, N. Chernorukov, O. Nipruk // Book of abstracts 3-rd INCC. – Sicily. – 2011. – P. 50.

10. **Годованова, Н.С.** Определение функций Гиббса образования ионно-молекулярных форм кремния методом растворимости / Н.С. Годованова // Неорганические соединения и функциональные материалы: сб. материалов Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи. – Казань. – 2010. – С. 128.