

*На правах рукописи*

**Пыхова Юлия Павловна**

**Исследование состояния уранофосфатов и ураноарсенатов  
одно-, двух- и трехвалентных элементов в гетерогенных водно-  
солевых системах**

02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2011

Работа выполнена на кафедре аналитической химии  
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского (ННГУ)

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент  
Нипрук Оксана Валентиновна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Зеленцов Сергей Васильевич  
(Нижегородский государственный  
университет им. Н.И. Лобачевского)

доктор химических наук  
Сенников Петр Геннадьевич  
(Институт химии высокочистых  
веществ РАН, г. Нижний Новгород)

Ведущая организация: Нижегородский государственный  
технический университет  
им. Р.Е. Алексеева (г. Нижний Новгород)

Защита состоится «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2011 г. в \_\_\_\_\_ час.

на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 по химическим наукам при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета.

Автореферат разослан " \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2011 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор химических наук, профессор

Сулейманов Е.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность исследования

Более чем полувековое использование урана в атомной энергетике привело к извлечению из земных недр миллионов тонн радиоактивных руд и накоплению большого количества радиоактивных отходов. Присутствие урана в значительных количествах прослеживается на всех стадиях технологических процессов ядерного энергетического комплекса от переработки урановой руды до иммобилизации отработанного ядерного топлива. Поэтому проблема связывания радионуклидов в химически, термически и радиационно-устойчивые соединения, исследование путей и методов ограничения миграции радионуклидов различного происхождения в окружающей среде, поиск наиболее устойчивых химических форм и оптимальных условий их формирования, исследование механизмов включения в них сопутствующих элементов, изучение кристаллохимических закономерностей формирования и установление областей существования кристаллических фаз является важной задачей современной радиохимии.

Наибольший интерес вызывают кислородсодержащие неорганические соединения урана, многие из которых встречаются в природе в виде минералов. Уранофосфаты и ураноарсенаты, как возможные формы связывания урана в природной среде и в различных технологических процессах, принадлежат обширному классу соединений с общей формулой  $A^k(B^V UO_6)_k \cdot nH_2O$  (где  $A^k$  – элементы широкого спектра степеней окисления,  $B^V$  – фосфор и мышьяк). Они имеют в целом аналогичное строение и характеризуются высокой химической устойчивостью. Тип кристаллической структуры таких соединений предполагает возможность замещения атомов или групп атомов на другие атомы с различными радиусами и зарядами. Соединения этого ряда могут осаждаться при попадании урана техногенного происхождения в окружающую среду, тем самым, ограничивая миграцию радиоактивных элементов. Кроме того, эти соединения характеризуются весьма высокой химической и термической устойчивостью, что в сочетании с цеолитоподобными свойствами дает реальные перспективы использования их для надежной изоляции от окружающей среды экологически опасных, в том числе и радиоактивных элементов, в форме общей кристаллической матрицы.

Любое направление использования соединений  $A^k(B^V UO_6)_k \cdot nH_2O$  затрагивает вопросы их состояния в водных растворах. Химическая устойчивость минералоподобных соединений урана до настоящего времени изучена весьма мало. Ис-

следования по ионным равновесиям немногочисленны и противоречивы. В отечественной и зарубежной литературе имеется не более десятка публикаций, освещающих обсуждаемую проблему. Природные соединения состава  $A^k(B^V UO_6)_k \cdot nH_2O$  являются распространенными объектами изучения в геохимии урана. Поэтому сведения о них могут быть использованы при решении различных радиохимических задач: в разработке процессов извлечения урана из природного сырья, переработке урансодержащих отходов ядерного топливного цикла, описании минеральных равновесий с участием урана естественного и техногенного происхождения и процессов его миграции в природных условиях. Изложенное выше позволяет считать, что исследование состояния уранофосфатов и ураноарсенатов различных элементов в водных растворах является актуальным и целесообразным.

**Цель работы** заключалась в исследовании состояния равновесных гетерогенных систем « $A^k(B^V UO_6)_k \cdot nH_2O_{(cr)}$ -водный раствор» (где  $A^k$  – щелочные, щелочноземельные, d-переходных и редкоземельных элементы,  $B^V$  - фосфор и мышьяк) в широком интервале кислотности среды. Важным представлялось оценить химическую устойчивость исследуемых веществ, а также установить физико-химические изменения, происходящие в предлагаемых к исследованию соединениях при длительном контакте с водной средой.

#### **Научная новизна работы**

Проведено комплексное исследование гетерогенных равновесий в системе « $A^k(B^V UO_6)_k \cdot nH_2O_{(cr)}$ -водный раствор» (где  $A^k$  - одно-, двух-, и трехвалентные элементы,  $B^V$  - фосфор и мышьяк). Получены экспериментальные данные о растворимости уранофосфатов и ураноарсенатов ряда s-, p-, d- и f-элементов, а также изучены пути и механизмы конверсии этих соединений в другие соединения, такие как уранофосфорная и ураномышьяковая кислота, фосфат и арсенат урана, гидратированный оксид урана, диуранаты различных элементов.

Установлено, что наиболее существенное влияние на химическую устойчивость минералоподобных соединений урана оказывает кислотность водного раствора. Присутствие кислоты или щелочи в водных растворах обуславливает устанавливающиеся в гетерогенной системе равновесия и вследствие этого определяет изменение состава и структуры исходных соединений при взаимодействии с растворами, образование вторичных донных фаз, индивидуальную и общую растворимость кристаллических соединений.

В диссертации предложено количественное описание равновесных гетерогенных систем " $A^k(B^V UO_6)_k \cdot nH_2O_{(cr)}$  – водный раствор" с использованием аппа-

рата равновесной термодинамики, позволяющее производить расчеты констант равновесия гетерогенных реакций растворения, произведений растворимости труднорастворимых соединений, термодинамических функций всех компонентов гетерогенных систем, осуществлять построение диаграмм состояния урана и других структурообразующих элементов в водном растворе и твердой фазе, а также получать прогностические оценки состояния уранофосфатов и ураноарсенатов при различных условиях.

### **Практическая значимость**

Исследованные в диссертации соединения являются синтетическими аналогами природных соединений урана. Тип кристаллической решетки таких соединений предполагает возможность замещения в их составе атомов или групп атомов и позволяет получить универсальные матрицы, способные удерживать представительный набор техногенных радионуклидов и других токсичных элементов. Любое направление использования этих соединений затрагивает вопросы их состояния в водных растворах. Поэтому сведения, полученные при исследовании равновесных гетерогенных систем, могут быть использованы при решении различных радиохимических задач: в разработке процессов извлечения урана из природного сырья, переработке урансодержащих отходов ядерного топливного цикла, описании минеральных равновесий с участием урана естественного и техногенного происхождения и процессов его миграции в природных условиях.

В ходе исследований получены индивидуальные фазы и предложены методики синтеза некоторых соединений, таких как гидратированный оксид урана, и высшие кристаллогидраты фосфата и арсената уранила, которые дополнили картину при изучении конверсии уранофосфатов и ураноарсенатов в водных растворах. Представленное в работе физико-химическое описание дает возможность прогнозировать поведение исследуемых соединений в технологических процессах переработки уранового сырья и природных условиях. Приведенные в диссертации экспериментальные данные о растворимости, термодинамические характеристики уранофосфатов и ураноарсенатов могут быть включены в соответствующие справочные издания и учебные пособия по неорганической химии и химической термодинамике, химии урана и использованы при рассмотрении и моделировании различных химических процессов с участием изученных соединений.

## **Основные положения диссертации, выносимые на защиту:**

1. методики определения U(VI), P(V), As(V) и A(k), необходимые для исследования состояния гетерогенных водно-солевых систем уранофосфатов и ураноарсенатов одно-, двух- и трехвалентных элементов;
2. результаты исследования физико-химического состояния гетерогенных систем « $A^k(B^V UO_6)_k \cdot nH_2O_{(cr)}$  – водный раствор», включающего определение химической устойчивости и растворимости уранофосфатов и ураноарсенатов, установление кислотно-основных границ их существования и трансформацию в другие химические соединения;
3. закономерности образования вторичных донных фаз в гетерогенных водно-солевых системах уранофосфатов и ураноарсенатов, а также состав и строение продуктов трансформации соединений  $A^k(B^V UO_6)_k \cdot nH_2O$  в водных растворах;
4. количественное описание равновесного состояния уранофосфатов и ураноарсенатов в водных растворах, расчет произведений растворимости и термодинамических функций образования соединений;
5. построение кривых растворимости и диаграмм состояния твердых фаз и водных растворов исследуемых гетерогенных систем « $A^k(B^V UO_6)_k \cdot nH_2O_{(cr)}$  – водный раствор» в широком интервале кислотности.

## **Апробация работы**

По результатам диссертационного исследования опубликовано 8 статей в центральных академических журналах, входящих в перечень ВАК. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на конференциях различного уровня, в том числе на 16 the Radiochemical Conference (Czech Republic), Шестой Российской конференции по радиохимии «Радиохимия-2009» (Московская обл.), III Всероссийской конференции «Аналитика России» с международным участием (г. Краснодар).

## **Объем и структура работы**

Диссертационная работа включает введение, главу, содержащую литературный обзор, главу с изложением экспериментальных методик, используемых реактивов, материалов, приборов и оборудования, главу с обсуждением экспериментальных данных, заключение, выводы, библиографию и приложения. Диссертация содержит 158 страниц машинописного текста, включает 28 рисунков, 21 таблицу, а также 20 таблиц и 13 рисунков в приложении. Список цитированной литературы содержит 111 наименований публикаций отечественных и зарубежных авторов.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Глава I. Слоистые соединения урана ряда  $A^k(B^V UO_6)_k \cdot nH_2O$  ( $B^V$  - P, As;  $A^k$  - Li, Na, K, Rb, Cs,  $NH_4$ , Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Y, La-Lu) (Обзор литературы)**

В данной главе диссертации представлен обзор литературных публикаций, касающихся исследования уранофосфатов и ураноарсенатов различных элементов. В отдельных разделах рассмотрена общая характеристика исследуемых соединений, проанализированы способы синтеза уранофосфатов и ураноарсенатов различных элементов, их строение и физико-химические свойства. Основное внимание уделено систематизации публикаций посвященных исследованию состояния соединений  $A^k(B^V UO_6)_k \cdot nH_2O$  в водных растворах и определению их растворимости. Анализ литературных данных показал, что систематических исследований гетерогенных равновесий в насыщенных водных растворах уранофосфатов и ураноарсенатов до настоящего времени не проводилось. Физико-химическое состояние гетерогенных водно-солевых урансодержащих систем, позволяющее прогнозировать механизмы структурообразования в растворах, практически не изучено и известно только для некоторых соединений ряда  $A^k(B^V UO_6)_k \cdot nH_2O$ . При этом результаты разных авторов плохо согласуются между собой, а возможность оценки их достоверности отсутствует, поскольку во многих публикациях не указаны условия проведения экспериментов. Большинство исследователей определяли растворимость уранофосфатов и ураноарсенатов в кислых средах при высокой ионной силе. Это способствовало увеличению растворимости соединений и позволяло определять содержание урана (VI), фосфора (V), мышьяка (V) и других элементов, образующих структуру исследуемых соединений, с большой точностью. Однако этот подход имеет целый ряд недостатков. Во-первых, необходимо тщательно контролировать состав исследуемой твердой фазы, находящейся в равновесии с раствором, поскольку возможна частичная или полная трансформация или деструкция уранофосфатов и ураноарсенатов в водных растворах. Во-вторых, полученные данные о растворимости при высокой ионной силе и, рассчитанные на их основе, значения произведений растворимости  $K_S$  требуют экстраполяции к бесконечно разбавленным растворам, что увеличивает погрешность определения термодинамических констант. В этой связи условные значения произведений растворимости уранофосфатов и ураноарсенатов, рассчитанные многими авторами, могут быть

использованы только для грубой оценки поведения соединений урана в природных условиях.

## **Глава II Методы синтеза и исследования соединений**

В этой главе изложены методы синтеза и исследования уранофосфатов и ураноарсенатов различных элементов. Исследованные соединения синтезировали двумя способами. Уранофосфаты и ураноарсенаты состава  $A^k(B^V UO_6)_k \cdot nH_2O$ , в которых  $A^k$  - Li, Na, K, Rb, Cs,  $NH_4$ , Ca, Sr, Ba, получали реакцией взаимодействия кристаллической уранофосфорной или ураномышьяковой кислоты с водным раствором гидроксида соответствующего элемента в оптимально подобранных условиях. Производные магния, свинца, d-переходных и редкоземельных элементов синтезировали реакцией ионного обмена между кристаллами  $HB^V UO_6 \cdot 4H_2O$  и водным раствором соли соответствующего элемента.

Элементный анализ исследуемых образцов проводили на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-900HS фирмы Shimadzu. Фазовую индивидуальность исходных соединений и идентификацию продуктов конверсии проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометре XRD-6000 фирмы Shimadzu. Для исследования функционального состава исследуемых соединений урана и определения колебательных характеристик функциональных групп использовали ИК-спектрометр FTIR-8400S фирмы Shimadzu. Содержание U (VI), P (V), As (V) и  $A^k(k)$  в насыщенных водных растворах определяли фотометрическим методом на спектрофотометре UV-1650 pc фирмы Shimadzu.

## **ГЛАВА III. Результаты и их обсуждение**

В данной главе диссертации представлены результаты физико-химического исследования состояния равновесных гетерогенных систем « $A^k(B^V UO_6)_k \cdot nH_2O_{(cr)}$  - водный раствор», где  $A^k$  – щелочные, щелочноземельные, d-переходные и редкоземельные элементы,  $B^V$  – фосфор и мышьяк. Рассмотрены особенности строения уранофосфатов и ураноарсенатов различных элементов, а также выявлены закономерности структурообразования в ряду этих соединений. В рамках работы предложены фотометрические методики определения малых концентраций основных структурообразующих элементов в водном растворе. С помощью этих методик экспериментально определена химическая устойчивость труднорастворимых соединений урана (VI), установлены кислотно-основные границы существования уранофосфатов и ураноарсенатов, определена их растворимость, а также идентифицированы и исследованы продукты конверсии.



### 3.1 Особенности формирования структуры соединений с общей формулой $A^k(B^VUO_6)_k \cdot nH_2O$ , (где $A^k$ – элементы широкого спектра степеней окисления, $B^V$ – фосфор и мышьяк)

Для исследования состояния соединений  $A^k(B^VUO_6)_k \cdot nH_2O$  в водных растворах и установления общих закономерностей в ряду «состав – строение – свойство» изучены особенности формирования их структуры. Соединения в каждой из групп являются между собой близкими кристаллографическими и функциональными аналогами. Наряду с кристаллографическими характеристиками, их ИК-спектры весьма близки друг другу по числу полос поглощения, их положению и относительной интенсивности, что указывает на аналогичный характер искажения координационных полиэдров фосфора, мышьяка и урана. Отличительной особенностью соединений  $A^I PuO_6 \cdot nH_2O$  и  $A^I AsUO_6 \cdot nH_2O$  является весьма небольшое и практически одинаковое количество молекулярной  $H_2O$ . В силу ненаправленности ионной связи  $A^I - O$ , межслоевые атомы щелочных элементов легко приспособляются к образованию связей и реализуют свои координационные возможности за счет любых атомов кислорода, находящихся в структуре слоя, в том числе и атомов кислорода полиэдров фосфора или мышьяка и урана. В результате молекулярная  $H_2O$  как компенсатор координационной емкости межслоевых атомов щелочных элементов остается практически не востребованной. Основное отличие производных щелочноземельных элементов проявляется в существенно большем количестве молекулярной воды. Увеличение количества молекул  $H_2O$  в  $A^{II}(B^VUO_6)_2 \cdot nH_2O$  обусловлено как более высокой энергией гидратации  $A^{2+}$ , так и более ковалентно - направленным характером связи  $A^{II} - O$ , что существенно сокращает возможность участия атомов кислорода слоя в формировании координационного окружения щелочноземельного элемента. Наиболее близкими аналогами производных щелочноземельных элементов являются уранофосфаты и ураноарсенаты d-переходных элементов и свинца. Однако они имеют еще более выраженный ковалентный характер связи  $A^{II} - O$ , что позволяет им координировать большее количество кристаллизационной воды ( $n=10$ ). Уранофосфаты и ураноарсенаты редкоземельных элементов содержат максимальное в ряду исследуемых соединений количество молекулярной  $H_2O$ , что обусловлено наиболее высокой энергией гидратации  $A^{3+}$  и выраженным ковалентным характером металл-кислородных связей в координационном полиэдре межслоевого атома.

### 3.2 Определение урана (VI), фосфора (V), мышьяка (V) и элементов $A^k$ в водных растворах соединений $A^k(B^VUO_6)_k \cdot nH_2O$

Исследование гетерогенных равновесий с участием уранофосфатов и ураноарсенатов различных элементов невозможно без надежных, воспроизводимых и высокочувствительных методик анализа водных растворов на содержание урана и других элементов, образующих структуру соединений. Для определения растворимости и исследования состояния соединений  $A^k(B^VUO_6)_k \cdot nH_2O$  в водных растворах были разработаны методики определения урана, фосфора, мышьяка, щелочноземельных, d-переходный и редкоземельных элементов в водных растворах. Для этих целей был выбран фотометрический метод, так как он сочетает в себе высокую точность, чувствительность и селективность. Уран в водном растворе определяли с помощью красителя арсеназо III. Анализ водных растворов на содержание фосфора и мышьяка проводили в сильноокислой среде по поглощению синей формы гетерополикислоты. Известные в литературе методики были переработаны и адаптированы к малым концентрациям и условиям их совместного присутствия. Условия проведения анализа, способ определения и другие метрологические характеристики предложенных методик представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Метрологические характеристики методик

Элемент	Реагент	Условия определения	Метод	R	C <sub>min</sub> , моль/л
уран	Арсеназо III	pH = 3, $\lambda = 650$ нм	Метод градуировочного графика $A=(4.25\pm 0.05) \cdot 10^4 \cdot C_U$	0.998	$2 \cdot 10^{-7}$
фосфор	Молибдат аммония, аскорбиновая кислота	0,15 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,008 М C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> , 0,001 М (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Метод градуировочного графика $A=(3.73\pm 0.04) \cdot 10^4 \cdot C_P$	0.997	$3 \cdot 10^{-7}$
мышьяк	С <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	$4 \cdot 10^{-4}$ М SbCl <sub>3</sub> , $\lambda = 895$ нм	Метод градуировочного графика $A=(3.52\pm 0.03) \cdot 10^4 \cdot C_{As}$	0.998	$3 \cdot 10^{-7}$
барий, уран	Арсеназо III	pH = 3, pH = 10, $\lambda = 645$ нм	Метод Фирордта $A(3) = 42500 \cdot C_U + 580 \cdot C_{Ba}$ $A(10) = 19000 \cdot C_U + 28400 \cdot C_{Ba}$	0.997 0.998	$4 \cdot 10^{-7}$ $2 \cdot 10^{-6}$
стронций, уран	Арсеназо III	pH = 3, pH = 10, $\lambda = 645$ нм	Метод Фирордта $A(3) = 42500 \cdot C_U + 825 \cdot C_{Sr}$ $A(10) = 19000 \cdot C_U + 24000 \cdot C_{Sr}$	0.997 0.998	$4 \cdot 10^{-7}$ $2 \cdot 10^{-6}$
d- переходные элементы	Сульфарсазен	pH = 9.2, $\lambda = 535$ нм	Метод градуировочного графика $A=(1.82\pm 0.03) \cdot 10^4 \cdot C_A$	0.998	$4 \cdot 10^{-7}$
РЗЭ	Ксиленоловый оранжевый, трилон Б	pH = 5.5, $\lambda = 570$ нм	Метод фотометрического титрования $C_{Ln} = C_T \times V_{экр} / V_{аликвоты}$		$4 \cdot 10^{-6}$

Для определения щелочноземельных элементов и урана (VI) в водных растворах при совместном присутствии разработана методика с использованием красителя арсеназо III и основанная на методе Фирордта. Принцип предлагаемой методики заключается в следующем. Величина оптической плотности (A) окрашенного раствора, содержащего уран и щелочноземельный элемент, при любых условиях складывается из оптических плотностей, обусловленных поглощением комплексов одного и другого элемента. С учетом этого на основании правила аддитивности оптической плотности и основного закона светопоглощения была записана система двух уравнений:

$$A(3) = \varepsilon_U^3 \cdot l \cdot C_U + \varepsilon_M^3 \cdot l \cdot C_M$$

$$A(10) = \varepsilon_U^{10} \cdot l \cdot C_U + \varepsilon_M^{10} \cdot l \cdot C_M,$$

где:  $\varepsilon_U^3$ ,  $\varepsilon_U^{10}$ ,  $\varepsilon_M^3$ ,  $\varepsilon_M^{10}$  условные молярные коэффициенты поглощения комплекса урана (VI) и щелочноземельного элемента с арсеназо III при pH 3 и pH 10, соответственно;

$C_U$ ,  $C_M$  - концентрация урана (VI) и, соответственно.

Возможность дифференциального определения U(VI) и щелочноземельного элемента при совместном присутствии обусловлена различием оптимальных условий образования их комплексов с арсеназо III (рис.1). Для определения выбраны такие условия (pH = 3, 10,  $\lambda = 645$  нм), которые,

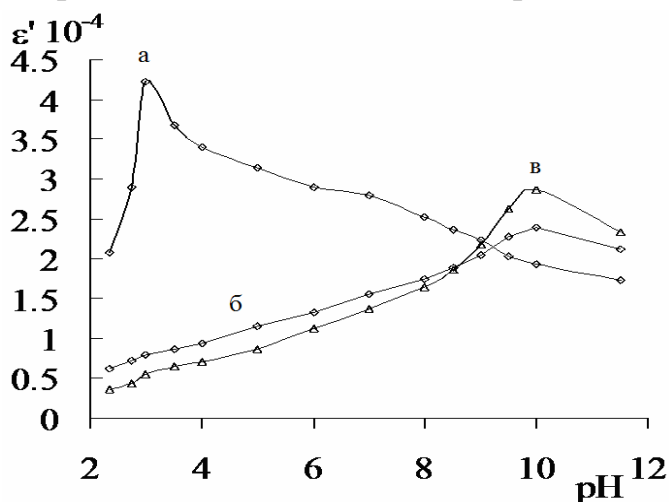


Рис. 1. Влияние кислотности раствора на чувствительность фотометрического определения U(VI), Ba(II) и Sr(II) с арсеназо III; а - U(VI); б - Sr(II); в - Ba(II);  $C_R=5.2 \cdot 10^{-5} M$ ;  $C_M=C_U=2.4 \cdot 10^{-5} M$

чтобы с одной стороны, позволяют достичь наибольшей чувствительности, а с другой стороны - обеспечивают минимальное влияние одного на определение другого. Для анализа водных растворов на содержание РЗЭ в присутствии урана (VI) фосфора или мышьяка (V) разработана методика, в основу которой положен принцип фотометрического титрования. Эта методика характеризуется большей чувствительностью по сравнению с классическим вариантом титрования вследствие инструментального контроля изменения окраски индикатора, а также позволяет повысить селективность определения благодаря выбору специфического титранта, реагирующего только с определяемыми элементами. Наиболее подходящим титрантом в данном случае является водный раствор трилона Б, так как он образует прочные комплексы с ионами лантаноид-

дов. В качестве индикатора был предложен краситель трифенилметанового ряда - ксиленоловый оранжевый (рис. 2).

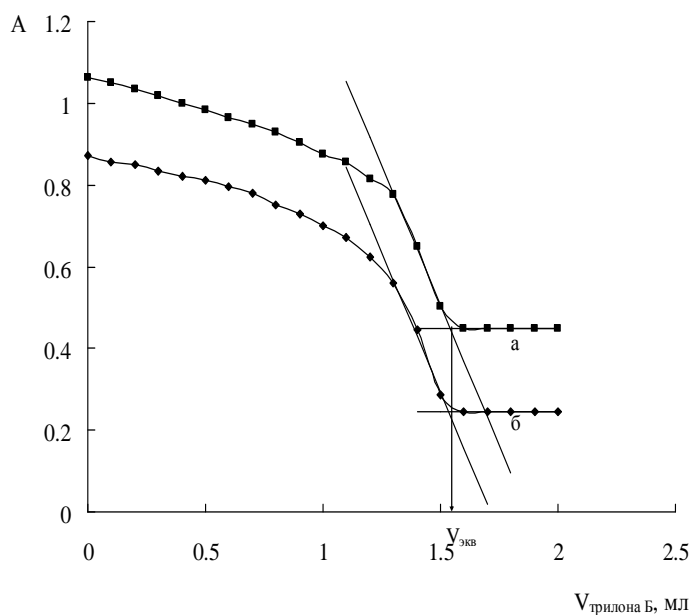


Рис. 2. Кривые фотометрического титрования комплекса Lu(III) с КО трилоном Б в присутствии урана (VI) и мышьяка (V) (а) и без них (б)

В результате проведенных исследований были установлены оптимальные условия определения редкоземельных элементов. Наибольшей чувствительности определения можно достичь при длине волны  $\lambda_{\max}=570$  нм и кислотности среды pH 5.5. Из представленного рисунка 2 видно, что присутствие урана (VI) не влияет на фотометрическое определение редкоземельных элементов.

Данная методика позволяет определять содержание на уровне концентраций  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  моль/л. Для

устранения мешающего влияния мышьяка (V) и фосфора (V) предложено предварительно удалять их из раствора сорбцией на анионообменной смоле в Cl<sup>-</sup> - форме.

### 3.3 Исследование состояние соединений ряда $A^k(B^VUO_6)_k \cdot nH_2O$ в гетерогенных водно-солевых системах

Исследование состояния соединений  $A^k(B^VUO_6)_k \cdot nH_2O$  в водных растворах включает два основных аспекта. В первую очередь, это установление кислотно-основного интервала существования уранофосфатов и ураноарсенатов в равновесии с водными растворами, в том числе изучение влияния различных факторов на изменение состава и структуры соединений в гетерогенных системах. Во-вторых, исследование свойств насыщенных водных растворов, включающее определение растворимости соединений  $A^k(B^VUO_6)_k \cdot nH_2O$  при различных условиях. Проведенные исследования гетерогенных водно-солевых систем уранофосфатов и ураноарсенатов показали, что поведение соединений подчиняется общим закономерностям. Это вызвано их структурным подобием и аналогичными химическими свойствами фосфора и мышьяка. Установлено, что наиболее существенное влияние на состояние исследуемых соединений в гетерогенных водно-солевых системах оказывает кислотность среды. Величина pH водного раствора определяет кислотно-основные границы существования уранофосфатов и ураноарсенатов в водных растворах, природу вторичных донных фаз и растворимость кристаллического вещества. В целом уранофосфаты характеризуются большей

химической устойчивостью по сравнению с аналогичными соединениями ряда ураноарсенатов. В обоих рядах соединений производные щелочных и щелочно-земельных элементов сохраняют состав и структуру при контакте с водными растворами в широком интервале pH от 2 до 11, тогда как уранофосфаты и ураноарсенаты свинца, d-переходных и редкоземельных элементов сохраняют свою индивидуальность в более узком интервале pH от 2 до 8, что обусловлено различными химическими свойствами межслоевого атома.

В сильноокислых средах происходит ионный обмен с образованием урано-

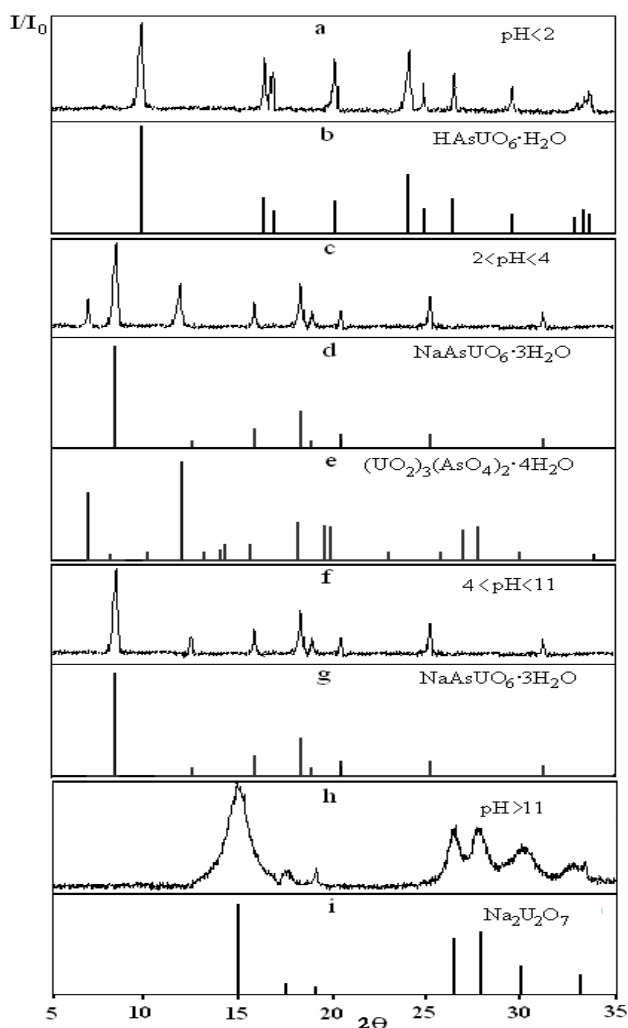
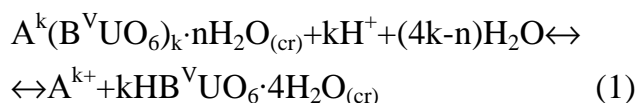


Рис. 3 Рентгенограммы донных фаз системы «NaAsUO<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O(cr)– водный раствор» при различной кислотности. (a, c, f, h, - наши данные; b, d, e, g, i –литературные данные)

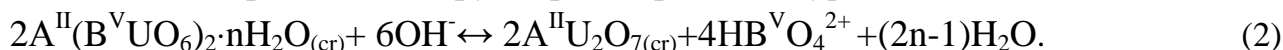
фосфорной и ураномышьяковой кислот по следующей реакции:



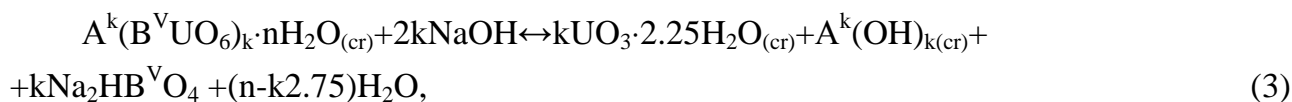
Образование этих соединений установлено полным совпадением рентгенометрических характеристик донных фаз с набором рентгеновских максимумов отражения уранофосфорной или ураномышьяковой кислоты. Это хорошо видно из рисунка 3, на котором в качестве примера представлены рентгенограммы донных фаз системы «NaAsUO<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O(cr) – водный раствор» при различной кислотности. Появление интенсивной полосы δ(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) характерной для HB<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O, в ИК-спектрах донных фаз при 1737 см<sup>-1</sup> также подтверждает конверсию соединений A<sup>k</sup>(B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>k</sub>·nH<sub>2</sub>O в кислых средах. В

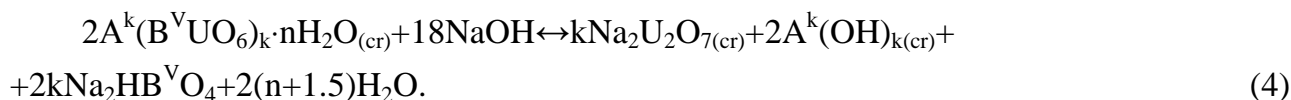
щелочной среде при pH > 11 происходит деструкция уранофосфатов и ураноарсенатов щелочных и щелочноземельных

элементов с образованием труднорастворимых диуранатов:



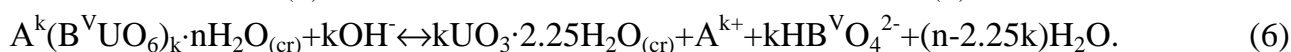
Производные d-переходных и редкоземельных элементов разрушаются уже при pH 8, вследствие образования аморфных гидроксидов элементов A<sup>II</sup> и A<sup>III</sup>.





При этом фосфор (V) и мышьяк (V) полностью выщелачивается из твердой фазы и их концентрация в растворе становится постоянной. Уран (VI) в этих условиях остается в твердой фазе в виде таких труднорастворимых соединений как  $UO_3 \cdot 2H_2O$  ( $8 < pH < 11$ ) и  $Na_2U_2O_7$  (при  $pH > 11$ ).

В промежуточной области pH происходит образование вторичных донных фаз в количествах, определяемых кислотностью равновесных растворов. Среди этих фаз следует отметить фосфат уранила  $(UO_2)_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , арсенат уранила  $(UO_2)_3(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , которые являются синтетическими аналогами минерала трёгерита, и гидратированный оксид урана (VI)  $UO_3 \cdot 2.25H_2O$  – аналог минерала скупита (рис. 3). Образование перечисленных фаз происходит по реакциям:



Их возникновение в исследуемых гетерогенных системах даже в небольших количествах приводит к изменению стехиометрического соотношения концентраций U (VI) и P (V), U (VI) и As (V) в равновесных водных растворах, что хорошо подтверждается данными таблицы 2.

**Таблица 2.** Концентрации P(V), As(V) и U(VI) в насыщенных водных растворах соединений  $A^I B^V UO_6 \cdot nH_2O$  ( $25^\circ C$ )

растворитель	исходная твердая фаза характеристика раствора	LiPUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	RbPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	LiAsUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	RbAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O
		pH	1.40	1.35	1.42
1·10 <sup>-1</sup> M HClO <sub>4</sub>	C <sub>B</sub> , моль/л	(1.95 ± 0.06) · 10 <sup>-3</sup>	(1.62 ± 0.04) · 10 <sup>-3</sup>	(9.45 ± 0.28) · 10 <sup>-3</sup>	(1.26 ± 0.04) · 10 <sup>-3</sup>
	C <sub>U</sub> , моль/л	(2.14 ± 0.05) · 10 <sup>-3</sup>	(1.50 ± 0.03) · 10 <sup>-3</sup>	(8.37 ± 0.25) · 10 <sup>-3</sup>	(1.03 ± 0.03) · 10 <sup>-3</sup>
1·10 <sup>-2</sup> M HClO <sub>4</sub>	pH	2.55	2.20	3.11	2.25
	C <sub>B</sub> , моль/л	(1.30 ± 0.06) · 10 <sup>-4</sup>	(2.34 ± 0.13) · 10 <sup>-4</sup>	(2.14 ± 0.06) · 10 <sup>-3</sup>	(4.54 ± 0.22) · 10 <sup>-4</sup>
1·10 <sup>-3</sup> M HClO <sub>4</sub>	C <sub>U</sub> , моль/л	(1.17 ± 0.05) · 10 <sup>-4</sup>	(2.63 ± 0.13) · 10 <sup>-4</sup>	(9.45 ± 0.47) · 10 <sup>-5</sup>	(4.12 ± 0.16) · 10 <sup>-4</sup>
	pH	4.12	3.30	4.52	3.37
H <sub>2</sub> O	C <sub>B</sub> , моль/л	(3.42 ± 0.26) · 10 <sup>-5</sup>	(5.93 ± 0.41) · 10 <sup>-5</sup>	(5.63 ± 0.28) · 10 <sup>-4</sup>	(6.17 ± 0.31) · 10 <sup>-5</sup>
	C <sub>U</sub> , моль/л	(1.29 ± 0.08) · 10 <sup>-5</sup>	(5.38 ± 0.32) · 10 <sup>-5</sup>	(1.19 ± 0.05) · 10 <sup>-5</sup>	(3.98 ± 0.20) · 10 <sup>-5</sup>
1·10 <sup>-3</sup> M NaOH	pH	7.42	6.86	6.66	5.13
	C <sub>B</sub> , моль/л	(1.35 ± 0.08) · 10 <sup>-5</sup>	(4.47 ± 0.31) · 10 <sup>-6</sup>	(3.91 ± 0.20) · 10 <sup>-5</sup>	(5.75 ± 0.35) · 10 <sup>-6</sup>
1·10 <sup>-2</sup> M NaOH	C <sub>U</sub> , моль/л	(3.59 ± 0.22) · 10 <sup>-6</sup>	(1.78 ± 0.12) · 10 <sup>-6</sup>	(3.44 ± 0.21) · 10 <sup>-6</sup>	(2.34 ± 0.14) · 10 <sup>-6</sup>
	pH	8.61	9.20	8.72	8.96
1·10 <sup>-3</sup> M NaOH	C <sub>B</sub> , моль/л	(3.39 ± 0.17) · 10 <sup>-5</sup>	(1.95 ± 0.04) · 10 <sup>-5</sup>	(1.51 ± 0.06) · 10 <sup>-4</sup>	(3.72 ± 0.19) · 10 <sup>-5</sup>
	C <sub>U</sub> , моль/л	(7.59 ± 0.46) · 10 <sup>-6</sup>	(7.59 ± 0.32) · 10 <sup>-6</sup>	(1.00 ± 0.05) · 10 <sup>-5</sup>	(7.91 ± 0.40) · 10 <sup>-6</sup>
1·10 <sup>-2</sup> M NaOH	pH	11.85	11.8	10.27	11.15
	C <sub>B</sub> , моль/л	(3.04 ± 0.09) · 10 <sup>-3</sup>	(1.20 ± 0.04) · 10 <sup>-3</sup>	(1.00 ± 0.03) · 10 <sup>-3</sup>	(8.71 ± 0.35) · 10 <sup>-4</sup>
1·10 <sup>-2</sup> M NaOH	C <sub>U</sub> , моль/л	(7.13 ± 0.35) · 10 <sup>-5</sup>	(7.10 ± 0.35) · 10 <sup>-5</sup>	(2.51 ± 0.10) · 10 <sup>-4</sup>	(1.04 ± 0.04) · 10 <sup>-4</sup>
	pH	12.50	12.73	11.34	12.78

$1 \cdot 10^{-1} \text{ M}$	$C_{\text{V}}, \text{ моль/л}$	$(8.32 \pm 0.25) \cdot 10^{-3}$	$(6.00 \pm 0.18) \cdot 10^{-3}$	$(7.08 \pm 0.21) \cdot 10^{-3}$	$(2.88 \pm 0.09) \cdot 10^{-3}$
NaOH	$C_{\text{U}}, \text{ моль/л}$	$(4.17 \pm 0.22) \cdot 10^{-5}$	$(4.80 \pm 0.25) \cdot 10^{-5}$	$(2.64 \pm 0.13) \cdot 10^{-5}$	$(4.34 \pm 0.22) \cdot 10^{-5}$

Растворимость уранофосфатов и ураноарсенатов в области сохранения их состава и структуры изменяется на несколько порядков: от  $10^{-6}$  моль/л в нейтральных растворах до  $10^{-3}$  моль/л в кислых и щелочных средах. В целом растворимость соединений  $A^k(\text{B}^{\text{V}}\text{UO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в водных растворах при одинаковой кислотности уменьшается с увеличением радиуса атома  $A^k$  в ряду производных с одинаковым значением  $k$ .

### 3.4. Исследование продуктов конверсии соединений $A^k(\text{B}^{\text{V}}\text{UO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$

В данном разделе представлены результаты исследования таких соединений, как  $\text{NB}^{\text{V}}\text{UO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{UO}_2)_3(\text{B}^{\text{V}}\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ , которые образуются в рассматриваемых гетерогенных системах в результате конверсии уранофосфатов и ураноарсенатов. Показано, что в структуре всех рассматриваемых соединений урана (VI) сохраняется слоистый мотив, что обеспечивает их последовательную обратимую конверсию друг в друга в зависимости от кислотности среды и состава водного раствора. Так, увеличение pH водного раствора от 0 до 14 приводит к трансформации соединений урана (VI) в донной фазе в следующей последовательности:  $\text{NB}^{\text{V}}\text{UO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  -  $(\text{UO}_2)_3(\text{B}^{\text{V}}\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ . Эта последовательность определяется кислотно-основными границами существования рассматриваемых соединений, в пределах которых величина их растворимости минимальна. Возможность образования этих соединений в качестве вторичных донных фаз в исследуемых гетерогенных системах обусловлена их меньшей растворимостью по сравнению с уранофосфатами и ураноарсенатами.

### 3.5 Количественные закономерности процессов растворения уранофосфатов и ураноарсенатов различных элементов

С целью прогнозирования процессов, происходящих при растворении сложных неорганических соединений урана, нами предложено физико-химическое описание, количественно характеризующее состояние равновесия в изучаемых гетерогенных системах. С помощью данного описания были вычислены константы равновесия гетерогенных реакций растворения, в том числе произведения растворимости, термодинамические функции ионно-молекулярных форм – компонентов гетерогенных систем, рассчитаны диаграммы состояния урана (VI), фосфора (V) и мышьяка (V) в водном растворе и в твердой фазе.

Рассмотрим сущность предлагаемого физико-химического описания и принципы расчета с его использованием. Переход в раствор труднорастворимого

уранофосфата и ураноарсената может быть представлен в виде общепринятой формальной реакции следующего вида:



Константа равновесия этой реакции является произведением растворимости  $K_s$ :

$$K_s = a(A^{k+}) \cdot a(UO_2^{2+})^k \cdot a(B^V O_4^{3-})^k. \quad (8)$$

При расчете активностей ионов в уравнении (8) учитывали, что уран (VI), фосфор (V), мышьяк (V), и элемент A(k) в водных растворах существуют в виде различных ионно-молекулярных форм. Коэффициенты активности ионов, фигурирующих в уравнении (8), рассчитывали по уравнению Дебая-Хюккеля с учетом теории специфического ионного взаимодействия:

$$\lg \gamma_{z\pm} = -z^2 \cdot \frac{0.5090 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + 1.5 \cdot \sqrt{\mu}} + \sum_m \varepsilon_{(z\pm, m, \mu)} \cdot C_m,$$

где  $\mu$  - ионная сила раствора;

$\varepsilon_{(z\pm, m, \mu)}$  - коэффициент ионного взаимодействия иона с зарядом  $z\pm$  с противоионами (общее число учтенных ионов  $m$ );

$C_m$  - молярная концентрация  $m$ -ого противоиона в растворе.

Коэффициенты активности молекулярных форм принимали равными единице. Далее выражали активности всех ионно-молекулярных форм через величины  $a(A^{k+})$ ,  $a(UO_2^{2+})$ ,  $a(B^V O_4^{3-})$  и  $a(H^+)$ , а также константы равновесия гомогенных реакций гидролиза  $A^k$ ,  $UO_2^{2+}$  и диссоциации  $H_3B^V O_4$ . И после всех преобразований получали следующую систему уравнений (9-11):

$$C_U = \sum f(a(UO_2^{2+})) + \sum f(a(UO_2^{2+}), a(B^V O_4^{3-})) \quad (9)$$

$$C_P = \sum f(a(B^V O_4^{3-})) + \sum f(a(UO_2^{2+}), a(B^V O_4^{3-})) \quad (10)$$

$$C_A = \sum f(a(A^{k+})) + \sum f(a(A^{k+}), a(B^V O_4^{3-})) \quad (11)$$

( $f$  показывает наличие функциональной зависимости).

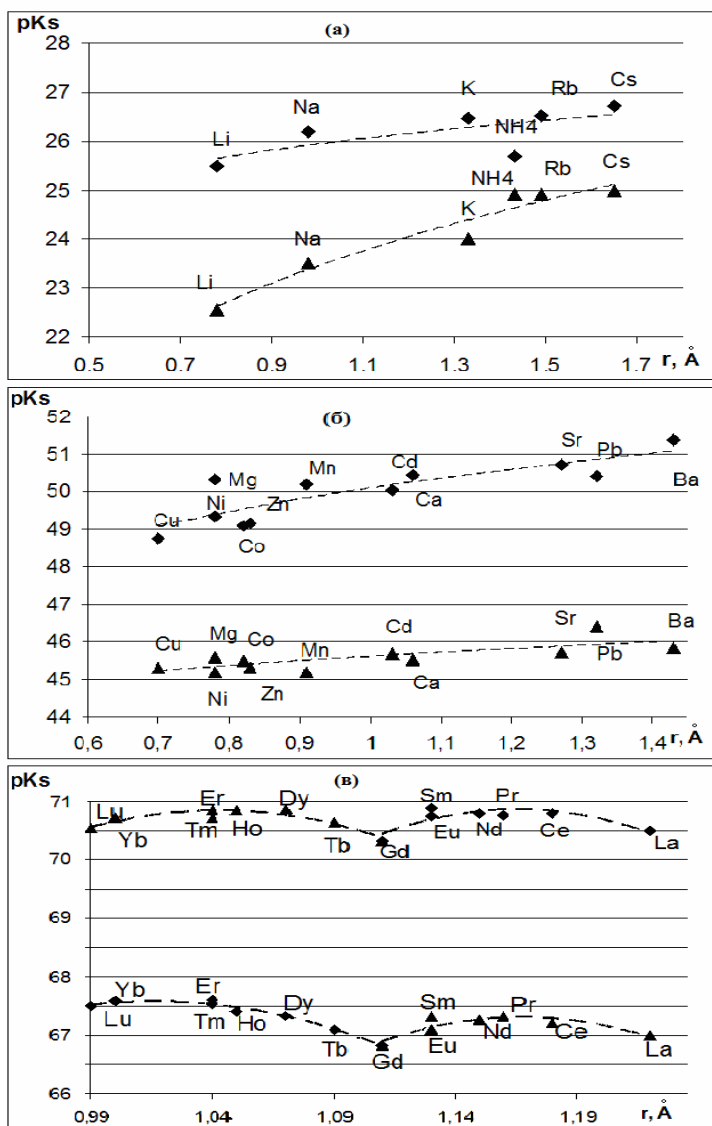
Решая полученную систему уравнений для концентраций урана (VI), фосфора (V), мышьяка (V) и элемента A(k) в насыщенных водных растворах, вычисляли значения активностей  $a(A^{k+})$ ,  $a(UO_2^{2+})$  и  $a(B^V O_4^{3-})$  и далее рассчитывали произведения растворимости уранофосфатов и ураноарсенатов.

Аналогичным образом по данным о растворимости рассчитывали значения  $K_s$  соединений  $HB^V UO_6 \cdot 4H_2O$ ,  $(UO_2)_3(B^V O_4)_2 \cdot nH_2O$ ,  $UO_3 \cdot nH_2O$ ,  $Na_2U_2O_7$ , которые образуются в качестве вторичных донных фаз в гетерогенных водно-солевых системах уранофосфатов и ураноарсенатов. Средние значения  $K_s$  всех исследованных соединений, рассчитанных по экспериментальным данным, для интервала pH, в котором равновесная донная фаза содержит более 95%  $A^k(B^V UO_6)_k \cdot nH_2O$ , представлены в таблице 3.



**Таблица 3. Произведения растворимости исследуемых соединений.**

соединение	pK <sub>s</sub>	соединение	pK <sub>s</sub>
HPUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	25.2±0.5	HAsUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	23.0±0.3
LiPUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	25.7±0.4	LiAsUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	22.3±0.4
NaPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	26.2±0.4	NaAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	23.5±0.4
KPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	26.5±0.4	KAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	24.0±0.4
NH <sub>4</sub> PUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	25.7±0.3	NH <sub>4</sub> AsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	24.9±0.1
RbPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	26.5±0.3	RbAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	24.9±0.2
CsPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	26.7±0.4	CsAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	25.0±0.3
Mg(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	50.3±0.4	Mg(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	45.2±0.3
Ca(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	50.4±0.4	Ca(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	45.5±0.3
Sr(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	50.7±0.4	Sr(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	45.7±0.3
Ba(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	51.4±0.4	Ba(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	45.8±0.3
Mn(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	50.2±0.4	Mn(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	45.2±0.4
Co(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	49.1±0.4	Co(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	45.5±0.4
Ni(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	49.4±0.4	Ni(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	45.6±0.4
Cu(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	48.8±0.4	Cu(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	45.3±0.4
Zn(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	49.2±0.4	Zn(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	45.3±0.4
Cd(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	50.0±0.4	Cd(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	45.7±0.4
Pb(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	50.4±0.4	Pb(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	46.4±0.4
La(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	68.9±0.5	La(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	70.5±0.6
Ce(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	69.1±0.5	Ce(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	70.8±0.6
Pr(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	69.2±0.5	Pr(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	70.8±0.6
Nd(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	69.4±0.5	Nd(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	70.8±0.6
Sm(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	69.3±0.5	Sm(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	70.9±0.6
Eu(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	69.1±0.5	Eu(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	70.7±0.6
Gd(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	68.9±0.5	Gd(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	70.3±0.6
Tb(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	69.3±0.5	Tb(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	70.7±0.6
Dy(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	69.3±0.5	Dy(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	70.9±0.6
Ho(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	69.4±0.5	Ho(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	70.9±0.6
Er(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	69.7±0.5	Er(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	70.7±0.6
Tm(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	69.8±0.5	Tm(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	70.8±0.6
Yb(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	69.8±0.5	Yb(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	70.7±0.6
Lu(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	69.9±0.5	Lu(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	70.5±0.6
Y(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	68.5±0.5	Y(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	69.7±0.6
(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	50.4±0.4	(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	45.3±0.3
UO <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O (UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , OH <sup>-</sup> )	21.7±0.2	Na <sub>2</sub> U <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (Na <sup>+</sup> , UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , OH <sup>-</sup> )	55.1±0.5



◆ PR уранофосфатов  
 ▲ PR ураноарсенатов  
 Рис.4. Зависимость pKs от ионного радиуса:  
 (а) одновалентные элементы;  
 (б) двухвалентные элементы;  
 (в) трехвалентные элементы

Обращает на себя внимание, что значения произведений растворимости всех исследуемых уранофосфатов на несколько порядков ниже, соответствующих ураноарсенатов, что свидетельствует об их большей устойчивости в водных растворах.

Величины произведений растворимости как уранофосфатов, так и ураноарсенатов уменьшаются с увеличением радиуса межслоевого атома, что обусловлено возрастанием ионной составляющей связи  $A^k - O$  в структуре соединений (рис. 4). Наиболее четко эта зависимость прослеживается в ряду производных одновалентных элементов, что связано с изменением размерных характеристик межслоевых атомов  $A^I$  в широком интервале (рис. 4(а)). Аналогичная тенденция сохраняется и в ряду производных всех двухвалентных элементов, однако она выражена в меньшей степени (рис. 4(б)). Наименьшее влияние проявляется в ряду уранофосфатов и ураноарсенатов трехвалентных элементов в силу близости их радиусов  $r(A^{III})$ , при этом наблюдается внутренняя периодичность характерная для соединений редкоземельных элементов (рис. 4(в)).

### 3.6. Моделирование процессов растворения соединений ряда

#### $A^k(B^V UO_6)_k \cdot nH_2O$ в водных растворах

Важным аспектом данной работы является моделирование состояния уранофосфатов и ураноарсенатов различных элементов в водных растворах. Рассмотрим результаты моделирования физико-химического состояния гетерогенных систем с использованием предложенного описания. На рисунке 5 приведены расчетные диаграммы твердых фаз (а) и соответствующие им расчетные кон-

центрации урана (VI) и элемента  $V^V$  (V) (b) в равновесных растворах уранофосфатов и ураноарсенатов лития и рубидия.

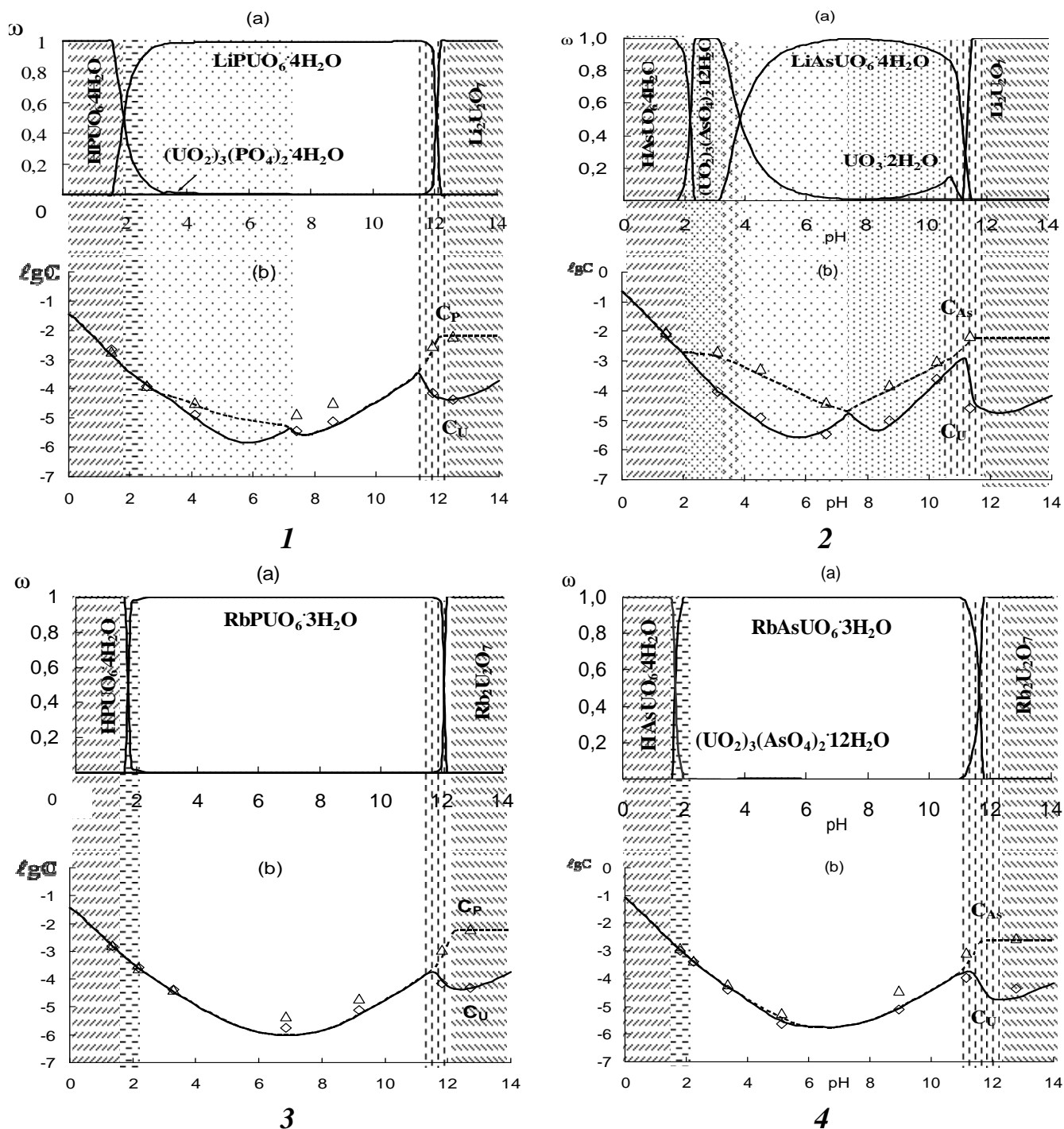


Рис. 5. (a) Зависимость массовой доли  $\omega$  компонентов донной фазы от кислотности среды в системе « $A^k(B^V UO_6)_k \cdot nH_2O_{(cr)}$  – водный раствор» (1 –  $LiPUO_6 \cdot 4H_2O$ ; 2 –  $LiAsUO_6 \cdot 4H_2O$ ; 3 –  $RbPUO_6 \cdot 3H_2O$ ; 4 –  $RbAsUO_6 \cdot 3H_2O$ ).

(b) Зависимость концентраций U(VI) и B(V) в растворе от кислотности среды в системе « $A^k(B^V UO_6)_k \cdot nH_2O_{(cr)}$  – водный раствор». расчетные кривые – сплошные линии, экспериментальные значения – точки.

Аналогичные зависимости для уранофосфатов и ураноарсенатов d-переходных и редкоземельных элементов представлены на рисунке б, на примере производных никеля и европия.



pH 3-11, в то время как  $\text{LiAsUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  существует в гораздо более узком интервале, при этом он находится в равновесии с различными вторичными донными фазами. Аналогичную тенденцию можно наблюдать для всех уранофосфатов и ураноарсенатов с одинаковым элементом  $A^k$ .

Химическая устойчивость уранофосфатов и ураноарсенатов d-переходных и редкоземельных элементов подчиняется тем же закономерностям, что и для производных щелочных и щелочноземельных элементов. Это проявляется в большей устойчивости уранофосфатов по сравнению с ураноарсенатами, идентичной природе вторичных донных фаз и форме кривых растворимости. Однако, кислотно-основные интервалы существования производных d-переходных и редкоземельных элементов в водных растворах значительно уже солей щелочных и щелочноземельных элементов, что обусловлено различием химических свойств межслоевых атомов. Нижняя граница устойчивости солей d-переходных элементов варьирует в узком интервале pH от 1.5 для уранофосфата и ураноарсената свинца до 2 для производных марганца и находится в корреляции с величиной  $K_s$ . Верхняя граница интервала pH имеет разброс от pH 7.5 до 10 и смещается в щелочную область в ряду солей  $\text{Cu} - \text{Ni} - \text{Zn} - \text{Co} - \text{Cd} - \text{Mn}$  в соответствии с увеличением произведений растворимости гидроксидов  $A(\text{OH})_2$ . Кислотно-основные интервалы существования производных редкоземельных элементов изменяются мало и лежат в области pH от 2 до 8 для уранофосфатов и от 2 до 7.5 для ураноарсенатов. В каждом из рассматриваемых семейств они существенно варьируют в зависимости от природы элемента  $A^{\text{III}}$  в силу близости свойств всех лантаноидов.

Концентрации урана ( $C_U$ ), фосфора и мышьяка ( $C_B$ ) в водных растворах исследуемых гетерогенных систем обусловлены кислотностью среды и составом равновесной твердой фазы. В кислотно-основном интервале, в котором соединения сохраняют свою индивидуальность, концентрационные зависимости урана и пятивалентного элемента совпадают, что обусловлено конгруэнтным растворением соединений и соответствует их стехиометрии. Концентрация элемента  $A^k$  ( $C_A$ ) в  $k$  раз меньше  $C_U$  и  $C_B$ , что определяется их соотношением в исследуемых соединениях. Растворимость всех рассматриваемых уранофосфатов и ураноарсенатов минимальна в нейтральных растворах и увеличивается при переходе к кислым и щелочным средам. В щелочных средах наблюдается расхождение расчетных кривых концентраций  $C_U$  и  $C_B$ , что является следствием конверсии уранофосфатов и ураноарсенатов с образованием вторичных донных фаз, природа и массовая доля которых показана на рисунках 5-6 (а). При этом содержание фос-

фора и мышьяка в равновесном растворе соответствует их количеству в исходной фазе, а концентрация урана (VI) в растворе обусловлена растворимостью гидратированного оксида урана (VI) или диураната натрия, а концентрация элемента  $A^k$  – растворимостью гидроксида  $A^k(OH)_k$ . На рисунках 5-6(б) на теоретические кривые точками нанесены экспериментальные данные. Хорошее совпадение расчетных кривых и экспериментальных данных во всем исследованном интервале кислотности свидетельствует о достоверности полученных результатов и дает основание рекомендовать предложенное описание для прогнозирования состояния системы в экспериментально не изученной области.

## Выводы

1. Разработаны фотометрические методики анализа водных растворов на содержание урана(VI), фосфора(V), мышьяка(V), щелочноземельных, 3d-переходных и редкоземельных элементов в широком интервале концентраций при их совместном присутствии, что позволило определить растворимость соединений  $A^k(B^V UO_6)_k \cdot nH_2O$  при различной кислотности среды.
2. Выполнено комплексное исследование физико-химического состояния гетерогенных равновесных систем « $A^k(B^V UO_6)_k \cdot nH_2O_{(cr)}$  - водный раствор». Установлено, что поведение всех соединений подчиняется общим закономерностям, что вызвано их структурным подобием и аналогичными химическими свойствами фосфора и мышьяка. Наиболее существенное влияние на состояние исследуемых соединений в гетерогенных водно-солевых системах оказывает кислотность среды. Величина pH водного раствора определяет кислотно-основные интервалы существования уранофосфатов и ураноарсенатов в водных растворах и их растворимость.
3. Установлено, что уранофосфаты характеризуются большей химической устойчивостью по сравнению с ураноарсенатами, что проявляется в больших кислотно – основных интервалах их существования и меньшей растворимости. В обоих рядах соединений производные щелочных и щелочноземельных элементов сохраняют состав и структуру при контакте с водными растворами в широком интервале pH от 2 до 11, тогда как уранофосфаты и ураноарсенаты свинца, d-переходных и редкоземельных элементов сохраняют свою индивидуальность в более узком интервале pH от 2 до 8, что обусловлено различными химическими свойствами межслоевого атома.
4. Показано, что растворимость всех уранофосфатов и ураноарсенатов минимальна в нейтральных растворах и увеличивается при переходе к кислым и щелочным растворам. В целом при одинаковой кислотности среды величина растворимости уранофосфатов и ураноарсенатов уменьшается с увеличением радиуса межслоевого атома, что обусловлено возрастанием ионной составляющей связи  $A^k - O$  в структуре соединений.
5. Проведены исследования состава и строения соединений  $HB^V UO_6 \cdot 4H_2O$ ,  $(UO_2)_3(B^V O_4)_2 \cdot nH_2O$ ,  $UO_3 \cdot nH_2O$ ,  $Na_2U_2O_7$ , которые образуются в гетерогенных водно-солевых системах уранофосфатов и ураноарсенатов в качестве вторичных донных фаз. Показано, что в структуре всех рассматриваемых соединений урана (VI) сохраняется слоистый мотив, что обеспечивает их последовательную обратимую конверсию друг в друга в зависимости от кислотности и состава водного

раствора.

6. Проведено количественное описание равновесий в гетерогенных водно-солевых системах уранофосфатов и ураноарсенатов с использованием аппарата равновесной термодинамики. Это позволило вычислить значения произведений растворимости 64 труднорастворимых соединений урана, в том числе 40 из них определены впервые.

7. Для широкого интервала кислотности среды и ионной силы равновесных растворов проведена оценка адекватности предлагаемого физико – химического описания состояния равновесия в системах  $\text{A}^k(\text{B}^v\text{UO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$  – 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 опубликовано в следующих работах:**

1. Нипрук, О.В. Фотометрическое определение стронция, бария и урана(VI) в насыщенных водных растворах труднорастворимых соединений состава  $M^{II}(B^V UO_6)_2 \cdot nH_2O$  ( $M^{II}$  – Sr, Ba;  $B^V$  – As, P). / О.В. Нипрук, К.В. Кирьянов, **Ю.П. Пыхова**, Р.В. Абражеев // Вестник ННГУ. – 2008. – №1. – С.56-62.
2. Нипрук, О. В. Фотометрическое определение лантаноидов в насыщенных водных растворах труднорастворимых соединений состава  $Ln(AsUO_6)_3 \cdot nH_2O$  ( $Ln$  – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). / О.В. Нипрук, К.В. Кирьянов, **Ю.П. Пыхова**, С.В. Святкина, Н.В. Кулешова // Вестник ННГУ. – 2008. – №2 – С.54-62.
3. Черноруков, Н.Г. О роли молекулярной воды и межслоевых атомов  $M^k$  в формировании структуры кристаллов состава  $M^k(PO_6)_k \cdot nH_2O$ . / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, Е.В. Сулейманов, **Ю.П. Пыхова** // Вестник ННГУ. – 2008. – №6 – С.77-82.
4. Черноруков, Н.Г. Исследование гетерогенных равновесий в системах « $M^{II}(AsUO_6)_2 \cdot nH_2O$  - водный раствор» ( $M^{II}$  –  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ). / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, Е.В. Сулейманов, **Ю.П. Пыхова** // Радиохимия. – 2009. – Т.51. №5. – С.388-395.
5. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование фосфатов уранила состава  $(UO_2)_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ . / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, А.В. Князев, **Ю.П. Пыхова** // Радиохимия. – 2010. – Т.52. №2. – С.116-119.
6. Черноруков, Н.Г. О роли межслоевых атомов и молекулярной воды в формировании кристаллической структуры солей ураномышьяковой кислоты  $HA_sUO_6 \cdot 4H_2O$ . / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, **Ю.П. Пыхова** // Журнал неорганической химии. 2010. – Т.55. №2. – С.225-229.
7. Нипрук, О.В. Синтез и исследование гидратированных оксидов урана (VI) состава  $UO_3 \cdot nH_2O$ . / О.В. Нипрук, А.В. Князев, Г.Н. Черноруков, **Ю.П. Пыхова** // Радиохимия. – 2011. – Т.53. №2. – С.128-131.
8. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование арсената уранила состава  $(UO_2)_3(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$  / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, А.В. Князев, **Ю.П. Пыхова** // Журнал неорганической химии. 2011. – Т.56. №2. – С.199-203.
9. Нипрук, О.В. Исследование и аналитическое применение реакции комплексообразования в системе «ксиленоловый оранжевый -  $Ln^{III}$ » ( $Ln^{III}$  - Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). / О.В. Нипрук, **Ю.П. Пыхо-**

ва, С.В. Святкина // Материалы III Всероссийской конференции «Аналитика России» с международным участием. Краснодар. – 2009. – С.254.

10. Нипрук, О.В., Использование модифицированного метода «Молибденовой сини» для определения мышьяка (V) в насыщенных водных растворах ураноарсенатов. / О.В. Нипрук, **Ю.П. Пыхова**, Абражеев Р.В. // Материалы III Всероссийской конференции «Аналитика России» с международным участием. Краснодар. – 2009. – С.255.

11. **Пыхова, Ю.П.** Использование арсеназо III для фотометрического определения малых количеств U(VI) и  $M^{II}$  (где  $M^{II}$  – Sr, Ba) в водных растворах при совместном присутствии. / **Ю.П. Пыхова**, О.В. Нипрук // Материалы III Всероссийской конференции «Аналитика России» с международным участием. Краснодар. – 2009. – С.258.

12. Нипрук, О.В. Рентгенофлуоресцентное определение некоторых двухвалентных элементов в насыщенных водных растворах ураноарсенатов  $M^{II}(AsUO_6)_2 \cdot nH_2O$ . ( $M^{II}$  – Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) / О.В. Нипрук, **Ю.П. Пыхова** // Материалы III Всероссийской конференции «Аналитика России» с международным участием. Краснодар.–2009.– С.360.

13. Черноруков, Н.Г., Синтез, строение и свойства синтетического трегерита состава  $(UO_2)_3(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$ . / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, А.В. Князев, **Ю.П. Пыхова** // Шестая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия - 2009» . – Москва. – 2009. – С.87-88.

14. Черноруков, Н.Г. Аналитическое исследование гетерогенных равновесий в насыщенных водных растворах труднорастворимых ураноарсенатов одновалентных и двухвалентных элементов. / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, А.В. Князев, **Ю.П. Пыхова** // Шестая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия -2009». – Москва. – 2009. – С.86-87.

15. Nipruk, O.V. A study of heterogeneous equilibria in the saturated aqueous solutions of uranoarsenates and uranophosphates of alkaline and alkiline-earth elements. / O.V. Nipruk, N.G. Chernorukov, **Yu.P. Pykhova** // Booklet of abstracts of 16-th Radiochemical Conference.– Czech Republic.– 2010.– s166.

16. Chernorukov, N.G., Synthesis, structure and properties of synthetic trogerite  $(UO_2)_3(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$ . / N.G. Chernorukov, O.V. Nipruk, **Yu.P. Pykhova** // Booklet of abstracts of 16-th Radiochemical Conference. – Czech Republic. – 2010. – s166.