

СОДЕРЖАНИЕ

Том 62, номер 4, 2020

| | |
|--|-----|
| Взаимодействие озона с актинидами и лантанидами в водных растворах <i>В. П. Шилов, Б. Г. Ершов</i> | 273 |
| Координационные полиэдры $AnSe_n$ ($An = Th, U, Np, Pu, Am$ или Cm) в структурах кристаллов <i>В. Н. Серезкин, М. Албакаджажу, Д. В. Пушкин, Л. Б. Серезкина</i> | 293 |
| Молибдатные комплексы $Np(V)$ с катионами Li^+ и Na^+ во внешней сфере <i>М. С. Григорьев, И. А. Чарушникова, А. М. Федосеев</i> | 304 |
| Фотолиз ионов нептуния в растворах $HCOOH$ <i>А. В. Гоголев, В. П. Шилов, В. П. Перминов, А. М. Федосеев</i> | 312 |
| Метод расчета изменений стандартных энергий Гиббса образования минералов класса уранофосфатов <i>О. В. Еремин</i> | 318 |
| Использование унифицированной модели с разбавлением ТБФ для описания экстракции нитратов четырехвалентных актинидов, циркония и гафния из азотнокислых растворов <i>Е. А. Пузиков, Б. Я. Зильберман, Н. Д. Голецкий, И. В. Блажева, А. С. Кудинов</i> | 329 |
| Разработка $^{225}Ac/^{213}Bi$ генератора с использованием двух неорганических сорбентов. Процессы, происходящие с участием радионуклидов подсемейства ^{225}Ac <i>Н. Д. Бетенеков, С. В. Ермолаев, А. К. Скасырская</i> | 337 |
| Меченные тритием производные дофамина, серотонина и доксорубицина, содержащие неустойчивые в условиях гидрирования фрагменты <i>В. П. Шевченко, Л. А. Андреева, К. В. Шевченко, И. Ю. Нагаев, Н. Ф. Мясоедов</i> | 345 |
| Черновые фосфатные урановые руды Витимского плато (Бурятия) <i>О. А. Дойникова*, Н. Н. Тарасов, П. М. Карташов, В. А. Петров</i> | 349 |
| Памяти Александра Михайловича Чекмарева (27.08.1937–7.06.2020) | 359 |

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОЗОНА С АКТИНИДАМИ И ЛАНТАНИДАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2020 г. В. П. Шилов*, Б. Г. Ершов**

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

Получена 21.05.2019, после доработки 12.08.2019, принята к публикации 13.08.2019

Рассмотрены особенности взаимодействия O_3 в водных средах с f -элементами в широком диапазоне pH. В нейтральных растворах O_3 отщепляет атом O, который становится началом цепного процесса разложения O_3 . Анионы NO_3^- , HSO_4^- , OH^- инициируют разложение, образуя комплексы с O_3 . Продуктами последующих превращений являются OH, HO_2 , HO_3 и H_2O_2 . Фосфат- и карбонат-ионы и HNO_3 реагируют с OH-радикалами и блокируют цепной процесс. Образующаяся из HNO_3 пероксиазотистая кислота выступает и окислителем, и в результате гидролиза восстановителем. В растворах 1 моль/л $NaHCO_3$ или Na_2CO_3 озон образует комплекс с CO_3^{2-} , устойчивость его возрастает. В щелочной среде O_3 превращается в O_3^- , но при высокой концентрации O_3 в газовой фазе в щелочном растворе образуются восстановители. Проанализированы реакции O_3 с ионами Ce, U, Np, Pu, Am, Bk. Реакции протекают через предварительное образование катионами анионных комплексов и затем комплексов с O_3 . По оценке, константа образования комплекса Pu(IV) с O_3 в растворе 4 моль/л HNO_3 составляет 4.5×10^5 л/моль. U(IV) и Pu(III) в растворе $HClO_4$, Np(IV) и Pu(IV) в растворе HNO_3 , Np(IV) и Am(III) в растворе $NaHCO_3$ окисляются озоном с переносом атома O; Ce(III) и Bk(III) в растворе HNO_3 , U(IV) и Am(III) в растворе гетерополианионов, Np(IV, V) в растворе Na_2CO_3 , Np(V,VI), Pu(V, VI) и Am(V,VI) в щелочных средах окисляются с переносом заряда к O_3 или O_3^- .

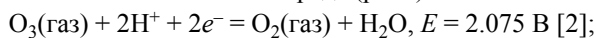
Ключевые слова: озон, водные растворы, кислоты, щелочные и карбонатные среды, лантаниды, актиниды, высшие состояния окисления

DOI: 10.31857/S0033831120040012

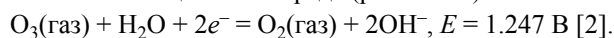
Озон является сильным и к тому же бессолевым окислителем, поэтому он используется в научных исследованиях и промышленных технологиях. В частности, он применяется для получения соединений химических элементов в высших степенях окисления. Реакциям озона с d - и f -элементами посвящен обзор [1]. Однако в обзоре рассмотрены далеко не все реакции f -элементов с озоном. В данном сообщении основное внимание уделено особенностям взаимодействия озона, в первую очередь с актинидами, а также лантанидами в водных кислых, нейтральных, карбонатных и щелочных растворах.

Стандартный окислительный потенциал озона:

в кислой среде (pH 0)

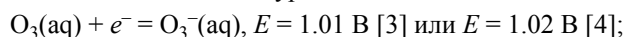


в щелочной среде (pH 13.996)

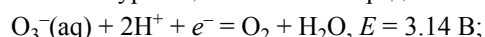


Озон – двухэлектронный окислитель. Стандартные потенциалы полуреакций:

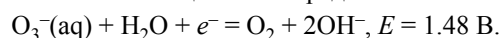
полуреакция 1



полуреакция 2 в кислой среде



в щелочной среде



Стандартный потенциал пары O_3/O_2 превышает потенциал выделения O_2 из воды $\{E^0(O_2, H^+/H_2O) = 1.229 \text{ В и } E^0(O_2/OH^-) = 0.401 \text{ В [2]}\}$, поэтому озон неустойчив в водных средах, скорость разложения его зависит от состава раствора.

В водных растворах озон имеет полосу поглощения с максимумом при 260 нм, озонид-ион поглощает при 430 нм. Эти полосы чаще всего используются при изучении реакций с участием озона.

В чистой воде и водных растворах с минимальным содержанием солей в диапазоне pH 1–8 кинетика разложения озона исследована в работе [5]. Скорость убыли O_3 в растворах с pH выше 3 передается уравнением

$$-d[O_3]/dt = k[O_3]^2[OH^-]^{0.5}$$

Авторы рассматривают цепной механизм исчезновения O_3 , начинающийся с реакции



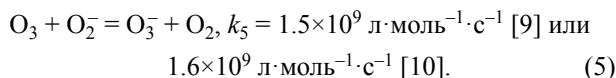
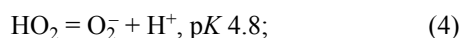
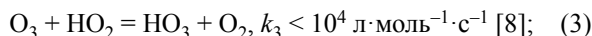
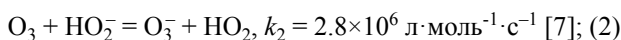
Однако они не приводят реакции, которая могла бы стать лимитирующей стадией, чему соответствовало бы эмпирическое уравнение скорости. В работе [6], посвященной влиянию NO_3^- на устойчивость O_3 в растворе с pH 4.5, показано, что распад O_3 происходит в соответствии с уравнением

$$-d[O_3]/dt = k_0[O_3],$$

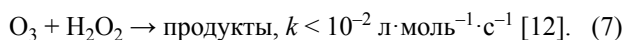
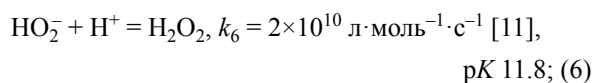
причем в чистой воде $k_0 = 2.9 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Необходимо отметить, что в реакции (1) происходит перенос атома O, т.е. O_3 замещает молекулу H_2O в гидратной оболочке иона OH^- , реакция протекает внутрисферно.

Чтобы имел место цепной механизм разложения озона, вслед за реакцией (1) должны идти реакции

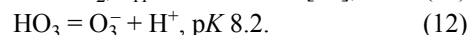
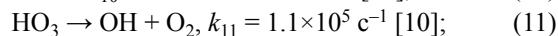
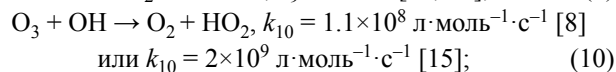
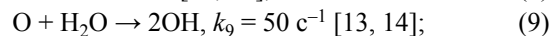
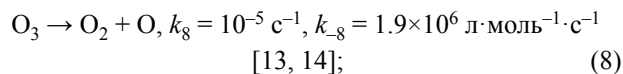


Но кроме того протекают реакции



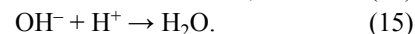
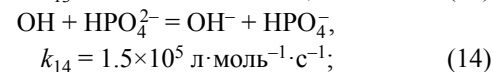
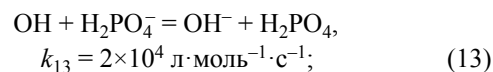
В растворе с pH 4.5, содержащем 10^{-4} моль/л O_3 , скорость реакции (2) $V_2 = 2.8 \times 10^6 [O_3][HO_2^-] = 2.8 \times 10^2 [HO_2^-]$ моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$, а скорость реакции (6) $V_6 = 2 \times 10^{10} [H^+][HO_2^-] = 2 \times 10^{10} \times 10^{-4.5} [HO_2^-] = 6 \times 10^5 [HO_2^-]$ моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$. Видно, что реакция (2) подавлена, цепной процесс невозможен. Если разложение происходит через реакцию (1), то должно выполняться соотношение $k_0 = k_1[OH^-]$. Анализ публикации, выполненный ниже, показал, что $k_1 = 170 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, поэтому в растворе с pH 4.5 $k_0 = k_1[OH^-] = 170 \times 10^{-9.5} = 5 \times 10^{-8} \text{ с}^{-1}$, что явно ниже экспериментального значения.

Разложение озона может инициироваться реакциями (8)–(10) и (3)



Некоторые анионы ускоряют разложение O_3 . Например, в растворах $NaNO_3$ (0–3.5 моль/л) с pH 4.5 распад озона протекает по закону скорости первого порядка, константа скорости $k = k_0 + 3.5 \times 10^{-4} [NO_3^-]$ при 20°C [6]. Предполагается, что озон разлагается в двух процессах с участием свободной воды и воды, связанной с NO_3^- в гидратной сфере иона.

Фосфат-ионы ингибируют разложение озона [16]. Судя по рис. 1 этой работы, в воде с pH 4.4 и 20°C время исчезновения 50% озона $\tau_{1/2}$ составляет около 30 мин, а в растворе, содержащем 250 ммоль/л NaH_2PO_4 , при том же pH $\tau_{1/2} = 133$ мин. Отмечается, что гидро- и дигидрофосфат-ионы реагируют с гидроксильными радикалами [17]



Основными реакциями исчезновения образующихся фосфатных радикалов является их взаимодействие с H_2O_2 и их рекомбинация.

В растворах H_2SO_4 скорость разложения озона соответствует первому порядку реакции [18]. Причем с ростом концентрации H_2SO_4 константа скорости k_0 уменьшается, достигая $1 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ в растворе 1.4 моль/л H_2SO_4 , затем увеличивается с повышением содержания кислоты. Предполагается образование протонированного озона [18]. Разложение озона ускоряется также в растворах фосфорной кислоты [18]. Но при исследовании растворимости и разложения озона в растворах серной и хлорной кислот установлено, что озон не образует протонированной формы [19].

Поведение озона в растворах HNO_3 изучено в работе [20]. Распад O_3 в растворах 0.1–11 моль/л HNO_3 при 25–80°C имеет порядок по озону 3/2. В

растворах с $[\text{HNO}_3] > 0.1$ моль/л увеличение концентрации кислоты замедляет процесс распада озона. Из рис. 3 работы [20] следует, что при 40°C в растворе 4 моль/л HNO_3 время превращения O_3 на 50%, $\tau_{1/2}$, составляет 1600 мин, в то время как в чистой воде при pH 4.4 $\tau_{1/2} = 30$ мин.

Авторы работы [20] предполагают, что взаимодействие озона с молекулой H_2O приводит к двум радикалам OH , радикалы инициируют цепной процесс. По существу, это реакции (8) и (9). Рассматривая различные реакции с участием OH , HO_2 и H_2O_2 авторы не учитывают реакции OH с NO_3^- и HNO_3 , которые приводят к появлению пероксиазотистой кислоты, что было показано в работе [21]. Благодаря образованию пероксиазотистой кислоты обрывается цепь, но эта кислота, с одной стороны, выступает в качестве окислителя, а с другой – из-за гидролиза является источником восстановителей.

В растворах с pH выше 5 разложение озона ускоряется с ростом pH. Кинетика распада была изучена в нескольких работах методом остановленной струи. При смешивании водного раствора O_3 с раствором 0.01 моль/л NaOH ($T = 20^\circ\text{C}$) скорость исчезновения O_3 описывается выражением [22]

$$-d[\text{O}_3]/dt = k[\text{O}_3][\text{OH}^-].$$

Здесь $k = 540$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$.

В растворе 0.01 моль/л NaOH протекают реакции (1), (2), (4) и (5). В этих условиях H_2O_2 существует преимущественно в виде HO_2^- , так как для реакции (6) $pK = 11.8$. Скорость разложения O_3 передается уравнением

$$-d[\text{O}_3]/dt = k_1[\text{O}_3][\text{OH}^-] + k_2[\text{O}_3][\text{HO}_2^-] + k_5[\text{O}_3][\text{O}_2^-] = 3k_1[\text{O}_3][\text{OH}^-],$$

так как в стационарном состоянии

$$k_1[\text{O}_3][\text{OH}^-] = k_2[\text{O}_3][\text{HO}_2^-] = k_5[\text{O}_3][\text{O}_2^-].$$

Отсюда $k_1 = k/3 = 180 \pm 20$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$. В той же работе [22] измерили константу скорости накопления O_3^- , равную 115 ± 20 л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$. Из 3 молекул O_3 образуются 2 ион-радикала O_3^- , поэтому скорость накопления O_3^- в 1.5 раза ниже скорости исчезновения O_3 . Отсюда $k_1 = 1.5 \times 115 = 172$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$.

В растворах с pH 7–13.5 ($T = 20^\circ\text{C}$) кинетическое уравнение разложения озона имеет вид [23]

$$-d[\text{O}_3]/dt = 14[\text{O}_3][\text{OH}^-]^{0.5} + 150[\text{O}_3][\text{OH}^-].$$

Механизм авторы не рассматривают.

Несколько иное кинетическое уравнение, описывающее разложение озона, предложено в работе [24]

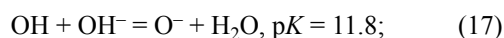
$$-d[\text{O}_3]/dt = k_{\text{эфф}(1)}[\text{O}_3] + k_{\text{эфф}(2)}[\text{O}_3]^2,$$

где $k_{\text{эфф}}$ – эффективная константа.

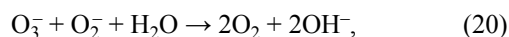
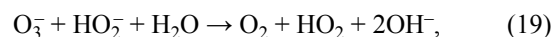
При начальных условиях $[\text{OH}^-] = 7.17 \times 10^{-3}$ моль/л и $[\text{O}_3] = 3.16 \times 10^{-5}$ моль/л $k_{\text{эфф}(1)} = 1.26$ с $^{-1}$ и $k_{\text{эфф}(2)} = 6 \times 10^4$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$. Отсюда $k_1 = k_{\text{эфф}(1)}/[\text{OH}^-] = 176$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$.

Наконец, было показано, что в растворе 0.5 моль/л NaClO_4 $k_1 = 173 \pm 9$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ [25].

В растворе с pH выше 8 в результате реакций (2), (5) и (12) образуется O_3^- . Кинетика распада озонид-иона изучена во многих работах. В большинстве из них рассматривались слабощелочные растворы. Проследить за процессом разложения в широком диапазоне концентраций NaOH можно, если использовать результаты работы [26], в которой исследовались образование и скорость разрушения озонид-иона, полученного методом импульсного фотолиза пероксида водорода (1.3×10^{-5} – 2×10^{-3} моль/л) в водных щелочных растворах ($27 \pm 2^\circ\text{C}$). При фотолизе идут реакции



Исчезновение O_3^- происходило по закону скорости первого порядка и включало три реакции: две – взаимодействие O_3^- с HO_2^- и O_2^- :



и третья – собственно распад O_3^- . Скорость исчезновения O_3^- выражается уравнением

$$-d[\text{O}_3^-]/dt = k'[\text{O}_3^-],$$

где k' – константа скорости первого порядка, при постоянном давлении O_2 она увеличивается с ростом $[\text{H}_2\text{O}_2]$ и уменьшением концентрации NaOH , т.е.

$$k' = k(\text{O}_3^-) + k_{19}[\text{HO}_2^-] + k_{20}[\text{O}_2^-].$$

Здесь $k(\text{O}_3^-)$ – константа скорости первого порядка для распада O_3^- .

Реакции (19) и (20) весьма похожи, и бимолекулярные константы скорости должны быть примерно равны. Учитывая, что $[\text{H}_2\text{O}_2]$ выше $[\text{O}_2^-]$,

скорость реакции (19) должна быть больше скорости реакции (20). Из-за этого будет накапливаться O_2^- . По мере протекания реакции скорость не будет уменьшаться, будет изменяться порядок реакции (отклонение от первого в сторону нулевого). Но первый порядок сохраняется. Отсюда вывод: $k_{20} > k_{19}$ из-за того, что в результате реакции (19) возникает возбужденный ион-радикал O_2^- . Поэтому

$$k' = k(O_3^-) + 2k_{19}[HO_2^-].$$

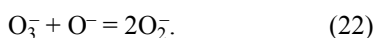
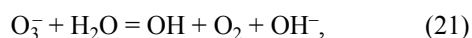
Если экстраполировать k' на нулевую концентрацию H_2O_2 (давление O_2 0.2 атм), то можно оценить $k(O_3^-)$ и по соотношению $0.5(k' - k(O_3^-))/[HO_2^-]$ при определенной концентрации H_2O_2 найти k_{19} . Результаты расчетов приведены ниже.

| | | | | | | |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| [NaOH], моль/л | 9.5 | 4.75 | 0.95 | 0.0476 | 0.0095 | pH 10.8 |
| $k(O_3^-)$, c^{-1} | 2 | 40 | 80 | 160 | 650 | 1100 |
| k_{19} , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹ | 3.24×10^3 | 1.17×10^5 | 5.68×10^5 | 1.05×10^6 | 9.32×10^5 | 1.43×10^6 |

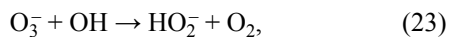
Заметное увеличение стабильности O_3^- с ростом [NaOH] авторы работы [26] связывают с образованием ионной пары $Na^+ + O_3^- = NaO_3$.

Было показано [27], что при импульсном радиоллизе аэрированных растворов 0.2–2 моль/л LiOH, содержащих $K_2S_2O_8$, поглощение при 430 нм, связанное с озонид-ионом, после первого и второго импульса исчезает по закону скорости, среднему между первым и вторым порядком. Дальнейшее облучение приводит к тому, что поглощение исчезает в согласии с уравнением скорости первого порядка, константа скорости составляет 230–400 с⁻¹. Это заметно выше, чем в 1 моль/л NaOH.

Исчезновение O_3^- в растворе NaOH помимо взаимодействия с HO_2^- вызвано реакцией (17) в левую сторону и реакциями (19)–(22)

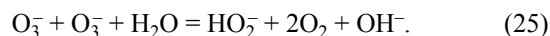


В растворах с pH ниже 12 вероятны реакции [28]

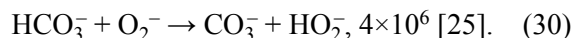
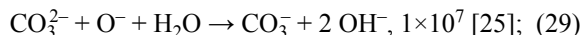
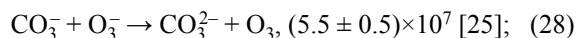
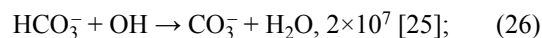


При действии высококонцентрированного озона на щелочной раствор образуются восстанови-

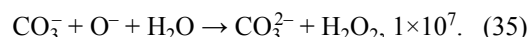
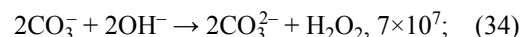
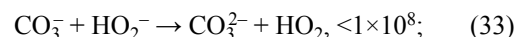
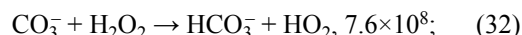
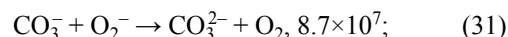
тели [29] предположительно по реакциям (1), (2), (5) и (25)



Устойчивость озона в разбавленных карбонатных растворах изучали методом остановленной струи [25, 30]. В работе [25] предполагается, что ионы CO_3^{2-} ингибируют разложение озона. Например, при 25°C в растворах с $I = 0.5$ моль/л $NaClO_4$, $[CO_3^{2-}] = 0.004$ моль/л, $[O_3] = 5.8 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-4}$ моль/л, имеющих pH 12.5 и 10.7, время половинного исчезновения озона, $\tau_{1/2}$, составляет 0.05 и 1.6 с (найден по рис. 2 [25]). Ингибирование происходит главным образом вследствие удаления двух главных участников цепного разложения озона – радикалов OH и O_3^- – через реакции (указаны значения k , л·моль⁻¹·с⁻¹)



Кроме того, ион-радикалы CO_3^- участвуют в реакциях, приведенные константы скорости которых (k , л·моль⁻¹·с⁻¹) заимствованы из работы [25]

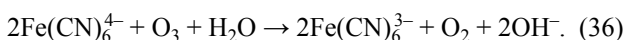


Однако, если оценить устойчивость озона в растворе с pH 10.7 и 12.5 без карбонат-ионов, используя соотношение $k' = 3k_1[OH^-]$, где $k_1 = 173$ л·моль⁻¹·с⁻¹, то $\tau_{1/2}$ составляет 2.7 и 0.044 с для указанных растворов соответственно. Это сравнимо со значением, полученным в работе [25].

В работе [30] устойчивость озона определяли в фосфатных буферных растворах (1 ммоль/л) с pH 6.8 и 8.1, содержащих до 0.0025 моль/л CO_3^{2-} и около 2×10^{-4} моль/л O_3 ($T = 20^\circ C$). Время половинного разложения озона составляло более 1000 с. Ингибирующий эффект достигался совместным действием фосфат- и карбонат (бикарбонат)-ионов.

Устойчивость озона в концентрированных карбонатных растворах изучена в работе [31]. В растворе 1 моль/л $NaHCO_3$ за убылью O_3 наблюдали

по снижению полосы поглощения при 260 нм. Оптическая плотность уменьшалась по закону, близкому к первому порядку. Константа скорости $k' = 3.68 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ($T = 22^\circ\text{C}$), т.е. $\tau_{1/2} = 188 \text{ с}$. В растворе 1 моль/л Na_2CO_3 , содержащем озон, поглощение при 260 нм было незначительным. Однако при добавлении $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ образовался $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, т.е. имела место реакция



Разложение озона протекает в соответствии с законом скорости первого порядка, константа скорости $k' = 4.33 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и $\tau_{1/3} = 1600 \text{ с}$. Переход от 0.004 к 1 моль/л Na_2CO_3 увеличивает $\tau_{1/2}$ от 0.05 до 1600 с, т.е. почти пропорционально $[\text{CO}_3^{2-}]^2$. Таким образом, можно предположить, что O_3 образует комплекс с одним и двумя ионами CO_3^{2-} .

Из рассмотрения поведения O_3 в разных средах следует вывод, что в кислых и нейтральных растворах окислителями являются O_3 и OH , в щелочных – O_3^- , в карбонатных – O_3 и CO_3^- , восстановителями выступают H_2O_2 (HO_2^-) и HO_2 (O_2^-).

Лантаниды. Церий. В кратком сообщении [32] отмечается, что скорость окисления $\text{Ce}(\text{III})$ в растворе HNO_3 пропорциональна концентрации $\text{Ce}(\text{III})$ и O_3 , и приведена константа скорости, но не указаны условия эксперимента и результаты в числовом выражении. Предполагается, что $\text{Ce}(\text{III})$ и O_3 образуют комплекс, распадающийся на $\text{Ce}(\text{IV})$ и радикал OH . В растворе 4 моль/л HNO_3 церий(IV) с концентрацией менее 1 ммоль/л и $T < 75^\circ\text{C}$ не влияет на разложение озона, сохраняется порядок 3/2. Приводится схема реакций, с которой трудно согласиться.

В работе [33] показано, что в растворе 5–8 моль/л HNO_3 при 60°C озон окисляет 1.78×10^{-4} моль/л $\text{Ce}(\text{III})$ практически полностью. Скорость реакции не зависит от скорости пропускания смеси $\text{O}_2\text{--O}_3$ (6–12 л/ч) через 20 мл раствора. В растворе 6 моль/л HNO_3 , содержащем 1.78×10^{-4} моль/л $\text{Ce}(\text{III})$, при 60°C время полуокисления, $\tau_{1/2}$, составляет 20, 13 и 7 мин для газового потока с концентрацией 1.0, 1.6 и 3.2 об% O_3 , т.е. скорость реакции по озону имеет первый порядок. При 60°C и 3.2 об% O_3 в растворах 5, 6, 7 и 8 моль/л HNO_3 , содержащих 1.78×10^{-4} моль/л $\text{Ce}(\text{III})$, $\tau_{1/2}$ равно 11, 7, 5.5 и 4 мин. Авторы работы [33], опираясь на работу [34], рассчитали для данных растворов активности ионов H^+ , которые составляют 8.13, 11.82,

16.52 и 22.24 моль/л. Видно, что скорость реакции находится в прямой зависимости от активности ионов H^+ или NO_3^- , т.е. порядок по азотной кислоте, как и по озону, близок к 1.

Зависимость $\lg[\text{Ce}(\text{III})]$ от времени показывает, что порядок по $[\text{Ce}(\text{III})]$ равен 1. Отсюда скорость накопления $\text{Ce}(\text{IV})$ в изученных растворах описывается уравнением

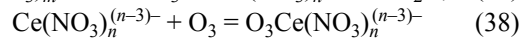
$$d[\text{Ce}(\text{IV})]/dt = k[\text{Ce}(\text{III})][\text{O}_3]\gamma[\text{HNO}_3],$$

где γ – средний коэффициент активности ионов H^+ и NO_3^- .

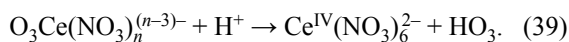
Тримолекулярная константа скорости $k = 0.571 \pm 0.035 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при 60°C .

Растворимость озона подчиняется уравнению Генри. В 5–8 моль/л HNO_3 при $[\text{O}_3]_{\text{газ}} = 3.2 \text{ об\%}$ она составляет 0.37, 0.23 и 0.14 ммоль/л для 30, 60 и 80°C . Константа скорости равна 0.105, 0.571 и $1.44 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при 30, 60 и 80°C . Отсюда энергия активации $46.5 \pm 1.2 \text{ кДж/моль}$.

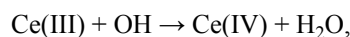
Авторы работы [33] отмечают, что реакция $\text{Ce}(\text{III})$ с O_3 сложная, состоит из ряда элементарных стадий. Ссылаясь на литературные источники, авторы работы [33] упоминают о гекса- и пентанитратных комплексах $\text{Ce}(\text{IV})$. У комплексов $\text{Ce}(\text{III}) \text{Ce}(\text{NO}_3)_m^{(m-3)-}$, содержащих в координационной сфере H_2O и ионы NO_3^- , нитрат-ионов меньше, чем у $\text{Ce}(\text{IV})$, даже в 5–8 моль/л HNO_3 . Но при термическом возбуждении прочность комплексов увеличивается, растет число лигандов. Как было показано [35], для возбужденного иона UO_2^{2+} прочность моносульфатного на порядок, а дисульфатного комплекса – на два порядка выше, чем для невозбужденного UO_2^{2+} . Поэтому термически возбужденный ион $\text{Ce}(\text{NO}_3)_m^{(m-3)-}$ образует с NO_3^- комплекс $\text{Ce}(\text{NO}_3)_n^{(n-3)-}$, который взаимодействует с O_3 и H^+ – реакции (37)–(39)



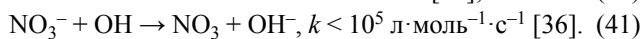
[неясно, какой комплекс возникает в реакции (38) – внутри- или внешнесферный],



Далее реакции (11), (40), (41)

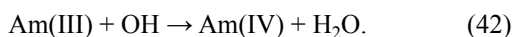


$$k = 1.1 \times 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \quad [36]; \quad (40)$$

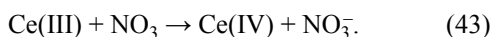


Реакция (40) протекает через отрыв радикалом OH атома H от молекулы H_2O в координационной

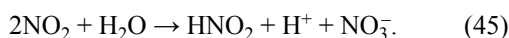
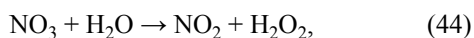
сфере Ce(III) [37]. В растворах с $[H^+] > 1$ моль/л величина k для реакции (40) должна увеличиваться, потому что для реакции (42) в растворах с pH 4–2 и 0 константа скорости равняется $(3.0–3.4) \times 10^8$ и 16×10^8 л·моль⁻¹·с⁻¹ [38]



Радикал NO₃ окисляет Ce(III) [36]



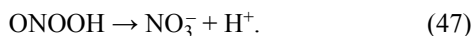
В растворах 2–12 моль/л HNO₃ константа скорости $k_{43} = (1.2–4.4) \times 10^6$ л·моль⁻¹·с⁻¹ [39]. Кроме того, NO₃ реагирует с водой [36]



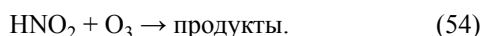
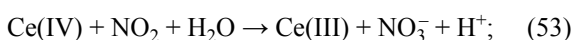
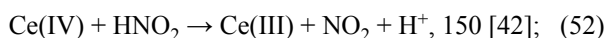
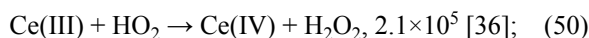
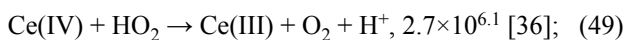
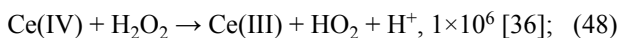
В результате обратимой реакции (46) образуется пероксиазотистая кислота [40, 41]



Предполагается, что пероксинитрат претерпевает изомеризацию [41]



Образующиеся при разложении пероксинитрата H₂O₂ и HNO₃ [реакция (46), идущая влево] взаимодействуют с Ce(IV), O₃, OH (приведены значения k , л·моль⁻¹·с⁻¹)



Так как в работе [33] наблюдали почти 100%-ное окисление Ce(III), можно предположить, что при нагревании возрастает роль реакций (46) и (47).

В растворе 0.2 моль/л HNO₃ при 20°C и $[O_3]_{\text{газ}} = 4.7$ об% церий(III) с концентрацией 1.8×10^{-3} моль/л за 6 ч окисляется на 70%, в тех же условиях $[Ce(IV)]$ уменьшается и за 6 ч достигает 70% первоначального значения. Ce(III) и Ce(IV) с начальными концентрациями 5×10^{-4} моль/л за 7 ч приходят к равновесию на уровне 50% [33]. Авторы работы [33] связывают это с увеличением потенциала пары Ce(IV)/(III) в разбавленном растворе по сравнению с потенциалом в растворе 5–8 моль/л HNO₃. Справедливо это, по-видимому,

отчасти. Потенциал пары Ce(IV)/(III) увеличивается от 1.5 до 1.6 В при переходе от 6–8 моль/л HNO₃ к 1 моль/л [43]. В растворе 0.2 моль/л HNO₃ Ce(IV) гидролизован. Термически возбужденный ион Ce(IV) подобно ионам актинидов [44] способен образовывать с невозбужденным ионом Ce(IV) комплекс (так называемый эксимер), который распадается на 2 иона Ce(III) и молекулу H₂O₂. Далее идут реакции (48) и (49). Кроме того, из-за низкой концентрации Ce(III) скорость реакции (41) больше скорости реакции (40).

Несколько иная картина наблюдается в работах [45–47], в которых изучено окисление Ce(III) в растворе 8.9 моль/л HNO₃ при комнатной температуре и барботировании газовой смеси с $[O_3] = 10$ мас%. Ниже показано влияние $[Ce(III)]$ на полноту его окисления [45].

| $[Ce(III)]$, моль/л | % окисления | Время окисления, ч |
|-------------------------|-------------|--------------------|
| 5.0×10^{-2} | 100 | 1.83 |
| 1.5×10^{-2} | 98 | 1.67 |
| 5.0×10^{-3} | 96 | 1.17 |
| 1.5×10^{-3} | 82 | 1.00 |
| 3.0×10^{-4} | 59 | 0.67 |

В растворах 1.5×10^{-3} и 3×10^{-4} моль/л Ce(III) после достижения максимального содержания Ce(IV) его концентрация уменьшается.

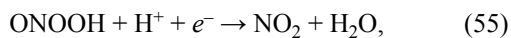
В растворе 5×10^{-2} Ce(III) время полуокисления составляет около 0.9 ч, или 3.3×10^3 с. Отсюда константа скорости первого порядка $k' = 0.693/3.3 \times 10^3 = 2.1 \times 10^{-4}$ с. Концентрация озона близка к 1×10^{-3} моль/л, так как, по данным работы [33], в растворе 5–8 моль/л HNO₃ при 30°C и $[O_3]_{\text{газ}} = 3.2$ об% концентрация озона составляет 3.7×10^{-4} моль/л. Поэтому бимолекулярная константа $k = 0.21$ л·моль⁻¹·с⁻¹.

Мы считаем, что неполное окисление Ce(III) при концентрации менее 1.5×10^{-2} моль/л и восстановление Ce(IV) после достижения максимального выхода связано с образованием и гидролизом пероксинитрата.

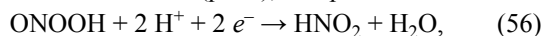
В работе [45] растворы с $[Ce(III)] < 1 \times 10^{-4}$ моль/л насыщали озоном в течение 0.5–1.5 мин, барботаж смеси O₂–O₃ прекращали и следили спектрофотометрически за накоплением Ce(IV). Поведение церия при концентрациях 10^{-7} – 10^{-6} моль/л изучали с помощью ¹⁴⁴Ce. образу-

ющийся Ce(IV) определяли соосаждением его с фосфатом циркония. В растворе 9 моль/л HNO₃ в результате реакции с озоном менее 50% Ce(III) переходило в Ce(IV). После достижения максимума концентрация Ce(IV) снижалась, т.е. шло его восстановление. Такое поведение системы церий–озон связано с появлением и гидролизом пероксиазотистой кислоты.

В работе [48] были изучены стехиометрия и кинетика окисления озоном 9×10^{-4} – 1.1×10^{-2} моль/л Ce(III) в растворе 0.2–10 моль/л HNO₃ при 0–35°C. Через раствор кислоты до внесения церия барботировали озон для разрушения восстановителей и воздухом удаляли следы озона. Затем вносили раствор озона известной концентрации. Расход Ce(III) на молекулу O₃ изменялся от 2 до 4 ионов. Попытки авторов как-то объяснить результаты неубедительны. Дело в то, что перерасход Ce(III) связан с образованием пероксиазотистой кислоты во время предварительной обработки раствора озоном [21]. Пероксиазотистая кислота проявляет высокий окислительный потенциал [41]. Для реакции

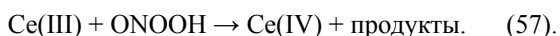


$E = 2.0 \pm 0.1$ В (рН 0); для реакции



$E = 1.67$ В.

Пероксиазотистая кислота окисляет некоторое количество Ce(III)



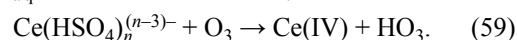
Рассматривать кинетические закономерности в работе [48] не имеет смысла, так как растворы содержали неконтролируемое количество пероксинитрата.

Изучение реакции Ce(III) с озоном в растворах 0.03–10 моль/л H₂SO₄, выполненное в работах [47, 49], показало, что полнота окисления зависит от концентрации Ce(III) и в некоторой степени от [H₂SO₄]. При [Ce(III)] > 1×10^{-2} моль/л полное окисление происходит за 2–2.5 ч в растворах, где [H₂SO₄] > 0.3 моль/л. При меньшей концентрации Ce(III) окисление неполное. После достижения максимального значения концентрация Ce(IV) убывает, что вызвано присутствием нитрат-ионов, так как эксперименты проводили с Ce(NO₃)₃.

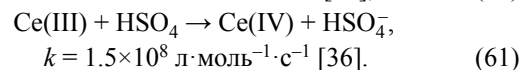
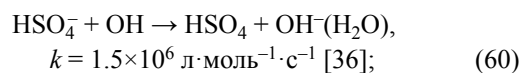
Кинетика окисления Ce(III) озоном в растворах 0.1–3.2 моль/л H₂SO₄ исследована спектрофотометрическим методом по накоплению Ce(IV)

[50]. Реакция следует закону скорости первого порядка по каждому реагенту. Бимолекулярная константа скорости при 25°C изменяется от 3.28 до $3.32 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при переходе от 0.1 до 3.2 моль/л H₂SO₄. Энергия активации в диапазоне 20–35°C близка к 46 кДж/моль.

При концентрации Ce(III), равной 0.64 ммоль/л (>2[O₃]), стехиометрический коэффициент $\Delta[\text{Ce(IV)}]/\Delta[\text{O}_3]$ увеличивается от 1.6 до 1.97 с переходом от 0.1 до 3.2 моль/л H₂SO₄. В растворе 0.1–1.0 моль/л H₂SO₄, содержащем 0.28–50 ммоль/л Ce(III), при концентрации O₃ в газовом потоке 4 об% (стационарная концентрация O₃ в растворе 0.35–0.4 ммоль/л) за 5–6 ч окисляется 82% Ce(III). Процесс окисления Ce(III) озоном включает реакции



Далее реакции (11), (40) и



Низкий стехиометрический коэффициент в растворе 0.1 моль/л H₂SO₄ связан, вероятно, с гидролизом Ce(IV) и образованием эксимера, который распадается на 2 иона Ce(III) и H₂O₂. Неполное окисление Ce(III) при его малых концентрациях вызвано реакциями (10), (49) и (51).

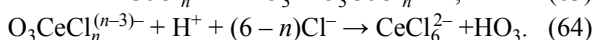
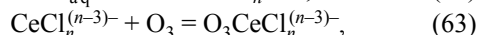
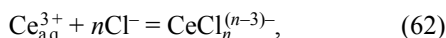
Неполное окисление Ce(III) озоном мешает использовать эту реакцию для аналитических целей. Чтобы обеспечить полноту окисления Ce(III) добавляют малые количества фосфорной кислоты к растворам серной кислоты [51].

Полученный озонированием Ce(IV) относительно устойчив в растворе H₂SO₄. За 24 ч исчезает 5–7% Ce(IV).

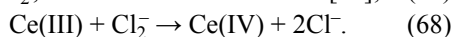
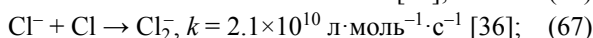
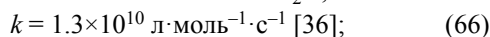
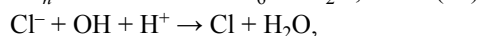
Способность Ce(IV) образовывать в концентрированных растворах HCl, содержащих CsCl, малорастворимое соединение Cs₂CeCl₆ побудило авторов работы [52] изучить окисление Ce(III) озоном в таких условиях. Барботирование смеси O₂–O₃ через растворы 13 моль/л HCl, содержащие 0.037 моль/л CeCl₃ и 0.2 моль/л CsCl, приводит к окрашиванию раствора в желтый цвет [накапливается Ce(IV)] и выпадению осадка Cs₂CeCl₆. Снижение концентрации HCl, происходящее при

барботировании озono-кислородной смеси через раствор, затрудняет образование осадка. При $[\text{HCl}] < 9$ моль/л осадок не возникает.

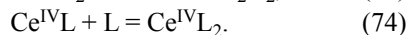
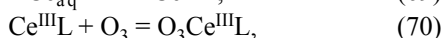
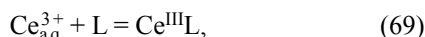
Предлагаем схему реакций, несколько отличающуюся от приведенной в работе [52].



Далее идут реакция (11) и реакции



Ненасыщенные гетерополианионы $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$ и $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$, L, образуют весьма прочные комплексы с ионами церия – CeL и CeL_2 , причем константа устойчивости комплекса $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{L}_2$ примерно на 17 порядков превышает константу устойчивости $\text{Ce}^{\text{III}}\text{L}_2$. В результате окислительный потенциал пары $\text{Ce(IV)}/\text{(III)}$ в присутствии L уменьшается по сравнению со стандартным значением 1.7 В [2] до 1 В в растворе 1 моль/л HClO_4 и до 0.6 В в растворе с $\text{pH} > 2$ [53, 54]. Такой потенциал позволяет легко окислить озонem Ce(III) до Ce(IV) , что и было показано в работах [53, 54]. Через раствор, содержащий 2 ммоль/л Ce(III) и 4–5 ммоль/л $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ или $\text{K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$, с $\text{pH} 1\text{--}3$ пропускали смесь $\text{O}_2\text{--O}_3$ (0.7–1.0 об%) в течение 10 мин. Ce(III) полностью переходил в Ce(IV) , что контролировали спектрофотометрически. В растворе протекают реакции

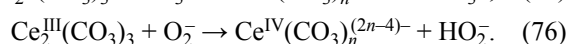
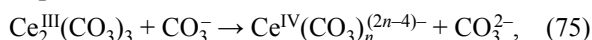


В растворе HCl с $\text{pH} 2$, содержащем гетерополианион $\text{Na}_{12}\text{W}_{10}\text{O}_{36}$, Ce(III) под действием озона переходит в Ce(IV) [55]. Механизм окисления Ce(III) такой же, как и в предыдущем случае.

Возможность выделения следовых количеств церия из смеси трехвалентных лантанидов была исследована в работе [56]. Индикаторные количества ^{144}Ce были соосаждены с карбонатом La(III) . Взвесь полученного осадка в растворах 0.05–1.0 моль/л K_2CO_3 озонировали (2–3% O_3) в течение

10 мин и определяли количество церия, перешедшего в раствор в виде Ce(IV) . В растворе 0.5–1 моль/л K_2CO_3 выход Ce(IV) достигает 85–87%. Выход снижается в растворах с концентрацией K_2CO_3 0.05–0.16 моль/л.

По нашему мнению, в растворе K_2CO_3 имели место реакции



Озон был использован для окисления $\text{Ce(NO}_3)_3$ и CeCl_3 в растворе ацетонитрила, содержащего Ph_3PO [57]. В первые минуты озонирования возникает разновидность, окрашенная в пурпурный цвет. Предполагалось, что возникло смешанно-валентное соединение Ce(III)–Ce(IV) . В конце концов был получен бледно-желтый комплекс Ce(IV) .

Празеодим. Окисление озонem $\text{Pr(NO}_3)_3$ в растворе ацетонитрила в присутствии Ph_3AsO в течение 4 ч привело к образованию соединения Pr(IV) золотисто-желтого цвета [57]. В присутствии Ph_3PO окисление не наблюдалось [57]. Окисление озонem Pr(III) в щелочном растворе, содержащем $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$, дает желто-коричневый Pr(IV) . Добавление Ce(III) ускоряет окисление [1].

Тербий. При действии озона на $\text{Tb(NO}_3)_3$ в растворе $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{10}$ с $\text{pH} 11\text{--}12.7$ образуется Tb(IV) . Красно-коричневый раствор устойчив 2 недели [58].

Озонолизом TbCl_3 в растворе 1–5 моль/л K_2CO_3 и 0.1–0.6 моль/л KOH получено оранжево-коричневое соединение. ИК спектры, спектры КР и циклические вольтаммограммы показали наличие карбонатно-гидроксидного полимера Tb(IV) или смешанного комплекса $\text{Tb(IV)}/\text{(III)}$. При титровании этого раствора раствором $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$ не наблюдается простой одноэлектронный переход [59]. Предполагается, что продуктом окисления Tb(III) озонem является $\text{TbO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [1].

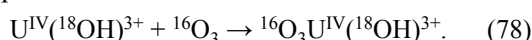
Окисление озонem $\text{Tb(NO}_3)_3$ в ацетонитриле, содержащем Ph_3AsO , привело к появлению соединения Tb(IV) желтого цвета [57]. Озонирование ортотеллуратного комплекса тербия(III) дало в итоге соединение тербия(IV) [1].

Актиниды. Уран. При окислении U(IV) в водных растворах 0.02–0.4 моль/л HClO_4 , которые обогащены молекулами H_2^{18}O , в образующемся ионе UO_2^{2+} один атом O происходит от O_3 , другой –

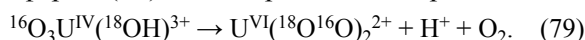
от растворителя [60]. В изученных растворах U(IV) гидролизован



Константа равновесия первой стадии гидролиза $K = 0.05$ или 0.075 при $25^\circ C$ и ионной силе $I = 0.19$ [61]. Процесс окисления U(IV) озоном описывается уравнениями



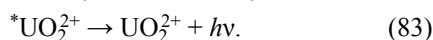
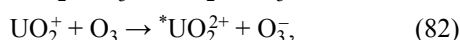
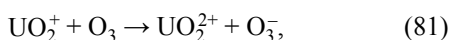
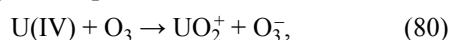
Вероятно, O_3 замещает H_2O в координационной сфере U(IV), далее происходит перенос O



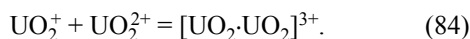
Озонирование водной суспензии гидроксида U(IV) при $90^\circ C$ привело к получению $UO_3 \cdot 0.8H_2O$ [62]. Наиболее вероятно, что механизм окисления включает перенос атома O от O_3 к урану(IV).

В работах [63, 64] было показано, что при смешивании растворов 1×10^{-5} моль/л U(IV) и 1×10^{-4} моль/л O_3 в $5-8$ моль/л H_2SO_4 возникает свечение, которое убывает по экспоненте. Если в раствор предварительно ввести U(VI), то картина меняется, через $30-50$ с (в зависимости от $[U(VI)]$) интенсивность свечения увеличивается в несколько раз, спустя 160 с проходит через максимум и исчезает.

В крепких растворах H_2SO_4 уран(IV) существует в виде сульфатных комплексов. Неясно, насколько в этих условиях возможна реакция (79). Авторы работ [63, 64] предположили, что процесс включает следующие реакции:

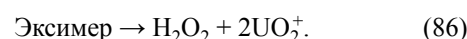
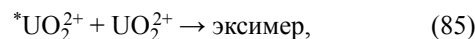


В присутствии U(VI) образуется комплекс – реакция (84), который иначе, чем ион UO_2^+ , взаимодействует с O_3

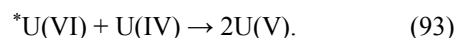
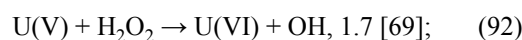
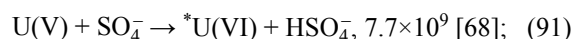
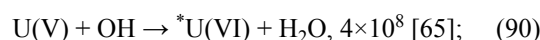
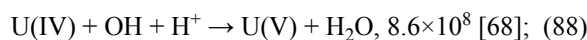
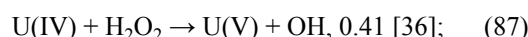


Однако в работе [65] отмечается, что, согласно публикации [66], константа образования этого комплекса K_{84} при $25^\circ C$ и ионной силе 2 уменьшается от 16.5 до 13.1 с ростом $[H^+]$ от 0.05 до 0.4 моль/л. Авторы работы [65] считают маловероятным, что в растворе $5-8$ моль/л H_2SO_4 K_{84} станет выше. В присутствии $10^{-3}-10^{-2}$ моль/л U(VI) доля уранильного комплекса составляет несколько процентов. Количество UO_2^+ фактически не меня-

ется. Рост интенсивности свечения связан с дополнительным появлением и накоплением в растворе UO_2^+ [65]. В работе [67] предполагается, что возбужденный ион UO_2^{2+} образует с ионом невозбужденного UO_2^{2+} комплекс – так называемый эксимер [реакция (85)], от которого отщепляется H_2O_2 (образуется из молекул H_2O координационной сферы UO_2^{2+}) и генерируется 2 иона UO_2^+ .



Далее идут реакции (81), (82), (12) в левую сторону, (11) и следующие реакции (приведены значения k , л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$):



Источником U(V), а затем – возбужденного U(VI) становятся реакции (80), (85)–(89) и (93).

U(IV), связанный в комплекс с гетерополианионами $P_2W_{17}O_{61}^{10-}$ или $SiW_{11}O_{39}^{8-}$, озоном окисляется до неоксигенированного U(V) [70]. Кинетика окисления урана(IV) изучена в работе [71]. Скорость реакции описывается уравнением

$$-d[U(IV)]/dt = k_{\text{бим}}[U(IV)][O_3].$$

В растворе с pH $1.4-4.5$ идут реакции (94), (95), (11) и (96)



Бимолекулярная константа $k_{\text{бим}} = 2k_{96}$ следующим образом зависит от pH:

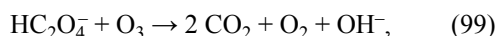
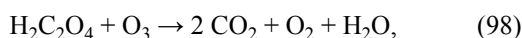
| | | | | | |
|---------------------------------|---------|------|------|------|------|
| pH | 2.10 | 2.49 | 2.72 | 3.51 | 4.52 |
| k , л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ | $>10^3$ | 214 | 129 | 21 | 4 |

Осаждение трех- и четырехвалентных f -элементов в виде оксалатов позволяет проводить глубокую очистку лантанидов и актинидов. Однако высокая прочность простых и комплексных

оксалатов затрудняет использовать их для синтеза соединений с другими анионами. Задача удаления оксалат-иона и сохранения чистоты f -элемента может быть решена при использовании озона. В работе [72] изучали разложение водных взвесей оксалата урана(IV) при барботировании смеси O_2-O_3 (4 об% O_3) со скоростью 10–15 л/ч. Барботирование приводит к растворению взвеси и получению прозрачного желтого раствора, т.е. имела место реакция

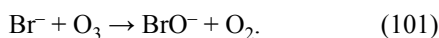


При дальнейшем озонировании происходит разложение $H_2C_2O_4$ и оксалат-ионов



Удаление CO_2 в токе газовой смеси приводит к росту pH и гидролизу $U(VI)$. Повышение температуры ускоряет процесс окисления оксалата.

В растворе, содержащем KBr или UO_2Br_2 , протекает реакция



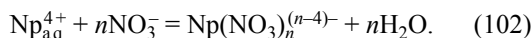
Гипобромит-ионы окисляют $U(C_2O_4)_2$.

Нептуний. Окисление озоном $Np(IV)$ в растворе HNO_3 изучено в работе [73]. Из результатов, приводимых авторами, которые трудно сопоставить с кинетическими данными на рисунках, следует, что при 0–35°C и $[Np(IV)] = 1.2 \times 10^{-5} - 4 \times 10^{-4}$ моль/л скорость окисления $Np(IV)$ прямо пропорциональна концентрации реагирующих компонентов, т.е.

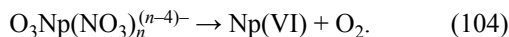
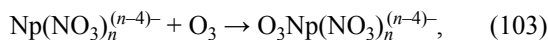
$$-d[Np(IV)]/dt = k_{эфф}[Np(IV)][O_3].$$

Константа скорости не зависит от концентрации HNO_3 и при 25°C $k_{эфф} = 5.8$ л·моль⁻¹·с⁻¹. На окисление 1 иона $Np(IV)$ до $Np(VI)$ расходуется 1 молекула O_3 .

В растворе HNO_3 нептуний(IV) существует в виде нитратного комплекса

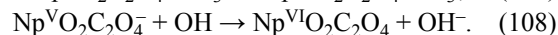
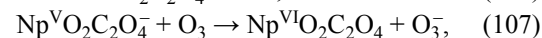
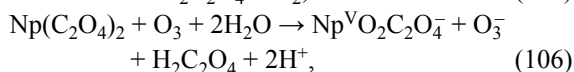
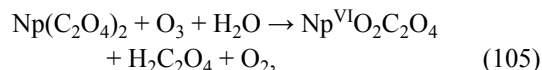


Вероятно, O_3 замещает H_2O в гидратно-нитратной сфере $Np(IV)$ и далее происходит перенос атома O

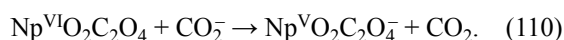
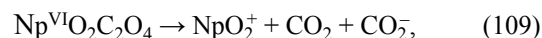


В работе [74] исследовано действие O_3 на взвесь оксалата $Np(IV)$ в воде (pH > 4). При озони-

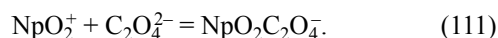
ровании образуется осадок гидроксида $Np(VI)$, что подтверждено рентгенофазовым анализом. Процесс окисления протекает следующим образом:



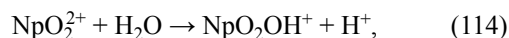
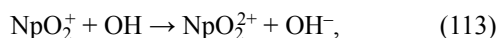
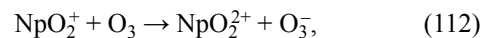
Одновременно идут реакции, препятствующие накоплению $Np(VI)$



В начале процесса, когда появляется свободная $H_2C_2O_4$, образуется комплекс

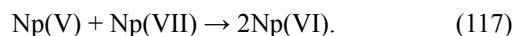
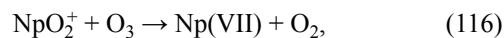


Далее наряду с реакциями (107), (108) происходит окисление NpO_2^+ и гидролиз $Np(VI)$



Действием озона на суспензию $NpO_2OH \cdot nH_2O$ в воде при 20°C получено шоколадно-коричневое соединение $NpO_3 \cdot 2H_2O$ и при 90°C – красно-коричневое $NpO_3 \cdot H_2O$ [62].

В работе [75] были выполнены опыты по оценке скорости реакции (112) в растворе 0.1–0.5 моль/л $HClO_4$ при 23–24°C. При смешивании растворов $Np(V)$ и O_3 реакция заканчивалась менее чем за 25 с, т.е. время протекания реакции на 50 %, $\tau_{1/2}$, менее 5 с. Если бы имел место перенос электрона, то с учетом потенциалов пар $Np(VI)/(V)$ и O_3/O_3^- для изученных концентраций компонентов $\tau_{1/2}$ должно составлять 100 с. Делается вывод, что реакция (112) протекает через перенос атома O

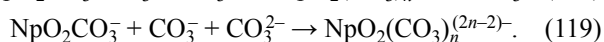
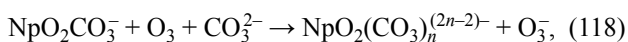


Обоснованием такого предположения является тот факт, что в растворе с начальным pH 6.8 $Np(V)$ под действием O_3 окисляется до $Np(VI)$ и частично (15%) до $Np(VII)$, который выпадает в осадок [76].

Действие озона на $2 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-3}$ моль/л $Np(VI)$ в буферных растворах (pH 4–10) изучено в работе

[77]. Медленное образование Np(VII) начинается при pH 8.2 и выше. Скорость реакции весьма низкая из-за различия в структурах Np(VI) и Np(VII). Окислителями, вероятно, являются O₃ и OH⁻.

Взаимодействие озона с Np(V) в карбонатных растворах показало [31], что добавление Np(V) в раствор Na₂CO₃ к раствору 1 моль/л NaHCO₃, насыщенному озоном, приводит к образованию Np(VI). К моменту измерения (через 25–35 с) появилось 0.14 ммоль/л Np(VI), что составило 70% всего нептуния, затем скорость накопления Np(VI) снизилась. Подобная картина наблюдалась после внесения карбонатного раствора Np(V) в раствор Na₂CO₃, насыщенный озоном. Связано это с тем, что в этих условиях Np(V) существует в виде NpO₂CO₃⁻ и частично в гидролизованном виде NpO₂(OH)(CO₃)²⁻ [78]. Наиболее вероятно, в бикарбонатном растворе идут реакции (118), (21), (26) и (119)

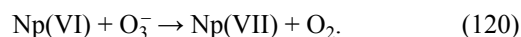


Гидролизированный ион Np(V) реагирует с O₃ более медленно. Подобные реакции имеют место в карбонатном растворе.

Окисление Np(IV) озоном исследовано в растворах 1 моль/л NaHCO₃ и 1 моль/л Na₂CO₃ [31]. Растворы насыщали озоном и вносили аликвоты раствора Np(IV) в 2 моль/л Na₂CO₃. Концентрация Np составляла 0.1–0.15 ммоль/л. В растворе NaHCO₃ Np(IV) окислялся до Np(VI), судя по тому, что одновременно с убылью поглощения Np(IV) при 705 нм возникало поглощение в ближнем ультрафиолете, связанное с Np(VI). В растворе Na₂CO₃ Np(IV) окислялся до Np(V). В растворе NaHCO₃ Np(IV) существует в виде Np(OH)₂(CO₃)₂²⁻, в растворе Na₂CO₃ – в виде Np(CO₃)₅⁶⁻ по аналогии с формами существования в растворах KHCO₃–K₂CO₃ [79]. В растворе NaHCO₃ молекула O₃ образует комплекс с ионом Np(IV), обменивается с гидроксильными группами и входит в координационную сферу Np(IV), далее происходит перенос атома O. В растворе Na₂CO₃ озон связан в комплекс с карбонат-ионами, реакция переноса O затруднена.

В работе [80] изучено действие озона на взвесь Np(VI) в растворе Na₂SiO₃. При озонировании взвесь растворяется, раствор окрашивается в зеленый цвет. Спектр поглощения раствора аналогичен

спектру щелочного раствора Np(VII). Раствор Na₂SiO₃ имеет pH 13.5. В этих условиях озон переходит в O₃⁻, и в растворе идет реакция



Озон явился первым реагентом, с помощью которого были получены Np(VII) и Pu(VII) [81]. И до сих пор озон используется для этой же цели. Кинетика окисления Np(VI) озоном изучена в работах [82, 83]. При пропускании 16–24 л/ч O₂, содержащего 0.1–0.5 об% O₃, через 13 мл раствора (2.1–4.2)×10⁻⁵ моль/л Np(VI) в 1–4 моль/л KOH (T = 23°C), реакция протекает в кинетическом режиме, и скорость ее определяется уравнением

$$d[\text{Np(VII)}]/dt = k[\text{Np(VI)}][\text{OH}^-][\text{O}_3]_{\text{газ}}^{0.5}.$$

В семивалентное состояние переходит около 80% нептуния [82].

Окисление 1×10⁻² моль/л Np(VI) в растворах LiOH определяется диффузионными факторами [83], и скорость реакции при постоянных концентрациях щелочи и озона соответствует выражению

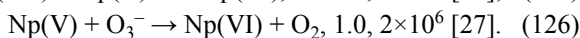
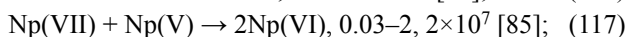
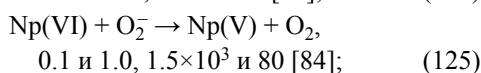
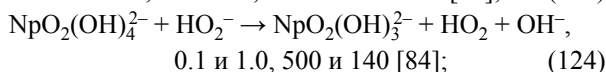
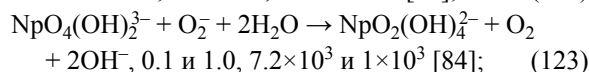
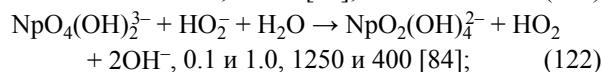
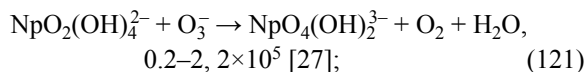
$$d[\text{Np(VII)}]/dt = \text{const.}$$

Отмечается [83], что скорость окисления растет от 0.58 до 0.90 ммоль/(л.мин) с повышением [LiOH] от 0.25 до 1.31 моль/л, т.е. порядок по [OH⁻] равен 0.26. При [LiOH] > 1.5 моль/л скорость реакции снижается. Полнота окисления составляет 98–100%.

В работе [82] высказано предположение, что O₃ распадается с генерацией радикала OH, который выступает непосредственным окислителем Np(VI), а в работе [83] окислителем называется ион-радикал O₃⁻. Однако отмечается [75], что озон в щелочной среде превращается в озонид-ион, который реагирует с Np(VI) [реакция (120)] и распадается с образованием HO₂⁻ и O₂⁻. Окисление (0.2–1)×10⁻⁴ моль/л Np(VI) в растворе LiOH при скорости газового потока 15–16 л/ч (T = 23°C, [O₃]_{газ} = 2.4–10.5 мг/л) протекает в кинетическом режиме [75]. Полнота окисления Np(VI) достигает 80%. В растворе 1 моль/л LiOH увеличение [Np(VI)] в 2 раза ускоряет реакцию в 1.9 раза, т.е. порядок по Np(VI) близок к 1, но в 0.1 моль/л LiOH он равен 0.7. Скорость реакции практически одинакова в 0.1 и 1 моль/л LiOH и в последнем растворе пропорциональна [O₃]_{газ}^{0.5}.

С учетом форм существования Np(VII, VI, V) [78] реакция (120) и другие реакции в растворах

LiOH с участием ионов Np могут быть представлены следующим образом (приведены соответственно [LiOH], моль/л, и k , л·моль⁻¹·с⁻¹):



Кроме того, возможна реакция



По оценке, константа скорости $k_{128} = 2 \times 10^4$ л·моль⁻¹·с⁻¹ = 1 [75]. Реакцию (127) следует учитывать при [Np(VI)] > 10⁻² моль/л. Например, при озонировании суспензии 35 г/л Np(VI) в растворе 2.5 моль/л LiOH был получен раствор 0.13 моль/л Np(VII) [86].

Повышение содержания O₃ в газовой фазе до 2–4 об% (40–80 мг/л) приводит к полному окислению (0.2–2.0) × 10⁻⁴ моль/л Np(VI) в растворах LiOH.

Поглощение озона щелочным раствором и разложение озона формально подобно гетерогенному каталитическому процессу. Для обратимой хемосорбции установлено соотношение между степенью заполнения поверхности адсорбатом θ и давлением p сорбируемого вещества [87]. Если адсорбируемые молекулы занимают на поверхности один участок, то соответствующее уравнение изотермы, называемое уравнением Лэнгмюра, имеет вид

$$\theta = bp / (1 + bp),$$

где b – постоянная, характерная для данной изотермы адсорбции. Если при адсорбции молекула делится на две части, каждая из которых занимает отдельный участок на поверхности, то уравнение изотермы преобразуется

$$\theta = (bp)^{0.5} / [1 + (bp)^{0.5}].$$

Заменяя θ на стационарную концентрацию O₃⁻, находим, что [O₃⁻] пропорциональна $p^{0.5}$ (p – парциальное давление O₃) или [O₃]_{газ}^{0.5}.

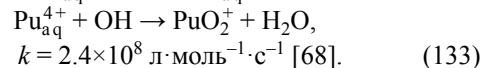
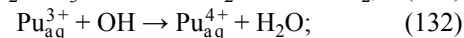
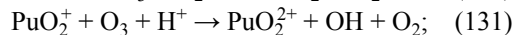
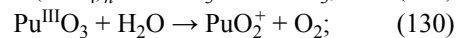
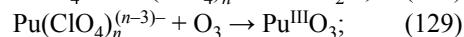
Из щелочных растворов Np(VII), полученного озонированием Np(VI), были выделены твердые соединения Np(VII) с K⁺, Rb⁺, Cs⁺, (C₂H₅)N₄⁺, Co(NH₃)₆³⁺ и другими катионами [88], а также синтезированы монокристаллы некоторых соединений и рентгенографически определены их структуры [89–98].

Для выделения соединений Np(VII) с Rb⁺ и Cs⁺ использовали ультразвук [99].

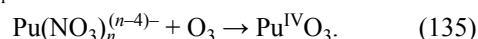
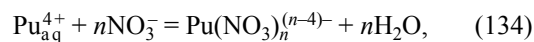
Смешанное соединение Np(VI).Np(VII), представляемое как NpO₂(OH)NpO₄, было получено при озонировании влажного гидроксида Np(V) – NpO₂OH [100].

Барботирование озono-кислородной смеси (0.7 об% O₃) через 3 мл раствора NaOH, содержащего взвесь Np(OH)₄, со скоростью 5–6 л/ч приводит к растворению осадка и появлению Np(VII) [101]. Увеличение концентрации NaOH ускоряет образование Np(VII).

Плутоний. Окисление Pu(III) до Pu(VI) озоном в водном растворе 0.25–1.0 моль/л HClO₄, обогащенном молекулами H₂¹⁸O, при 80°C показало, что в образующемся PuO₂²⁺ один атом кислорода от H₂O, другой – от O₃ [102]. Процесс окисления начинается с образования комплекса термически возбужденного иона Pu_{aq}³⁺ с перхлорат-ионами



Окисление Pu(IV) озоном в растворах HNO₃ при 65–95°C изучено в работе [73]. Судя по рис. 3 из работы [73] ([HNO₃] и T не указаны), при постоянном содержании озона 8.67 × 10⁻⁵ моль/л скорость окисления прямо пропорциональна [Pu(IV)] в диапазоне (1.15–3) × 10⁻⁴ моль/л, тогда как [Pu(IV)] > 3 × 10⁻⁴ моль/л не влияет на скорость. Вызвано это тем, что Pu(IV) связывает O₃, т.е. имеют место реакции



Когда [Pu(IV)] > 3 × 10⁻⁴ моль/л, свободного O₃ в растворе нет. Мы можем оценить константу равновесия реакции (136). Примем, что в растворе

3×10^{-4} моль/л Pu(IV) свободного O_3 всего 1%, т.е. 8.7×10^{-7} моль/л, тогда $K_{136} = 4.5 \times 10^5$ л/моль.

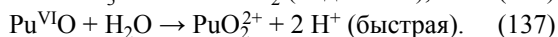
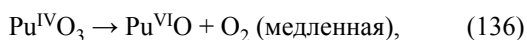
Авторы работы [73] считают, что реакция имеет первый порядок, поэтому приводят следующее кинетическое уравнение:

$$-d[\text{Pu(IV)}]/dt = k_{\text{эфф(1)}}[\text{Pu(IV)}][O_3] + k_{\text{эфф(2)}}[O_3],$$

где эффективная константа $k_{\text{эфф(1)}} = 3.5 \times 10^{-3}$ л·моль⁻¹·с⁻¹.

В работе [103] изучена реакция Pu(IV) с озоном в растворах HNO_3 , содержащих $H_2^{18}O$. Из опытов следует, что один атом O в PuO_2^{2+} перешел от O_3 , но, вероятно, и второй атом также произошел от озона. По нашему мнению, последнее утверждение не соответствует тому обстоятельству, что процесс обмена кислородом между PuO_2^{2+} и O_3 маловероятен.

За реакцией (135) следуют реакции

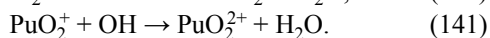
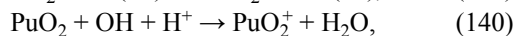
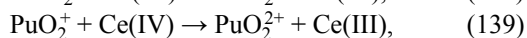
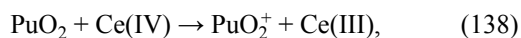


Полученный озонированием Pu(VI) использовали для синтеза твердых соединений, например, добавлением ацетата натрия был осажден $NaPuO_2(CH_3COO)_3$ [103].

Озонированием взвеси $Pu(OH)_4$ в воде при 90°C получен красновато-золотистый $PuO_3 \cdot 0.8H_2O$ [62].

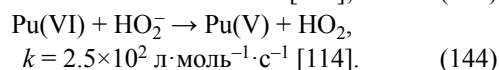
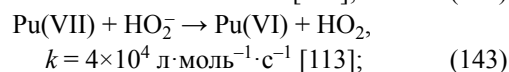
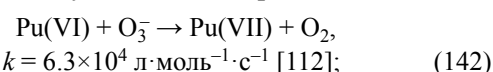
Озонирование взвеси $Pu(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$ в воде (рН 5.3) при 90°C в течение 4.5 ч привело к образованию оранжевого осадка [74]. В спектре поглощения раствора над осадком найдены полосы, принадлежащие PuO_2^{2+} и $(PuO_2)_2(OH)_2^{2+}$. Вероятно, механизм окисления Pu(IV) до Pu(VI) и разрушения ионов $C_2O_4^{2-}$ такой же, как в случае озонирования $Np(C_2O_4)_2$.

Озон был использован для растворения PuO_2 в азотной и других кислотах, часто в присутствии гомогенных катализаторов, в качестве которых выступают $Ag(I)$, $Co(II)$, $Ce(III)$ [104–108]. В случае $Ce(III, IV)$ идут реакции (38)–(41), (43), (48)–(53), (131), а также реакции



В работе [109] изучено применение весьма концентрированного озона в газовой фазе для растворения оксидов актинидов в HNO_3 в присутствии ионов $Ce(IV)$.

Впервые Pu(VII) получали действием O_3 на щелочные растворы Pu(VI) [81, 110]. Кинетика окисления 7.5 ммоль/л Pu(VI) в растворах NaOH озоном ($[O_3]_{\text{газ}} = 23$ мг/л) при 20°C изучена в работе [83]. Скорость прохождения газовой смеси через 5 мл раствора 9 л/ч. Скорость накопления Pu(VII) передается уравнением нулевого порядка относительно плутония, она составляет 0.5 и 0.32 ммоль/(л·мин) в растворе 1.65 и 1.0 моль/л NaOH соответственно. Принимается [83], что окислителем Pu(VI) выступает ион-радикал O_3^- . Но показано [111], что окислителем является O_3^- , и предложена следующая схема процесса:



Кроме того, идут реакции Pu(VII) и Pu(VI) с O_2^- , Pu(V) с Pu(VII) и с O_3^- . При снижении $[OH^-]$ скорость накопления Pu(VII) падает из-за увеличения скорости восстановления его водой и увеличения скорости распада O_3^- .

Конкуренция реакций окисления Pu(VI) и восстановления Pu(VII) и Pu(VI) приводит к невозможности 100%-ного выхода Pu(VII). Полярнографическим методом показано [115], что в растворе 14 моль/л NaOH, содержащем 0.5 ммоль/л Pu(VI), после озонирования в течение 1 ч и барботирования N_2 в течение 7 мин при 20°C обнаружен Pu(VII) и 1% Pu(VI).

Пропускание озono-кислородной смеси (0.7 об% O_3) через 12 мл раствора NaOH, содержащего суспензию $(3-5) \times 10^{-4}$ моль/л $Pu(OH)_4$, со скоростью 5–8 л/ч приводит к растворению суспензии и появлению Pu(VII). В растворе 1 моль/л NaOH время появления Pu(VII) составляет 84 мин, при концентрациях щелочи 0.5 и 2–8 моль/л время растет [101].

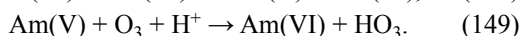
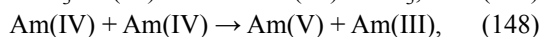
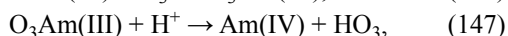
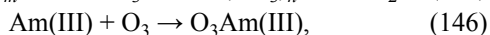
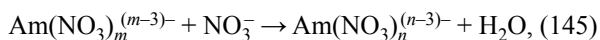
Их щелочных растворов Pu(VII), приготовленных озонированием Pu(VI), были получены соединения Pu(VII) с Ba^{2+} , Sr^{2+} , $Co(NH_3)_6^{3+}$, $[Pt(NH_3)_5Cl]^{3+}$, соединение с вероятным составом $CsPuO_4$ [88], синтезированы монокристаллы и определены структуры $K_3PuO_4(OH)_2 \cdot 2H_2O$ [116], смешанно-катионных солей с анионом $PuO_4(OH)_2^{3-}$ [117], натриевой соли Pu(VII) [89], моногидратов рубидиевых и цезиевых солей Pu(VII) [90, 92].

После получения семивалентных нептуния и плутония встал вопрос о возможности существования восьмивалентного плутония. В работе [118] были получены результаты, свидетельствующие, по мнению авторов, об образовании плутония(VIII) при озонировании щелочных растворов плутония(VI). Однако другими авторами эти результаты не были подтверждены [119]. Поэтому необходимы дополнительные исследования в независимых научных центрах.

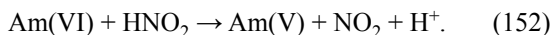
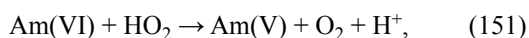
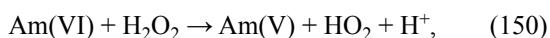
Америций. В растворе 0.2 моль/л HNO_3 озон частично окисляет следовые количества Am(III), 25% Am не соосаждается с LaF_3 [120]. Хотя эти результаты не подтверждены [121], сообщается [122] об окислении миллимолярных количеств Am(III) в растворе HNO_3 при пропускании смеси $\text{O}_2\text{--O}_3$ ($[\text{O}_3]_{\text{газ}} = 180$ мг/л, или 9 об%) со скоростью 10 л/ч через объем раствора 365–435 мл. Концентрация O_3 в растворе 3 моль/л HNO_3 составляла 3.6–3.9 ммоль/л. Полученные данные приведены ниже.

| $T, ^\circ\text{C}$ | $[\text{HNO}_3],$ моль/л | $[\text{Am(III)}],$ ммоль/л | $[\text{Am(V)}],$ ммоль/л | $[\text{Am(VI)}],$ ммоль/л |
|---------------------|-----------------------------|--------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| 25 | 0.6 | 3.36 | 0.21 ± 0.08 | 0.18 ± 0.09 |
| 80 | 0.6 | 3.36 | 0.18 ± 0.09 | <0.03 |
| 25 | 1.0 | 2.78 | 0.34 ± 0.18 | <0.03 |
| 80 | 1.0 | 2.78 | 0.37 ± 0.1 | <0.03 |

Предполагается [122], что окисление Am(III) происходит с переносом атома O, подобно реакциям O_3 с U(IV), Np(IV), Pu(III), Pu(IV). Но у этих ионов потенциалы пар $\text{M}^{n+2}/\text{M}^n$ близки к 1 В [2], у пары $\text{AmO}_2^+/\text{Am}^{3+}$ он равен 1.73 В [2]. Скорость реакций с переносом O крайне низкая. Вероятно, в изученной системе имеет место реакция возбужденного Am(III)

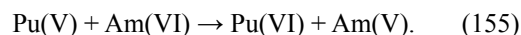
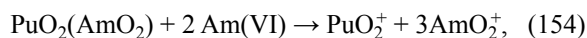
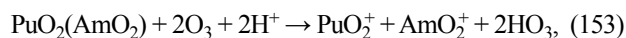


Радикал OH окисляет Am(III) и Am(V). Возможно, радикал NO_3 реагирует с Am(V) и превращается в H_2O_2 и HNO_2 , которые восстанавливают Am(VI)



Так называемый высокофононовый PuO_2 содержит до 5% ^{241}Am . Его растворяют в HNO_3 , исполь-

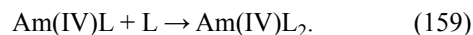
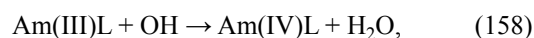
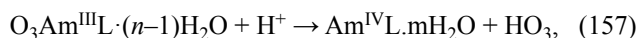
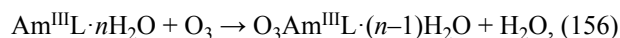
зуя озон. Для ускорения растворения добавляют Am(III) [122, 123]. При пропускании O_3 через раствор HNO_3 со взвесью $\text{PuO}_2(\text{AmO}_2)$ идут реакции (42), (145)–(152), а также реакции



Выше отмечалось, что ионы трех- и четырехвалентных *f*-элементов взаимодействуют с паравольфраматом и образуют декавольфраматы. Озонирование суспензии, полученной смешением растворов $\text{Am}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Na}_5\text{HW}_6\text{O}_{21}$, ведет к появлению Am(IV), (V) и (VI) [124]. Am(III) в присутствии ненасыщенных гетерополианионов $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$ и $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$, L, озоном окисляется до Am(IV) в интервале pH 1–3.5 [125]. В растворе, содержащем 0.1 ммоль/л Am(III) и 0.2 ммоль/л L (pH 2–3.5), при пропускании смеси $\text{O}_2\text{--O}_3$ за 2 ч 90 % америция перешло в Am(IV). В растворе 0.1 моль/л HClO_4 скорость окисления снижается. При непрерывном потоке газовой смеси концентрация O_3 была 0.27 ммоль/л. Определяемая по убыли Am(III) скорость реакции передается уравнением

$$-d[\text{Am(III)}]/dt = d[\text{Am(IV)}]/dt = k[\text{Am(III)}].$$

В растворах с pH 4 и выше реакция не идет. В этих условиях Am(III) существует в виде комплекса AmL_2 и не взаимодействует с O_3 . При снижении pH прочность комплекса AmL_2 снижается, растет доля комплекса $\text{AmL} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, протекают реакции

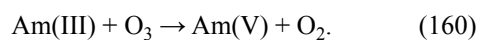


Am(IV) в растворе 13 моль/л NH_4F под действием озона (5% в газовой смеси) при 25°C перешел в Am(VI). Am(III) в растворе NH_4F озоном не окисляется [126]. Имеющихся данных недостаточно, чтобы судить о механизме окисления. Можно предположить, что озон образует комплекс с фторид-ионами, потенциал пары O_3/O_2 снижается, озон не может окислить Am(III), хотя потенциал пары $\text{Am}^{\text{IV/III}}$ уменьшается.

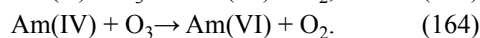
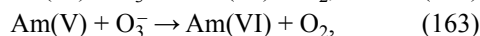
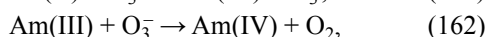
Одним из способов приготовления Am(VI) и Am(V) является окисление Am(III) озоном в карбонатных растворах [127, 128]. Am(III) в раство-

ре 40% K_2CO_3 под действием озона окислялся до Am(V) и выпадал в виде $KAmO_2CO_3$. При подкислении Am(V) переходил в раствор, озон окислял его до Am(VI) [127]. Пропускание смеси O_2-O_3 (5% O_3) через 5 мл раствора 0.1 моль/л $NaHCO_3$, содержащего взвесь $Am(OH)_3$ ($T = 0-90^\circ C$), приводило к образованию Am(VI). Озонирование Am(III) в растворе 2 моль/л Na_2CO_3 при комнатной температуре приводит к Am(VI), при $90^\circ C$ образуется Am(V), выпадающий в осадок [128]. Нерастворимое соединение Am(V) возникает при действии озона на Am(III) в растворах 0.03–0.1 моль/л $KHCO_3$ [128].

Механизм окисления Am(III) озоном в карбонатных растворах изучен в работе [129]. При добавлении воды, насыщенной озоном, к раствору 0.2 ммоль/л Am(III) в 1 моль/л $NaHCO_3$ остается около трети Am(III), две трети превращаются в Am(V). Введение в раствор кристаллов $K_4Fe(CN)_6$ не увеличило содержание Am(III), что показывает отсутствие в системе Am(IV). В растворе при малом содержании озона протекала реакция



В растворах при избытке озона идут реакции

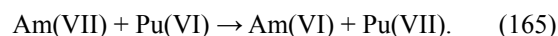


Озон окисляет Am(III) до Am(VI) и в нейтральных, и в щелочных (1 моль/л NaOH) средах [130]. В воде Am(III) окисляют, продувая смесь O_2-O_3 1–2 ч ($T = 90^\circ C$), pH раствора должен быть не ниже 5. В 0.1 моль/л NaOH при $25^\circ C$ Am(III) с умеренной скоростью переходит в Am(VI), который образует растворимый комплекс желтого цвета. В растворе 1 моль/л NaOH окисление более медленное.

В средах, близких к нейтральным, окислителями выступают O_3 , O_3^- , OH, в щелочных – O_3^- , восстановители – H_2O_2 (HO_2^-) и O_2^- . Реакции подобны реакциям в карбонатных средах.

При пропускании смеси O_2-O_3 ($[O_3]_{\text{газ}} = 20-50$ мг/л) в течение 30–60 мин через раствор Am(VI) в 3–4 моль/л NaOH, охлажденный до $0^\circ C$, цвет раствора из желтого стал зеленоватым. Изменился спектр поглощения раствора [131]. Добавление такого раствора к избытку Pu(VI) в растворе 1 моль/л

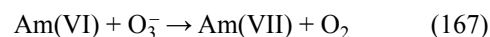
NaOH приводит к быстрому образованию Pu(VII), т. е.



Америций был в семивалентном состоянии, так как Am(VI) не окисляет Pu(VI) в растворе с концентрацией NaOH ниже 3 моль/л. По количеству образовавшегося Pu(VII) оценен выход Am(VII). В разных опытах его величина составляла 40–60%. Такой же выход был получен в реакции



При озонировании щелочного раствора Am(VI) протекает реакция (167)



и реакции Am(VII) и Am(VI) с HO_2^- , O_2^- и Am(V) с O_3^- и Am(VII), подобные реакциям в озонированных щелочных растворах с участием Np(VII, VI) и Pu(VII, VI). Добавляется, как и в случае Pu(VII), реакция восстановления Am(VII) водой. Предполагалось [29], что если повысить в газовой фазе концентрацию O_3 , в растворе она будет также высокой. Это ускорит окисление Am(VI), реакция с водой будет играть малую роль. Озонированный O_2 пропускали через ловушку, охлаждаемую жидким азотом. На стенках ловушки накапливался O_3 . При оттаивании получилась газовая смесь, содержащая высокий процент O_3 . Смесь барботировали через охлажденный щелочной раствор Am(VI). Оказалось, что желтый раствор обесцветился, произошло восстановление Am(VI) из-за реакции (25) – рекомбинации O_3^- , приводящей к образованию восстановителей. Не исключено, что для получения более высокого выхода Am(VII) нужно озонировать Am(VI) в растворе 8 моль/л KOH при $-60^\circ C$, где озонид-ион устойчив [132].

В работе [133] что при озонировании нагретых щелочных растворов, содержащих америций и плутоний, обнаружено улетучивание америция. Авторы связывают это с образованием тетраоксида америция. Но степень окисления улетевшего америция авторы не определяли, и здесь также нужны независимые эксперименты.

Берклий. В растворах HNO_3 озон окисляет индикаторные количества Bk(III) до Bk(IV) [46]. Смесь O_2-O_3 (10% O_3) барботировали определенное время со скоростью 0.1 л/ч через раствор 9 моль/л HNO_3 , содержащий $10^{-8}-10^{-9}$ моль/л $^{249}Bk(III)$. Долю Bk(IV) определяли, осаждая его с

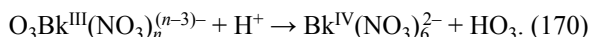
фосфатом циркония. Эта доля θ (% Вк в осадке) зависит от времени озонирования, τ ; данные представлены ниже

| | | | | | | | | |
|----------------------------------|---|------|------|------|------|-----|-----|----|
| τ , мин | 0 | 0.08 | 0.08 | 0.17 | 0.50 | 1.0 | 5.0 | 10 |
| $[\text{Вк}]_0 = 10^{-8}$ моль/л | 3 | 35 | 53 | 57 | 49 | 32 | 4 | 4 |
| $[\text{Вк}]_0 = 10^{-9}$ моль/л | 3 | 35 | 53 | 57 | 49 | 32 | 4 | <1 |

Данные по влиянию $[\text{HNO}_3]$ на максимальный процент соосаждения Вк (10^{-9} моль/л) с фосфатом циркония приведены ниже.

| | | | | |
|---------------------------|------------------|-----|-----|-----|
| $[\text{HNO}_3]$, моль/л | 1.0 ₂ | 3.0 | 5.0 | 9.0 |
| % Вк в осадке | 91 | 61 | 57 | 50 |

Механизм окисления следовых количеств Вк(III) подобен механизму окисления Се(III). В растворе HNO_3 берклий(III) существует в виде $\text{Вк}(\text{NO}_3)_m^{(m-3)-}$, который при термическом возбуждении присоединяет дополнительный ион NO_3^-



Далее идут реакции Вк(III) с OH и NO_3 радикалами, Вк(IV) с H_2O_2 , HO_2 и HNO_2 .

Неполнота окисления Вк(III) в концентрированных растворах HNO_3 и убыль Вк(IV) в течение озонирования после достижения максимума окисления связаны с образованием пероксиазотистой кислоты и её гидролизом.

Окисление 2.44×10^{-5} моль/л Вк(III) в растворе 10 моль/л HNO_3 протекало в токе $\text{O}_2\text{--O}_3$ (10 мас%) со скоростью 0.1 л/мин. Время озонирования 30 с, через 15 мин достигается окисление около 50% [47] (оценено по рис. 3 работы [47] с использованием молярного коэффициента погашения Вк(IV) ϵ_{350} , равного $4250 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

Берклий(III) с концентрацией $(5\text{--}8) \times 10^{-5}$ моль/л полностью окисляется озоном в растворе 9 моль/л HNO_3 [134]. Смесь $\text{O}_2\text{--O}_3$ ($[\text{O}_3]_{\text{газ}} = 10 \text{ мас}\%$) пропускали через раствор Вк(III) со скоростью 0.1 л/мин в течение 1 мин. За это время оптическая плотность при 350 нм достигла только $\sim 30\%$ от значения D_{max} , отвечающего полному окислению Вк. Рост D продолжался несколько десятков минут. Увеличение D , т.е. концентрации Вк(IV), со временем происходит по реакции первого порядка относительно Вк(III). Константа скорости

первого порядка $k' = 1.25 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (среднее из 4 опытов). Концентрация O_3 в растворе, по оценке авторов работы [134], в 10 раз превышает $[\text{Вк}(\text{III})]$, т.е. близка к 8×10^{-4} моль/л. Отсюда бимолекулярная константа скорости окисления Вк(III) $k_{\text{бим}} = 1.5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, что превышает $k_{\text{бим}}$ для Се(III) ($0.21 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ в растворе 8.9 моль/л HNO_3).

В работе [135] изучено окисление озоном Вк(III) с концентрацией 10^{-7} моль/л в растворах 0.05–10 моль/л HNO_3 . Газовую смесь, содержащую 0.1–1.6 об% O_3 , пропускали через 2.5 мл раствора со скоростью 2 л/ч ($T = 20^\circ\text{C}$) в течение 20–240 мин. Вк(IV) определяли, осаждая его с иодатом тория(IV). При содержании озона 1.6 об% процент Вк(IV) зависит от $[\text{HNO}_3]$

| | | | | | | |
|---------------------------|------------|------------|-----------|------------|-------------|-------------|
| $[\text{HNO}_3]$, моль/л | 0.05 | 0.4 | 2.0 | 5.0 | 8.0 | 10 |
| Вк(IV), % | 24 ± 5 | 17 ± 9 | 9 ± 5 | 10 ± 7 | 39 ± 20 | 80 ± 15 |

В растворе 10 моль/л HNO_3 процент Вк(IV) зависит от $[\text{O}_3]_{\text{газ}}$:

| | | | | |
|-----------------------------------|------------|------------|------------|-------------|
| $[\text{O}_3]_{\text{газ}}$, об% | 0.1 | 0.4 | 1.0 | 1.6 |
| Вк(IV), % | 12 ± 3 | 23 ± 5 | 51 ± 4 | 80 ± 16 |

Авторы работы [135] рассматривают почти такие же реакции, какие были приведены нами для окисления Вк(III) озоном.

Из результатов, представленных в данном разделе, следует, что нано- и субмикро-количества Вк(III) могут быть окислены озоном в растворе HNO_3 почти на 100%.

Индикаторные количества берклия извлекаются из раствора солей соосаждением с карбонатом лантана, и затем озонированием взвеси карбоната лантана в растворе 0.5 моль/л K_2CO_3 до 80% берклия переходит в раствор в виде Вк(IV). Увеличение времени озонирования от 10 до 60 мин не влияет на выход Вк(IV) [56].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена устойчивость озона в нейтральных, кислых, щелочных и карбонатных растворах. В нейтральных озон отщепляет атом O , который становится началом цепного разложения O_3 . Анионы NO_3^- , HSO_4^- , OH^- образуют комплексы с O_3 и тем самым инициируют его разложение. Продуктами разложения O_3 и последующих превращений являются радикалы OH и HO_2 и молекулы HO_3 и H_2O_2 . Фосфат- и карбонат ионы и HNO_3 реаги-

руют с ОН-радикалами и блокируют цепной процесс. Образующаяся из азотной пероксиазотистая кислота выступает и окислителем и в результате гидролиза источником восстановителей. В растворах 1 моль/л NaHCO_3 и 1 моль/л Na_2CO_3 озон образует комплексы с ионами CO_3^{2-} , устойчивость его значительно возрастает. В щелочной среде O_3 трансформируется в O_3^- , но при высокой концентрации O_3 в газовой фазе в щелочном растворе образуются восстановители.

Проанализированы реакции O_3 с Ce(III) , U(IV) , Np(IV, V, VI) , Pu(III, IV, VI) , $\text{Am(III, IV, V, VI)}$, Bk(III) . Реакции с катионами протекают через предварительное образование анионных комплексов и затем комплексов с O_3 . Оценена константа равновесия для реакции образования комплекса O_3 с $\text{Pu(NO}_3)_n^{(n-4)-}$ в растворе 4 моль/л HNO_3 . Значение константы составляет 4.5×10^5 л/моль. Решающую роль играет величина окислительного потенциала пары $\text{M}^{n+1/n}$. Например, в растворе HClO_4 озон не окисляет Ce(III) , но окисляет его в растворах HNO_3 или H_2SO_4 , в которых за счет образования более прочного комплекса Ce(IV) , чем Ce(III) происходит уменьшение потенциала этой пары

В растворах ацетонитрила озон окисляет Ce(III) , Pr(III) , Tb(III) до четырехвалентного состояния. Не исключено, что подобная методика окажется эффективной для получения актинидов в четырехвалентном состоянии.

U(IV) и Pu(III) в растворе HClO_4 , Np(IV) и Pu(IV) в растворе HNO_3 , Np(IV) и Am(III) в растворе NaHCO_3 окисляются озоном с переносом атома O от молекулы O_3 . Ce(III) и Bk(III) в растворах HNO_3 , U(IV) и Am(III) в растворе ненасыщенных гетерополианионов, Np(IV) и Np(V) в растворе Na_2CO_3 окисляются в результате переноса заряда от иона металла к O_3 , а Np(VI, V) , Pu(VI, V) и Am(VI, V) в щелочных растворах окисляются озонид-ионом, т.е. в результате переноса заряда от иона металла к O_3^- .

Озон был использован при растворении прокаленного PuO_2 в HNO_3 . Для ускорения процесса применяют катионы-катализаторы Ag(I) , Co(II) , Ce(III) или анионы некоторых кислот. Растворение в азотной кислоте высокофонового PuO_2 , т.е. диоксида плутония, содержащего америций-241, ускоряется в присутствии Am(III) .

Перспективы использования озона в химии актинидов рассмотрены в работе [136].

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят д.х.н. Г.В.Сидоренко за тщательное редактирование рукописи и полезные советы.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Griffith W.P. // Coord. Chem. Rev. 2001. Vol. 219–221. P. 259.
2. Bratsch S.G. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1989. Vol. 18, N 1. P. 1.
3. Klänning U.K., Sehested K., Holcman J. // J. Phys. Chem. 1985. Vol. 89, N 5. P. 760.
4. Bennett L.E., Warlop Ph. // Inorg. Chem. 1990. Vol. 29, N 10. P. 1975.
5. Ершов Б.Г., Морозов П.А. // ЖФХ. 2009. Т. 83, № 8. С. 1457.
6. Панич Н.М., Ершов Б.Г. // ЖФХ. 2008. Т. 82, № 8. С. 1423.
7. Staehelin J., Hoigné J. // Environ. Sci. Technol. 1982. Vol. 16, N 10. P. 676.
8. Sehested K., Holcman J., Bjergbakke E., Hart E.J. // J. Phys. Chem. 1984. Vol. 88, N 18. P. 4144.
9. Sehested K., Holcman J., Hart E.J. // J. Phys. Chem. 1983. Vol. 87, N 11. P. 1951.
10. Bühler R.E., Staehelin J., Hoigné J. // J. Phys. Chem. 1984. Vol. 88, N 12. P. 2560.
11. Bezbarua B.K., Reckhow D.A. // Ozone: Sci. Eng. 2004. Vol. 26. P. 345.
12. Neta P., Huie R.E., Ross A.B. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. Vol. 17, N 3. P. 1027.
13. Sehested K., Corfitzen H., Holcman J., Fischer C., Hart E. // Environ. Sci. Technol. 1991. Vol. 25, N 9. P. 1589.
14. Sehested K., Corfitzen H., Holcman J., Hart E. // J. Phys. Chem. A. 1998. Vol. 102, N 16. P. 2667.
15. Staehelin J., Bühler R.E., Hoigné J. // J. Phys. Chem. 1984. Vol. 88, N 24. P. 5999.
16. Морозов П.А., Ершов Б.Г. // ЖФХ. 2010. Т. 84, № 7. С. 1258.
17. Maruthamuthu P., Neta P. // J. Phys. Chem. 1982. Vol. 82, N 6. P. 670.
18. Леванов А.В., Кусков И.В., Зосимов А.В., Антипенко Э.Е., Лунин В.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия. 2002. Т. 43, № 3. С. 286.
19. Ершов Б.Г., Панич Н.М. // Докл. АН. 2015. Т. 465, № 2. С. 190.
20. Никитина Г.П., Иванов Ю.Е., Шумков В.Г., Егорова В.П. // Радиохимия. 1999. Т. 41, № 4. С. 323.

21. Шилов В.П., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2013. Т. 55, № 4. С. 299.
22. Forni L., Bahnemann D., Hart E.J. // J. Phys. Chem. 1982. Vol. 86. N 2. P. 255.
23. Тарунин Б.И., Переплётчиков М.Л., Тарунина В.Н., Александров Ю.А. // ЖОХ. 1983. Т. 53, № 5. С. 1114.
24. Tomiyasu H., Fukutomi H., Gordon G. // Inorg. Chem. 1985. Vol. 24, N 19. P. 2962.
25. Nemes A., Fábíán I., van Eldek R. // J. Phys. Chem. A. 2000. Vol. 104, N 34. P.7995.
26. Landi V.R., Heidt L.J. // J. Phys. Chem. 1969. Vol. 73, N 7. P. 2361.
27. Гоголев А.В., Шилов В.П., Пикаев А.К. // Радиохимия. 1989. Т. 31, № 1. С. 124.
28. Sehested K., Holman J., Bjergbakke E., Hart E.J. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1986. Vol. 101, N 2. P. 239.
29. Шилов В.П., Николаевский В.Б., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1995. Т. 37, № 1. С. 32.
30. Mizino T., Tsuno H., Yamada H. // Ozone: Sci. Eng. 2007. Vol. 29. P. 31.
31. Шилов В.П., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2013. Т. 55, № 4. С. 292.
32. Иванов Ю.Е., Никитина Г.П., Пушленков М.Ф., Шумков В.Г. // ЖФХ. 1972. Т. 46, № 8. С. 2149.
33. Шашуков Е.А., Вяткин В.Е., Козлов А.А. // Радиохимия. 1973. Т. 15, № 6. С. 772.
34. Davis W., de Bruin H.J. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1964. Vol. 26, N 6. P. 1069.
35. Остахов С.С., Казаков В.П., Афоничев Д.Д., Рыкова В.В. // Радиохимия. 1995. Т. 37, № 6. С. 503.
36. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей. М.: Наука, 1986. 440 с.
37. Бердников В.М. // ЖФХ. 1973. Т. 47, № 10. С. 2753.
38. Пикаев А.К., Шилов В.П., Спицын В.И. Радиолит водных растворов лантанидов и актинидов. М.: Наука, 1983. 240 с.
39. Гоголев А.В., Макаров И.Е., Федосеев А.М., Пикаев А.К. // ХВЭ. 1986. Т. 20, № 4. С. 229.
40. Шилов Е.А., Степанова З.С. // ЖФХ. 1950. Т. 24, № 7. С. 820.
41. Лобачев В.Л., Рудаков Е.С. // Успехи химии. 2006. Т. 75, № 5. С. 422.
42. Farragi M., Recht I. // Israel At. Energy Commis. Rapp. 1967. N 1128. P. 136.
43. Левин В.И., Корпусов Г.В., Манько Н.М., Патрушева Е.М., Прохорова Н.М., Платонов Г.Ф. // Атом. энергия. 1963. Т. 14, № 2. С. 133.
44. Шилов В.П. // ЖФХ. 1996. Т. 70, № 10. С. 1915.
45. Чеповой В.И., Лебедев И.А., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1975. Т. 17, № 2. С. 206.
46. Myasoedov B.F., Chepovoy V.I., Lebedev I.A. // Radiochem. Radioanal. Lett. 1975. Vol. 22, N 4. P. 233.
47. Чеповой В.И., Лебедев И.А., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1977. Т. 19, № 4. С. 476.
48. Никитина Г.П., Егорова В.П., Мифтахутдинова И.Х. // Радиохимия. 1980. Т. 22, № 5. С. 692.
49. Чеповой В.И., Лебедев И.А., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1977. Т. 19, № 2. С. 256.
50. Шилов В.П., Гоголев А.А., Федосеев А.М., Перминов В.П. // Радиохимия. 2014. Т. 56, № 4. С. 339.
51. Willard H.H., Merritt L.L. // Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1942. Vol. 14, N 6. P. 486.
52. Гоголев А.В., Шилов В.П., Перминов В.П. // Радиохимия. 2014. Т. 56, № 3. С. 202.
53. Юсов А.Б., Шилов В.П., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 2. С. 120.
54. Шилов В.П., Юсов А.Б., Соколова М.Н., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 3. С. 203.
55. Bailey A.J., Griffith W.P., Marsden S.R., White A.J.P., Williams D.J. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1998. P. 3673.
56. Myasoedov B.F., Chepovoy V.I., Lebedev I.A. // Radiochem. Radioanal. Lett. 1973. Vol. 15, N 1. P. 39.
57. Payne G.F., Peterson J.R. // J. Less-Common Met. 1986. Vol. 126, N 1–2. P. 371.
58. Li X., Dong W., Qi Y., Wang D., Yang P. // Polyhedron. 1991. Vol. 10. P. 479.
59. Varlashkin P.G., Begun G.M., Peterson J.R. // J. Less-Common Met. 1985. Vol. 109, N 1. P. 123.
60. Gordon G., Taube H. // Inorg. Chem. 1962. Vol. 1, N 1. P. 69.
61. Вайгель Ф. Уран // Химия актиноидов / Под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морсса / Пер. с англ. под ред. Б.Ф. Мясоедова и Н.Н. Крота. М.: Мир, 1991. Т. 1. С. 186.
62. Bagnall K.W., Laidler J.B. // J. Chem. Soc. 1964. P. 2693.
63. Казаков В.П., Паршин Г.С., Булгаков Р.Г., Хамидулина Л.А., Афоничев Д.Д. // Радиохимия. 1979. Т. 21, № 2. С. 199.
64. Казаков В.П. Хемиллюминесценция уранила, актиноидов и d-элементов. М.: Наука, 1980. 176 с.
65. Шилов В.П., Ершов Б.Г. // Радиохимия. 2014. Т. 56, № 3. С. 200.
66. Newton T.W., Baker F.B. // Inorg. Chem. 1965. Vol. 4, N 8. P. 1166.
67. Юсов А.Б., Шилов В.П. // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 12. С. 1957.
68. Пикаев А.К., Шилов В.П., Гоголев А.В. // Успехи химии. 1997. Т. 66, № 9. С. 845.
69. Mao Y., Vakac A. // Inorg. Chem. 1996. Vol. 35, N 13. P. 3925.
70. Шилов В.П., Юсов А.Б., Федосеев А.М., Муази Ф. // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 5. С. 393.

71. Шилов В.П., Гоголев А.В., Федосеев А.М. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 4. С. 874.
72. Гоголев А.В., Шилов В.П., Перминов В.П., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 3. С. 204.
73. Никитина Г.П., Иванов Ю.Е., Шумков В.Г., Егорова В.П. // Радиохимия. 1975. Т. 17, № 6. С. 957.
74. Федосеев А.М., Гоголев А.В., Шилов В.П., Чарушиникова И.А., Макаренков В.И., Перминов В.П. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 6. С. 502.
75. Шилов В.П., Федосеев А.М., Ершов Б.Г. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 4. С. 297.
76. Чайхорский А.А., Матузенко М.Ю., Беляев Ю.И. // Радиохимия. 1974. Т. 16, № 6. С. 850.
77. Шилов В.П., Степанова Е.С., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1977. Т. 19, № 1. С. 80.
78. Шилов В.П., Гоголев А.В., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 3. С. 194.
79. Rao D., Hess N.J., Felmu A.R., Moore D.A. // Radiochim. Acta. 1999. Vol. 84, N 3. P. 159.
80. Гоголев А.В., Шилов В.П. // ЖОХ. 2014. Т. 8 4, № 8. С. 1239.
81. Крот Н.Н., Гельман А.Д. // ДАН СССР. 1967. Т. 177, № 1. С. 124.
82. Шашуков Е.А., Козлов А.А. // Радиохимия. 1970. Т. 12, № 2. С. 237.
83. Мефодьева М.П., Крот Н.Н., Афонасьева Т.В. // Радиохимия. 1977. Т. 19, № 2. С. 245.
84. Гоголев А.В., Шилов В.П., Пикаев А.К. // ХВЭ. 1996. Т. 30, № 4. С. 255.
85. Пикаев А.К., Шилов В.П. // Изв. АН СССР. Серия хим. 1978. №9. С.2136.
86. Блохин В.И., Крот Н.Н., Гельман А.Д. // Радиохимия. 1970. Т. 12, № 5. С. 792.
87. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 304 с.
88. Крот Н.Н., Гельман А.Д., Мефодьева М.П., Шилов В.П., Перетрухин В.Ф., Спицын В.И. Семивалентное состояние нептуния, плутония, америция. М.: Наука, 1977. 149 с.
89. Крот Н.Н., Чарушиникова И.А., Григорьев М.С., Перминов В.П. // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 3. С. 491.
90. Крот Н.Н., Чарушиникова И.А., Григорьев М.С., Перминов В.П. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 3. С. 221.
91. Крот Н.Н., Чарушиникова И.А., Перминов В.П., Макаренков В.И. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 6. С. 481.
92. Григорьев М.С., Крот Н.Н., Перминов В.П. // Радиохимия. 2013. Т. 55, № 3. С. 212.
93. Крот Н.Н., Григорьев М.С., Чарушиникова И.А. // Радиохимия. 2014. Т. 56, № 5. С. 407.
94. Крот Н.Н., Чарушиникова И.А., Перминов В.П. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 5. С. 385.
95. Чарушиникова И.А., Крот Н.Н., Григорьев М.С. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 3. С. 193.
96. Крот Н.Н., Чарушиникова И.А., Бессонов А.А. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 1. С. 14.
97. Григорьев М.С., Крот Н.Н., Чарушиникова И.А., Перминов В.П. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 2. С. 128.
98. Чарушиникова И.А., Крот Н.Н., Перминов В.П. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 5. С. 447.
99. Никонов М.В., Тананаев И.Г., Чарушиникова И.А. // Радиохимия. 1994. Т. 36, № 1. С. 10.
100. Никонов М.В., Бессонов А.А., Крот Н.Н., Перминов В.П. // Радиохимия. 1994. Т. 36, № 2. С. 237.
101. Шилов В.П., Астафурова Л.Н., Гарнов А.Ю., Юсов А.Б., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1997. Т. 39, № 5. С. 437.
102. Rabideau S.W., Masters B.J. // J. Phys. Chem. 1967. Vol. 67, N 2. P. 318.
103. Никитина Г.П., Иохин Б.С., Жаркова И.Н., Иванов Ю.Е. // Радиохимия. 1987. Т. 29, № 5. С. 584.
104. Никитина Г.П., Иванов Ю.Е., Шумков В.Г., Егорова В.П. // Радиохимия. 1995. Т. 41, № 6. С. 502.
105. Иванов Ю.Е., Никитина Г.П. // Радиохимия. 1995. Т. 37, № 3. С. 214.
106. Иванов Ю.Е., Никитина Г.П. // Радиохимия. 1995. Т. 37, № 3. С. 221.
107. Иванов Ю.Е., Никитина Г.П. // Радиохимия. 1995. Т. 37, № 3. С. 228.
108. Никитина Г.П., Егорова В.П., Иванов Ю.Е. // Радиохимия. 1996. Т. 38, № 6. С. 487.
109. Гелис В.М., Шуმიлова Ю.В., Ершов Б.Г., Масленников А.Г., Милютин В.В., Селиверстов А.Ф. // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 3. С. 214.
110. Комков Ю.А., Крот Н.Н., Гельман А.Д. // Радиохимия. 1968. Т. 10, № 6. С. 625.
111. Шилов В.П., Гоголев А.В., Федосеев А.М., Ершов Б.Г. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 10. С. 2351.
112. Шилов В.П., Гоголев А.В., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 4. С. 337.
113. Шилов В.П., Гоголев А.В., Пикаев А.К. // ХВЭ. 1998. Т. 32, № 5. С.395.
114. Шилов В.П., Буданцева Н.А. // Радиохимия. 1998. Т. 40, № 6. С. 546.
115. Перетрухин В.Ф., Делегард К., Шилов В.П. // Матер. Междунар. семинара «Фундаментальные свойства плутония». Саров: ВНИИЭФ, 9–13 сентября 2013 г. С. 279, 284.
116. Чарушиникова И.А., Крот Н.Н., Старикова З.А., Полякова И.Н. // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 3. С. 193.
117. Григорьев М.С., Крот Н.Н., Чарушиникова И.А. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 3. С. 204.

118. Никонов М.В., Гоголев А.В., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 2004. Т. 46, № 4. С. 312.
119. Antonio M.R., Williams C.W., Sullivan J.A., Skanthakumar S., Hu Y.J., Soderholm L. // Inorg. Chem. 2012. Vol. 51, N 9. P. 5274.
120. Ward M., Welch G.A. // J. Chem. Soc. 1954. Part 4. P. 4038.
121. Пеннемен Р., Эспри Л. Обзор работ по химии америция и кюрия: Докл. 838 Матер. 1-й Междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955). М.: ГНТИХЛ, 1958. Т. 7. С. 435.
122. Гелис В.М., Шумилова Ю.В., Ершов Б.Г., Масленников А.Г., Милютин В.В., Харитонов О.В., Логунов М.В., Ворошилов Ю.А., Бобрицкий А.В. // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 6. С. 516.
123. Boldt A.L., Bray L.A. Patent US 4686019. 1987.
124. Федосеев А.М., Крот Н.Н., Спицын В.И. // Радиохимия. 1986. Т. 28, 1. С. 89.
125. Федосеев А.М., Шилов В.П. // Радиохимия. 2010. Т. 52, № 1. С. 36.
126. Asprey L.B., Penneman R.A. // Inorg. Chem. 1962. Vol. 1, N 1. P. 134.
127. Яковлев Г.Н., Косяков В.Н. Спектрофотометрическое исследование поведения ионов америция в растворах: Докл. 676 // Матер. 1-й Междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955). М.: ГНТИХЛ, 1958. Т. 7. С. 445.
128. Coleman J.S., Keenan T.K., Jones L.N., Carnall W.T., Penneman R.A. // Inorg. Chem. 1963. Vol. 2, N 1. P. 58.
129. Федосеев А.М., Шилов В.П. // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 6. С. 522.
130. Penneman R.A., Coleman J.S., Keenan T.K. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1961. Vol. 17, N 1/2. P. 138.
131. Крот Н.Н., Шилов В.П., Николаевский В.Б., Пикаев А.К., Гельман А.Д., Спицын В.И. // ДАН СССР. 1974. Т. 217, № 3. С. 589.
132. Николаевский В.Б., Шилов В.П. // Радиохимия. 2013. Т. 55, № 3. С. 209.
133. Никонов М.В., Киселев Ю.М., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 2014. Т. 56, № 1. С. 12.
134. Чеповой В.И., Лебедев И.А., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1980. Т. 22, № 5. С. 659.
135. Баранов Ю.И., Козлов А.А., Кривохатский А.С., Куликов С.М., Шашуков Е.А. // Радиохимия. 1990. Т. 32, № 4. С. 41.
136. Ershov V.G. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2018. Vol. 317. P. 1059.

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИЭДРЫ $AnSe_n$ ($An = Th, U, Np, Pu, Am$ ИЛИ Cm) В СТРУКТУРАХ КРИСТАЛЛОВ

© 2020 г. В. Н. Серезжин*, М. Албакаджажи, Д. В. Пушкин, Л. Б. Серезжина

Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С. П. Королева,
443011, Самара, ул. Акад. Павлова, д. 1
*e-mail: serezhkin@samsu.ru

Получена 10.06.2019, после доработки 10.06.2019, принята к публикации 10.09.2019

С помощью полиэдров Вороного-Дирихле (ВД) проведен кристаллохимический анализ соединений, содержащих в структурах кристаллов координационные полиэдры $AnSe_n$ ($An = Th, U, Np, Pu, Am$ или Cm). Установлено, что в селенидах встречаются атомы $An(II)$, $An(III)$, $An(IV)$ и $An(V)$, которые координируют от 6 до 10 атомов селена в виде Se^{2-} или Se^- . Показано, что полиэдры ВД позволяют определять валентное состояние атомов An в структурах кристаллических веществ и выявлять ошибки в кристаллоструктурной информации. Установлена зависимость кратности связей $Se-Se$ от их длины в 0D, 1D и 2D группировках, состоящих только из атомов селена.

Ключевые слова: актиниды, селениды, полиэдры Вороного-Дирихле, стереохимия, актинидное сжатие

DOI: 10.31857/S0033831120040024

ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных проблем современной атомной энергетики является совершенствование методов разделения минорных актинидов (Np, Am, Cm) и лантанидов (Ln), которые присутствуют в соотношении $\approx 1 : 40$ в высокоактивных отходах [1]. В последние годы выяснилось, что прогресс в решении указанной проблемы может быть связан с использованием экстрагентов, содержащих «мягкие» донорные лиганды X (в частности, $X = S, Se$ или Te), которые образуют более ковалентные связи $An-X$ (An – актинид) по сравнению с аналогичными связями $Ln-X$ [1–3]. Хотя природа различия степени ковалентности указанных связей остается предметом дискуссии, тем не менее в последние годы усилился интерес к исследованию строения и свойств соединений, содержащих координационные полиэдры AnX_n , где $X = S, Se$ или Te [2–5]. Такие соединения представляют значительный интерес также из-за наличия в структурах кристаллов гомоатомных взаимодействий между атомами халькогенов, межатомные расстояния для которых изменяются в очень широких пределах. Наиболее короткие расстояния $X-X$ соответствуют ковалентной связи {например, $d(Se-Se) \approx 2.3 \text{ \AA}$

[6, 7]}, а самые длинные отвечают ван-дер-ваальсовым взаимодействиям $\{d(Se \cdots Se) \approx 3.8 \text{ \AA}$ [6, 7]}. Склонность S, Se и Te к гомоатомным взаимодействиям (далее X/X) является важной особенностью их стереохимии, которая обусловлена существованием анионов X^- , способных образовывать в структурах кристаллов разнообразные группировки, влияющие на строение и свойства соединений.

Неоднократно отмечалось, что межхалькогенные контакты X/X затрудняют или делают невозможным однозначное определение формальных зарядов атомов в структурах кристаллов [8–12]. Одним из примеров такого рода может служить Np_2Se_5 {250760} [13]. В фигурных скобках здесь и далее указан цифровой или буквенный код соединения в базах структурных данных [14, 15]. По данным работы [13], в структуре Np_2Se_5 присутствуют атомы $Np, Se1$ и $Se2$ в соотношении $2 : 4 : 1$. Атомы $Se2$ представляют собой ионы Se^{2-} , которые связаны с 4 атомами Np . Каждый атом $Se1$ (формально ион Se^-) также связывает 4 атома Np , но при этом одновременно входит в состав линейных цепей $-Se1-Se1-Se1-$, в которых каждый атом имеет двух соседей, находящихся на расстояниях

Таблица 1. Некоторые характеристики КП атомов An в комплексах AnSe_n

| КЧ An | Форма КП | Число атомов | КТТ полиэдра ВД | ТТВ полиэдра ВД | Пример соединения |
|-------|------------------------------------|--------------|--|-----------------|--|
| 6 | Октаэдр | 44 | 4 ⁶ | {3/8} | Ba ₄ USe ₆ {251723} [23] |
| | Тригональная призма | 5 | 3 ⁶ | {3/2 4/3} | Cs ₂ Pd ₃ USe ₆ {262557} [24] |
| 7 | Одношапочная | 28 | 3 ¹ 4 ³ 5 ³ | {3/10} | Pu1 в Pu ₂ Se ₃ {649953} [25] |
| | тригональная призма | | | | |
| | Пентагональная бипирамида | 2 | 4 ⁵ 5 ² | {3/10} | CuNpSe ₂ {260194} [26] |
| 8 | Тригональный додекаэдр | 90 | 4 ⁴ 5 ⁴ | {3/12} | U1 в BaU ₂ Se ₅ {251554} [27] |
| | Двухшапочная | 41 | 4 ⁶ 5 ² | {3/10 4/1} | CsU ₂ Se ₆ {170328} [28] |
| | тригональная призма | | | | |
| 9 | Куб | 1 | 3 ⁸ | {4/6} | hP-ThSe {52443} [29] |
| | Трехшапочная | 30 | 4 ³ 5 ⁶ | {3/14} | USe ₂ {652123} [30] |
| | тригональная призма | | | | |
| 10 | Одношапочная квадратная антипризма | 5 | 4 ⁵ 5 ⁴ | {3/12 4/1} | PuSe ₂ {649957} [25] |
| | Двухшапочная квадратная антипризма | 3 | 4 ² 5 ⁸ | {3/16} | Th ₂ Se ₅ {89668} [31] |
| | Сфенокорона | 1 | 4 ⁶ 5 ⁴ | {3/12 4/2} | Np ₂ Se ₅ {250760} [13] |

2.65 и 2.80 Å. На основании полученных результатов, включая данные XANES спектроскопии, авторы работы [13] пришли к выводу, что большинство результатов указывает на промежуточное (между +3 и +4) валентное состояние Np, которое они описали формулой $[\text{Np}^{(3+x)+}]_2(\text{Se}^{2-})(\text{Se}_4)^{(4+2x)-}$ ($0 < x \leq 1$), хотя не исключили, что в Np₂Se₅ актинид присутствует в состоянии Np(IV). Этот пример наглядно иллюстрирует мнение авторов работы [12], которые отметили, что в соединениях, содержащих линейные цепочки из атомов халькогенов, из-за отсутствия надежных кристаллохимических критериев формальные степени окисления присваиваются в лучшем случае произвольно («arbitrary at best»).

На примере соединений, содержащих более 4000 кристаллографически неэквивалентных координационных полиэдров (КП) AnO_n (An = U [16], Np [17], Pu [18], Am и Cm [19]), было показано, что параметры полиэдров Вороного–Дирихле (ВД) позволяют четко различать валентное состояние атомов An в структурах кислородсодержащих веществ. Результаты работ [16–19] позволяют предположить, что характеристики полиэдров ВД могут быть использованы для оценки валентного состояния атомов An и в селенидах. Экспериментальная проверка указанного предположения явилась основной целью данной работы.

Объекты исследования и методика кристаллохимического анализа. Исследованию подвергли все соединения An, сведения о структурах кристаллов которых имеются в базах данных [14, 15] или опубликованы в научной печати и удовлетворяют двум требованиям: (1) все кристаллографически неэквивалентные атомы An образуют КП или «комплексы» AnSe_n; (2) отсутствует какое-либо разупорядочение в размещении атомов An и Se. Этим требованиям соответствовали данные для 177 соединений, в структурах которых содержалось соответственно 250 и 708 кристаллографически неэквивалентных атомов An и Se. Кристаллохимический анализ проводили с позиций стереоатомной модели структуры кристаллов (СМСК), в рамках которой геометрическим образом любого атома является соответствующий ему полиэдр ВД [16–21]. На основании сведений о симметрии кристаллов, параметрах их элементарных ячеек и координатах базисных атомов были рассчитаны характеристики полиэдров ВД всех атомов, а по методу пересекающихся сфер [20] – их координационные числа (КЧ). Все расчеты проводили с помощью комплекса программ TOPOS-InterMol [22].

В общем случае полиэдр ВД атома An в селенидах имеет состав AnSe_nZ_r, где n – КЧ атома An, Z – атомы второй координационной сферы, а сумма n + r равна общему числу граней полиэдра ВД.

Хотя полиэдры ВД атомов Z также обязательно имеют общую грань с полиэдром ВД атома An , однако, в соответствии с критериями [20], контакты An/Z не учитываются при определении КЧ атомов. Однозначно разделить все межатомные контакты атомов An на связи $An-Se$ и невалентные взаимодействия An/Z (косая черта отмечает наличие общей грани у полиэдров ВД атомов An и Z) позволяет метод пересекающихся сфер [20].

Форму КП $AnSe_n$ определяли с помощью «упрощенных» полиэдров ВД, которые не учитывают грани An/Z . Каждому геометрическому типу комплексов $AnSe_n$ отвечает полиэдр ВД, имеющий определенный комбинаторно-топологический тип (КТТ). Строчные числа в символе КТТ указывают число вершин (или ребер) у грани, а надстрочные – общее число таких граней. Для выявленных КП $AnSe_n$ (табл. 1) в фигурных скобках указан также топологический тип вершин (ТТВ) соответствующих полиэдров ВД. В обозначениях ТТВ первое число указывает ранг вершины v (число ребер полиэдра, пересекающихся в вершине), а второе (после косой черты) – общее количество таких вершин.

Полиэдры ВД атомов актинидов. В охарактеризованных селенидах встречаются атомы шести актинидов ($An = Th, U, Np, Pu, Am$ или Cm), которые проявляют КЧ от 6 до 10 (табл. 1). Важнейшие характеристики полиэдров ВД атомов An в зависимости от их валентного состояния и КЧ указаны в табл. 2. В структурах кристаллов атомы An чаще всего реализуют КП $AnSe_8$ в виде тригонального додекаэдра (табл. 1). Как и в соединениях, содержащих КП AnO_n ($An = U, Np, Pu, Am$ или Cm [16–19]), дескриптором валентного состояния актинида может служить объем полиэдра ВД (V_{vdp}) атома An или его одномерный аналог – радиус сферического домена (R_{sd}), поскольку $V_{vdp} = 4\pi(R_{sd})^3/3$. Существенно, что R_{sd} практически не зависит от КЧ и формы КП атомов An , но при этом достаточно закономерно уменьшается с ростом степени окисления An [в среднем на $0.06(1) \text{ \AA}$ при переходах $An(III) \rightarrow An(IV)$ для $An = Th, U, Np$ и $U(IV) \rightarrow U(V)$, табл. 2]. При фиксированной степени окисления R_{sd} уменьшается с ростом атомного номера актинида из-за увеличения эффективного заряда ядра атома.

Отметим, что при подготовке табл. 2 для некоторых соединений пришлось исправить чис-

ленные значения степени окисления атомов An , указанные авторами структурных определений. Одним из примеров могут служить изоструктурные Ba_4USe_6 {251723}, Ba_3FeUSe_6 {251724} и Ba_3MnUSe_6 {251725} (далее соответственно $c1, c2$ и $c3$, а в общем случае – Ba_3RUSE_6), недавно охарактеризованные в работе [23]. Согласно авторам, в Ba_3RUSE_6 присутствуют атомы U^{4+} с КЧ 6, поскольку длина связей $U-Se$ в $c1-c3$ (соответственно $2.8248(3), 2.8362(3)$ и $2.8422(3) \text{ \AA}$ [23]) хорошо коррелирует с $d(U^{4+}-Se)$ в нескольких родственных веществах. Однако наши данные показывают, что R_{sd} атомов U в $c1-c3$ различаются и равны соответственно $1.741, 1.803$ и 1.808 \AA . Значение R_{sd} для $c1$ действительно практически совпало со средним для атомов $U(IV)$ с КЧ 6 (1.742 \AA , табл. 2). В то же время в $c2$ и $c3$ R_{sd} урана в пределах $\sigma(R_{sd})$ совпадает со средней величиной R_{sd} для атомов $U(III)$ с КЧ 6 (1.799 \AA , табл. 1), а не $U(IV)$, как считают авторы [23]. В кристаллах Ba_3RUSE_6 полиэдры ВД атомов U кроме шести граней $U-Se$ имеют по две грани U/R (R – соответственно Ba, Fe и Mn для $c1-c3$) и по шесть граней U/Ba . Длина контактов U/R в $c1$ (3.90 \AA) существенно длиннее, чем в $c2$ или $c3$ ($\approx 3.5 \text{ \AA}$), тогда как $d(U/Ba)$ в $c1$, наоборот, короче (4.17 \AA), чем в $c2$ или $c3$ (4.53 \AA). В совокупности имеющиеся данные дают основание считать, что в изоструктурных кристаллах Ba_3RUSE_6 происходит перераспределение электронной плотности по схеме $U^{4+} + R^{2+} \leftrightarrow U^{3+} + R^{3+}$, при этом равновесие указанного процесса, зависящее от природы R , в структуре $c1$ ($R = Ba$) смещено влево, а для $c2$ и $c3$ ($R = Fe$ и Mn) – вправо.

Другим примером может служить $Rb_4U_4P_4Se_{26}$. Этот селенид авторы работы [32] ошибочно считают соединением U^{5+} , характеризуя его формулой $(Rb^+)_4(U^{5+})_4(PSe_4^{3-})_4(Se^{2-})_2(Se_2^{2-})_4$. Однако, согласно СМСК, в этом веществе ионы PSe_4^{3-} парно связаны мостиковым атомом селена в анионы $P_2Se_9^{6-}$ и поэтому строение $Rb_4U_4P_4Se_{26} = Rb_2U_2P_2Se_{13}$ отвечает формуле $(Rb^+)_2(U^{4+})_2(P_2Se_9^{6-})(Se_2^{2-})_2$. Величина R_{sd} атомов U (1.721 \AA) в структуре $Rb_2U_2P_2Se_{13}$ свидетельствует о состоянии U^{4+} [среднее $R_{sd} = 1.730(20) \text{ \AA}$, табл. 2], а не U^{5+} , для которого $R_{sd} = 1.688(1) \text{ \AA}$. Указанное заключение подтверждается также данными для $Cs_2Th_2P_2Se_{13} = (Cs^+)_2(Th^{4+})_2(P_2Se_9^{6-})(Se_2^{2-})_2$ {93051} [33], который изоструктурен с $Rb_2U_2P_2Se_{13}$ и содержит атомы Th^{4+} (табл. 2, 3).

Таблица 2. Важнейшие характеристики полиэдров ВД атомов An в селенидах^a

| An | КЧ | Число атомов | N_f | $R_{sd}, \text{Å}$ | $D_A, \text{Å}$ | G_3 | $d(\text{An-Se}), \text{Å}$ | | |
|---------|----------------|--------------|-------|--------------------|-----------------|-------------|-----------------------------|----------|-------|
| | | | | | | | диапазон | среднее | μ |
| Th(II) | 6 | 6 | 6(0) | 1.818(12) | 0 | 0.08333(3) | 2.89–2.94 | 2.93(2) | 36 |
| | 8 ^b | 1 | 14 | 1.773 | 0 | 0.07854 | 3.118 | 3.118 | 8 |
| Th(III) | 7 | 1 | 13 | 1.822 | 0.189 | 0.08429 | 2.72–3.38 | 3.03(23) | 7 |
| | 8 | 1 | 16 | 1.853 | 0.082 | 0.08192 | 3.09–3.51 | 3.16(14) | 8 |
| Th(IV) | Все | 2 | 15(2) | 1.837(22) | 0.135(75) | 0.0831(17) | 2.72–3.51 | 3.10(20) | 15 |
| | 6 | 2 | 12(0) | 1.772(5) | 0 | 0.08221(3) | 2.88–2.95 | 2.91(3) | 12 |
| U(II) | 7 | 4 | 11(1) | 1.769(9) | 0.054(11) | 0.08226(18) | 2.82–3.07 | 2.94(7) | 28 |
| | 8 | 18 | 12(2) | 1.766(13) | 0.048(29) | 0.08118(53) | 2.76–3.61 | 3.01(9) | 144 |
| | 9 | 19 | 11(1) | 1.779(16) | 0.053(19) | 0.08020(30) | 2.86–3.71 | 3.10(11) | 171 |
| | 10 | 3 | 10(0) | 1.740(4) | 0.065(16) | 0.07962(9) | 2.92–3.36 | 3.09(12) | 30 |
| | Все | 46 | 11(1) | 1.770(16) | 0.050(25) | 0.08081(85) | 2.76–3.71 | 3.05(12) | 385 |
| | 6 | 12 | 6(0) | 1.785(7) | 0 | 0.08333(1) | 2.86–2.90 | 2.88(1) | 72 |
| U(III) | 6 | 3 | 14(0) | 1.799(11) | 0.003(5) | 0.0857(45) | 2.84–2.98 | 2.88(6) | 18 |
| | 7 | 4 | 13(1) | 1.771(11) | 0.111(77) | 0.0834(14) | 2.53–3.35 | 2.94(17) | 28 |
| U(IV) | 8 | 11 | 15(1) | 1.788(9) | 0.058(46) | 0.0810(4) | 2.95–3.33 | 3.05(7) | 88 |
| | Все | 18 | 14(1) | 1.786(13) | 0.060(59) | 0.0823(25) | 2.53–3.35 | 3.01(12) | 134 |
| U(V) | 6 | 19 | 11(2) | 1.742(18) | 0.012(15) | 0.08235(79) | 2.69–2.90 | 2.85(4) | 114 |
| | 7 | 17 | 11(1) | 1.720(10) | 0.045(12) | 0.08195(33) | 2.73–3.01 | 2.87(7) | 119 |
| | 8 | 90 | 11(2) | 1.729(22) | 0.052(25) | 0.08135(57) | 2.65–3.58 | 2.95(10) | 720 |
| | 9 | 13 | 11(1) | 1.726(16) | 0.031(18) | 0.08009(23) | 2.79–3.27 | 3.02(12) | 117 |
| | Все | 139 | 11(2) | 1.730(20) | 0.044(26) | 0.08144(80) | 2.65–3.58 | 2.94(10) | 1070 |
| Np(II) | 6 | 1 | 13 | 1.687 | 0.007 | 0.08290 | 2.69–2.80 | 2.73(6) | 6 |
| | 8 | 1 | 12 | 1.689 | 0.049 | 0.08176 | 2.77–3.02 | 2.88(10) | 8 |
| | Все | 2 | 13(1) | 1.688(1) | 0.028(30) | 0.08233(81) | 2.69–3.02 | 2.82(11) | 14 |
| Np(III) | 6 | 1 | 6 | 1.801 | 0 | 0.08333 | 2.903 | 2.903 | 6 |
| | 7 | 1 | 14 | 1.766 | 0.052 | 0.08082 | 2.93–3.14 | 2.99(7) | 7 |
| Np(IV) | 8 | 3 | 15(1) | 1.789(4) | 0.060(52) | 0.08090(3) | 2.99–3.17 | 3.05(4) | 24 |
| | Все | 4 | 15(1) | 1.783(12) | 0.058(42) | 0.08088(5) | 2.93–3.17 | 3.04(5) | 31 |
| Pu(II) | 7 | 2 | 11(1) | 1.717(1) | 0.051(2) | 0.08222(12) | 2.77–2.99 | 2.86(7) | 14 |
| | 8 | 4 | 11(2) | 1.710(15) | 0.030(16) | 0.08119(6) | 2.86–3.03 | 2.91(5) | 32 |
| | 10 | 1 | 10 | 1.703 | 0.041 | 0.07936 | 2.93–3.07 | 3.02(6) | 10 |
| | Все | 7 | 11(2) | 1.711(11) | 0.038(15) | 0.08122(96) | 2.77–3.07 | 2.92(8) | 56 |
| | 6 | 3 | 6(0) | 1.795(4) | 0 | 0.08333(3) | 2.89–2.90 | 2.893(5) | 18 |
| Pu(III) | 6 | 1 | 12 | 1.766 | 0.012 | 0.08084 | 2.89–2.93 | 2.92(2) | 6 |
| | 7 | 1 | 13 | 1.773 | 0.171 | 0.08427 | 2.67–3.26 | 2.94(20) | 7 |
| | 8 | 2 | 16(1) | 1.794(12) | 0.059(36) | 0.08129(64) | 2.98–3.37 | 3.07(10) | 16 |
| | 9 | 1 | 13 | 1.765 | 0.035 | 0.07992 | 3.02–3.15 | 3.08(6) | 9 |
| | Все | 5 | 14(2) | 1.779(16) | 0.067(64) | 0.0815(17) | 2.67–3.37 | 3.02(13) | 38 |
| | 8 | 1 | 16 | 1.783 | 0 | 0.08092 | 3.037–3.043 | 3.040(3) | 8 |
| Am(III) | 9 | 1 | 13 | 1.741 | 0.027 | 0.07992 | 2.96–3.13 | 3.04(8) | 9 |
| | Все | 2 | 15(2) | 1.762(30) | 0.014(19) | 0.08042(71) | 2.96–3.13 | 3.04(6) | 17 |
| Cm(II) | 6 | 1 | 6 | 1.798 | 0 | 0.08333 | 2.899 | 2.899 | 6 |
| Cm(III) | 9 | 1 | 13 | 1.739 | 0.041 | 0.07983 | 3.01–3.05 | 3.03(2) | 9 |

^a Для всех атомов An указаны: КЧ – координационное число по отношению к атомам Se; N_f – среднее число граней полиэдра ВД; D_A – смещение ядра атома An из геометрического центра тяжести его полиэдра ВД; G_3 – безразмерный второй момент инерции полиэдра ВД; $d(\text{An-Se})$ – длина связей в координационных полиэдрах AnSe_n ; μ – общее число связей An–Se. В скобках даны стандартные отклонения.

^b Данные для hP-ThSe {52443} [29], в предшествующей строке – данные для ThSe при стандартных условиях.

Еще одним примером, доказывающим, что для оценки валентного состояния атомов An вместо межатомных расстояний предпочтительнее использовать эквивалентный интегральный параметр полиэдра ВД (R_{sd} или V_{vdp}), могут служить AnSe (An = Th, U, Np, Pu и Cm). При стандартных условиях эти моноселениды имеют одноступенчатое строение (принадлежат к структурному типу NaCl) и формально содержат в своем составе атомы An(II). Однако в селенидах Th и U величина R_{sd} атомов An(II) меньше или в пределах $2\sigma(R_{sd})$ совпадает с R_{sd} атомов An(III) (табл. 2). Например, для USe среднее R_{sd} атома U [1.785(7) Å] практически совпадает со средним R_{sd} [1.786(13) Å] для ато-

много строение (принадлежат к структурному типу NaCl) и формально содержат в своем составе атомы An(II). Однако в селенидах Th и U величина R_{sd} атомов An(II) меньше или в пределах $2\sigma(R_{sd})$ совпадает с R_{sd} атомов An(III) (табл. 2). Например, для USe среднее R_{sd} атома U [1.785(7) Å] практически совпадает со средним R_{sd} [1.786(13) Å] для ато-

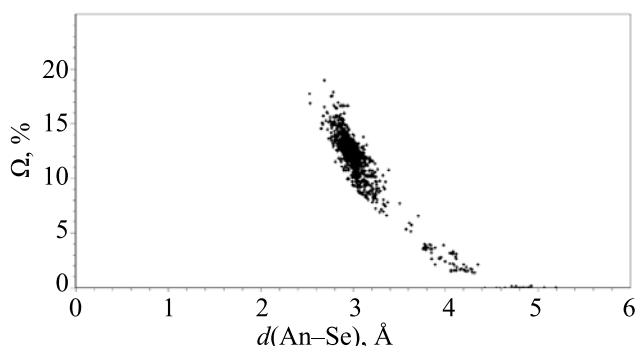


Рис. 1. Зависимость телесных углов Ω (выражены в % от 4π ср) 2002 граней полиэдров ВД 250 атомов An от межатомных расстояний $d(\text{An-Se})$, соответствующих этим граням.

мов U(III). С учетом данных для аналогичных по составу и структуре LnX ($X = \text{S, Se}$ или Te) [34, 35] этот факт позволяет считать, что моноселениды Th и U реально представляют собой $\text{An}^{\text{III}}\text{Se}(\bar{e})$ и должны обладать металлической проводимостью. В то же время NpSe , PuSe и CmSe , также относящиеся к структурному типу NaCl , по-видимому, следует рассматривать как полупроводники $\text{An}^{\text{II}}\text{Se}$, поскольку для них R_{sd} атомов An(II) больше, чем для An(III) (табл. 2).

Полиэдры ВД атомов An в селенидах в сумме имеют 2740 граней, 1915 из которых соответствует связям An–Se (табл. 2). На зависимости телесных углов (Ω), под которыми грани «видны» из ядра атома An или Se, от межатомных расстояний An–Se (рис. 1) связям An–Se соответствуют грани с Ω в области от 5 до 19% полного телесного угла, равного 4π ср. Остальные грани с $\Omega < 5\%$ отвечают невалентным взаимодействиям An/Z. В роли атомов Z чаще всего выступают атомы An или Se (соответственно 326 и 87 граней). Самый короткий контакт An/An (3.60 Å) реализуется в кристаллах hP-ThSe {52443} со структурой CsCl , образующихся при давлении 15 ГПа [29]. Интересно, что в hP-ThSe для атома Th величина R_{sd} (1.773 Å) практически совпадает со средним R_{sd} атомов Th(IV) [1.770(16) Å, табл. 2]. С позиций СМСК этот факт дает основание предполагать, что при высоком давлении моноселенид тория следует рассматривать как $\text{Th}^{\text{IV}}\text{Se}^{2-}(\bar{e})_2$. Сравнительно часто (от 25 до 70 граней) встречаются невалентные контакты с атомами H, P, Cu, Pd, Pt и Ba. В остальных редко встречающихся взаимодействиях An/Z участвуют атомы еще 23 разных элементов. Безразмерный

второй момент инерции (G_3), который характеризует степень сферичности полиэдров ВД, для 250 атомов An в среднем равен 0.0815(12). Смещение ядер атомов An из центра тяжести их полиэдров ВД (D_A) составляет 0.043(34) Å и в пределах 2σ равно нулю.

Характеристики полиэдров ВД атомов An, указанные в табл. 2, можно использовать для идентификации валентного состояния атомов An в любых селенидах. В качестве примера рассмотрим $\text{U}_2\text{La}_2\text{Se}_9$ {248052}, для которого авторы работы [8] из нескольких вариантов распределения формальных валентностей, включая $\text{U}_2^{\text{III}}\text{La}_2^{\text{III}}(\text{Se}^{2-})_3(\text{Se}^-)_6$ и $\text{U}_2^{\text{IV}}\text{La}_2^{\text{III}}(\text{Se}^{2-})_3(\text{Se}^{1.33-})_6$, предпочли последний, который лучше согласуется с результатами XANES спектроскопии для атомов металлов. Поскольку в структуре $\text{U}_2\text{La}_2\text{Se}_9$ R_{sd} атомов U (1.714 Å) в пределах $\sigma(R_{\text{sd}})$ совпадает со средним R_{sd} для U(IV) [1.730(20) Å, табл. 2], на основании кристаллоструктурных данных можно утверждать, что в этом селениде действительно содержатся атомы U(IV), а не U(III), для которых среднее $R_{\text{sd}} = 1.786(13)$ Å.

Другим примером может служить упомянутый в начале статьи Np_2Se_5 {250760}, для которого авторы работы [13] предположили промежуточное (между +3 и +4) валентное состояние Np, хотя не исключили и Np(IV). Рассчитанное значение R_{sd} для атомов Np в этой структуре равно 1.703 Å. Учитывая, что средние значения R_{sd} для Np(III) и Np(IV) в селенидах равны соответственно 1.783(12) и 1.711(11) Å (табл. 2), на основании имеющихся кристаллоструктурных данных можно уверенно утверждать, что в Np_2Se_5 присутствуют атомы Np(IV), а не Np(III).

Полиэдры ВД атомов селена. В структурах рассмотренных соединений содержатся атомы селена двух кристаллохимических типов. Большинство из них (647 из 708) можно рассматривать как ионы Se^{2-} , а остальные 61 – как ионы Se^- . Полиэдры ВД ионов Se^{2-} и Se^- имеют в среднем соответственно 16(3) и 14(2) граней. Среднее КЧ ионов Se^{2-} и Se^- равно 4(1) и 5(1), поэтому на один ион приходится соответственно 12 и 9 невалентных взаимодействий Se/Z. Степень сферичности полиэдров ВД ионов Se^{2-} и Se^- принципиально не различается [$G_3 = 0.0841(33)$ и $0.0856(29)$ соответственно]. Смещение ядер атомов селена из центра тяжести их полиэдров ВД для Se^{2-} и Se^- равно со-

ответственно 0.18(13) и 0.26(13) Å и в пределах 2σ равно нулю.

Радиусы сферических доменов ионов Se^{2-} и Se^- равны 1.87(8) и 1.90(7) Å и совпадают в пределах σ. Сходство R_{sd} атомов Se^{2-} и Se^- объясняется тем, что в структурах кристаллов они образуют одинаковую 8-электронную оболочку. Принципиальное различие ионов Se^{2-} и Se^- заключается в способе реализации такой оболочки. Так, ионы Se^{2-} обычно образуют ее только за счет химических связей $Se-An$ и/или $Se-R$ (R – внешнесферные катионы, компенсаторы заряда). В то же время ионы Se^- помимо гетероатомных связей $Se-An$ обязательно образуют от 1 до 4 ковалентных связей $Se-Se$. Ионы Se^- присутствуют в структурах 31 соединения (табл. 3), причем обычно они сосуществуют с ионами Se^{2-} . Именно за счет связей $Se-Se$, образованных ионами Se^- , в селенидах An возникают разнообразные по топологии олигомерные (0D), цепочечные (1D) или слоистые (2D) группировки, содержащие только атомы селена (рис. 2).

Различие кристаллохимической роли ионов Se^{2-} и Se^- наглядно проявляется на распределениях (Ω , d) для граней полиэдров ВД, которые соответствуют взаимодействиям между атомами селена (рис. 3). Для полиэдров ВД Se^{2-} (рис. 3, а) максимальное $\Omega(Se-Se) < 15\%$, расстояния $d(Se-Se)$ лежат в диапазоне 2.89–5.96 Å, а среднее межатомное расстояние [3.9(5) Å] превышает удвоенный ван-дер-ваальсов радиус (≈ 3.8 Å) селена. В структурах селенидов чаще всего реализуются внутримолекулярные контакты Se^{2-}/Se^{2-} , для которых ранг граней (РГ) полиэдров ВД изменяется от 2 до 6. Отметим, что согласно СМСК значения РГ указывают минимальное число химических связей,

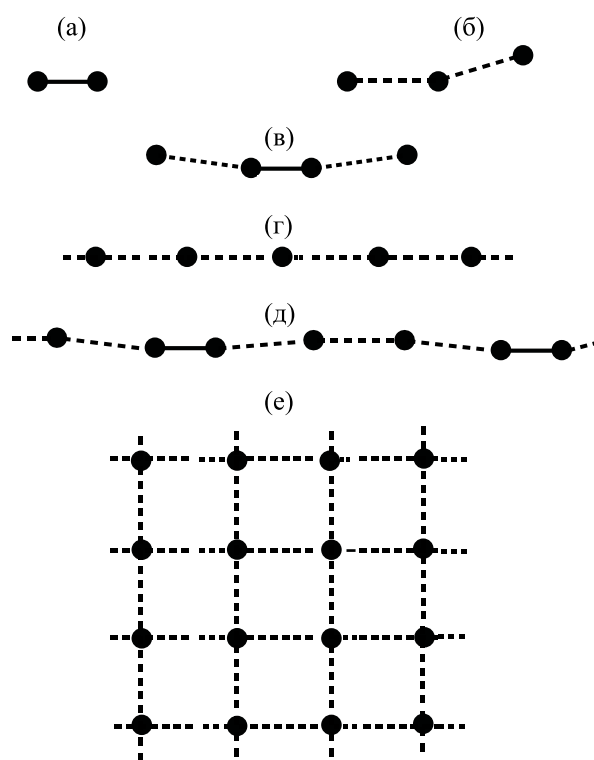


Рис. 2. Схематическое строение группировок из атомов Se (черные кружки) в структурах селенидов An. Короткие (в области 2.3–2.6 Å) контакты Se-Se указаны сплошной линией, а более длинные (в интервале 2.6–3.0 Å) – пунктиром: (а) гантели Se_2^{2-} ; (б) тример; (в) тетрамер; (г, д) цепочки $(Se^-)_\infty$; (е) квадратная сетка $4^4 (Se^-)_{2\infty}$.

соединяющих в структуре кристалла атомы Se, полиэдры ВД которых имеют общую грань. Межмолекулярные контакты Se^{2-}/Se^{2-} , для которых РГ = 0, реализуются всего в двух структурах.

У полиэдров ВД 61 иона Se^- имеется 587 граней Se/Se (рис. 3, б), ранг которых изменяется от

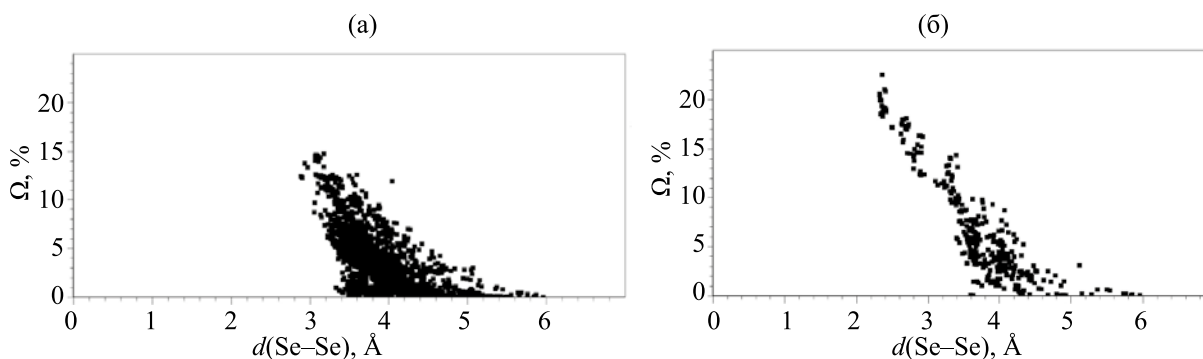


Рис. 3. Зависимость телесных углов Ω (в % от 4π ср) граней полиэдров ВД атомов Se от межатомных расстояний $d(Se-Se)$, соответствующих этим граням. (а) 6215 граней $Se-Se$ в 624 полиэдрах ВД ионов Se^{2-} , (б) 587 граней $Se-Se$ в 61 полиэдре ВД ионов Se^- .

0 до 6. Как и в случае ионов Se^{2-} , наиболее многочисленными являются грани с $\text{PG} > 1$, которые характеризуют внутримолекулярные невалентные взаимодействия между ионами Se^- . Для 473 таких граней $\Omega(\text{Se}-\text{Se}) < 15\%$, $d(\text{Se}-\text{Se})$ лежат в диапазоне 2.90–5.96 Å (в среднем – 3.9(5) Å). Для 40 граней $\text{PG} = 0$, и они отвечают межмолекулярным контактам. Для них $\Omega(\text{Se}-\text{Se}) < 10\%$, а $d(\text{Se}-\text{Se})$ изменяется от 3.62 до 4.62 Å. Ранг 74 остальных самых крупных граней полиэдров ВД равен 1 и, согласно СМСК, все они соответствуют химическим связям $\text{Se}^- - \text{Se}^-$. Для «связевых» граней полиэдров ВД $\Omega(\text{Se}-\text{Se})$ изменяется от 12 до 23%, $d(\text{Se}-\text{Se})$ лежат в диапазоне 2.33–2.92 Å (рис. 3, б). Отметим также, что для 300 граней с $d(\text{Se}^- - \text{Se}^-) < 3.8$ Å, из которых 74 соответствуют химическим связям $\text{Se}^- - \text{Se}^-$, а остальные – специфическим или ван-дер-ваальсовым взаимодействиям, с достоверностью аппроксимации $R^2 = 0.88$ выполняется линейная зависимость

$$\Omega(\text{Se}^- - \text{Se}^-) = 45.5(8) - 10.9(2)d(\text{Se}^- - \text{Se}^-). \quad (1)$$

Примечательно, что коэффициенты уравнения (1) в пределах погрешностей совпадают с аналогичной зависимостью

$$\Omega(\text{Se}^- - \text{Se}^-) = 45.4(4) - 11.1(1)d(\text{Se}^- - \text{Se}^-), \quad (2)$$

которая с $R^2 = 0.95$ была установлена при учете 567 граней с $d(\text{Se}^- - \text{Se}^-) < 3.8$ Å в селенсодержащих соединениях лантанидов [36].

Кратность связей Se–Se в селенидах An. С позиций СМСК зависимости (1) и (2) свидетельствуют о возможности количественной оценки кратности (k_i) связей $\text{Se}^- - \text{Se}^-$ на основании расстояния между атомами селена. Как известно, в рамках метода пересекающихся сфер [20] максимально возможная длина связи $\text{Se}^- - \text{Se}^-$ равна сумме $r_s(\text{Se}) + R_{sd}(\text{Se}^-)$, где $r_s(\text{Se})$ – слейтеровский радиус атома Se, а $R_{sd}(\text{Se}^-)$ – радиус сферического домена атома Se^- . Поскольку $r_s(\text{Se}) = 1.15$ Å [7], а среднее $R_{sd}(\text{Se}^-) = 1.9$ Å, то связи с $k_i = 0$ соответствует $d(\text{Se}-\text{Se}) = 3.05$ Å. Как и ранее [36], в качестве связи с $k_i = 1$ примем среднее $d(\text{Se}-\text{Se}) = 2.34(1)$ Å для 40 разных связей в пяти кристаллографически разных молекулах Se_8 в структурах α - {2718} [37], β - {24670} [38], γ - {36333} [39] и δ - {418318} [40] полиморфов. Постулируя, что кратность связи Se–Se линейно уменьшается при увеличении ее длины, получим, что в указанном приближении в селенидах актинидов

$$k_i(\text{Se}-\text{Se}) = 4.3 - 1.4d_i(\text{Se}-\text{Se}). \quad (3)$$

Отметим, что зависимость (3) выполняется и для селенсодержащих соединений лантанидов, поскольку в их структурах среднее $R_{sd}(\text{Se}^-)$ также равно 1.9 Å [36].

Рассмотрим некоторые примеры, свидетельствующие о пригодности уравнения (3) для оценки кратности связей Se–Se. Так, в обсуждаемых соединениях актинидов для 20 кристаллографически независимых дианионов $(\text{Se}_2)^{2-}$ среднее $d(\text{Se}-\text{Se}) = 2.38(4)$ Å, а $k = 0.97(5) \approx 1$ (табл. 3). Почти линейные тримеры $\text{Se} \cdots \text{Se}^* \cdots \text{Se}$ в структурах $\text{Cs}_2\text{Th}_2(\text{P}_2\text{Se}_9)(\text{Se}_2)_2$ [33] и $\text{Rb}_2\text{U}_2(\text{P}_2\text{Se}_9)(\text{Se}_2)_2$ [32] являются фрагментом аниона $(\text{P}_2\text{Se}_9)^{6-}$, в котором мостиковый атом Se^* (суммарное $k \approx 1.2$) связан с двумя атомами Se (для них $k \approx 0.6$), входящими в состав тетраэдрических анионов PSe_4^{3-} . Почти такую же, как и в тримерах, величину k (1.27) имеют мостиковые атомы Se^* и в единственном практически линейном тетрамере $\text{Se} \cdots \text{Se}^* - \text{Se}^* \cdots \text{Se}$ в структуре Th_2Se_5 {652029}, в которой для связи $\text{Se}^* - \text{Se}^*$ $k = 1.04$, а для связей $\text{Se} \cdots \text{Se}^*$ $k = 0.23$. Отметим, что в этом тетрамере $\text{Se} = \text{Se}^{2-}$, а $\text{Se}^* = \text{Se}^-$. Поэтому фрагмент $\text{Se}^* - \text{Se}^*$ тетрамера можно рассматривать как дианион $(\text{Se}_2^*)^{2-}$, каждый атом которого взаимодействует с соседним ионом Se^{2-} , порождая дополнительный контакт $\text{Se}^{2-} \cdots \text{Se}^*$ с $k = 0.23$.

Наиболее сложная ситуация с кратностью связей Se–Se наблюдается в соединениях, содержащих цепи из ионов Se^- (табл. 3). Самым многочисленным примером таких соединений являются изоструктурные $\text{RAn}^{\text{IV}}_2\text{Se}_6$, в кристаллах которых между слоями An_2Se_6^- ($\text{An} = \text{Th}, \text{U}$ или Np) располагаются ионы R^+ ($\text{R} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ или Tl). В электронейтральном слое AnSe_3 на каждый атом An приходится по одному атому Se^{2-} и два атома Se^- , поэтому состав слоя можно описать как $\text{An}^{4+}(\text{Se}^{2-})(\text{Se}^-)_2$. Появление одновалентных металлов R сопровождается изменением электронного распределения в $\text{RAn}_2^{\text{IV}}\text{Se}_6$, которое упрощенно можно описать двумя вариантами: $\text{R}^+(\text{An}^{4+})_2 \cdot (\text{Se}^{2-})_2(\text{Se}^{1.25-})_4$ или $(\text{R}^+)_2(\text{An}^{4+})_4(\text{Se}^{2-})_6(\text{Se}_2^-)_3$ [9, 53]. Первый вариант опирается на результаты рентгеноструктурного анализа и учитывает наличие в структурах $\text{RAn}^{\text{IV}}_2\text{Se}_6$ асимметричных линейных цепей, образованных атомами Se^- (табл. 3). Второй вариант учитывает данные электрон-

но-дифракционных измерений, которые указывают на существование в $RAn^{IV}_2Se_6$ модулированных сверхструктур, вызванных волнами зарядовой плотности. Имеющиеся данные дают основание считать, что чередующиеся расстояния $d(Se-Se)$ в области $\approx 2.7-2.9 \text{ \AA}$ в цепях $-Se-Se-Se-$ являются следствием эффекта усреднения при обычном рентгеноструктурном исследовании монокристаллов [53]. Результаты суперпространственного кристаллоструктурного анализа соразмерных суперячеек показывают [9, 53], что реально в этих «цепочках» чередуются гантели Se_2^{2-} и анионы Se^{2-} , которые возникли при восстановительном расщеплении по схеме $Se_2^{2-} + 2\bar{e} \rightarrow 2Se^{2-}$ одной четверти таких гантелей за счет электронов атомов R.

В связи с этим отметим, что, согласно работе [36], рассчитанное по уравнению (3) значение k позволяет установить усредненный формальный заряд (χ) соответствующих атомов селена в структуре селенидов по уравнению

$$\chi(Se) = k - 2. \quad (4)$$

Например, для KTh_2Se_6 [53], которому в рамках первого варианта отвечает формула $KTh_2Se_2(Se^{1.25-})_4$, у атомов селена в цепочках $-Se-Se-Se-$ среднее $k = 0.71$ (табл. 3). Поэтому, согласно (4), для них $\chi(Se) = -1.29$, что, на наш взгляд, хорошо согласуется с ожидавшимся $\chi(Se) = -1.25$ для всех изоструктурных RAn_2Se_6 . Отметим, что наилучшее согласие между ожидавшимся и рассчитанным по (4) зарядами на Se наблюдается для трех селенидов Th [$\chi(Se) = -1.29, -1.29$ и -1.27 соответственно при $R = K, Rb$ и Cs , табл. 3]. Для четырех производных U [$\chi(Se) = -1.18, -1.17, -1.18$ и -1.17] и двух производных Np [$\chi(Se) = -1.13$ и -1.13 , табл. 3] согласие ухудшается. Этот факт вызван тем, что период повторяемости вдоль оси цепочек $-Se-Se-Se-$ во всех случаях совпадает с трансляцией b , которая практически не зависит от R^+ (K, Rb, Cs или Tl, табл. 3) и определяется только природой актинида. Так, для изоструктурных RAn_2Se_6 при $An = Th, U$ и Np соответственно в среднем $b = 5.630(7), 5.555(4)$ и $5.522(4) \text{ \AA}$. Поскольку из-за актинидного сжатия b закономерно уменьшается, то из-за симбатного сокращения $d(Se-Se)$ в соответствии с (3) и (4) увеличивается величина k и уменьшается модуль $\chi(Se)$. Можно допустить, что по аналогичной причине рассчитанные значения $\chi(Se)$ для атомов Se3, Se4 и Se5 (соответственно $-1.04,$

-1.25 и -1.25) в трех независимых линейных цепочках структуры $U_2^{IV}La_2^{III}(Se^{2-})_3(Se^{1.33-})_6$ (табл. 3) отличаются от ожидавшегося для них значения -1.33 [8] из-за особенностей размещения атомов U и La вдоль оси цепочек $-Se-Se-Se-$.

Приемлемые результаты дает расчет $\chi(Se)$ и в кристаллах Th_2Se_5 {89667}, содержащих цепочки $\cdots Se1 \cdots Se2-Se2 \cdots Se1 \cdots Se1 \cdots Se2-Se2 \cdots$ из кристаллографически разных атомов селена. Так, согласно данным работы [31], для атомов $Se1 = Se^{2-}$, $Se2 = Se^-$ и $Se3 = Se^{2-}$ средние k равны 0.40, 1.06 и 0.0 (табл. 3), поэтому соответственно $\chi(Se) = -1.6, -0.94$ и -2.0 . По существу, единственным веществом, для которого с позиций СМСК не удастся охарактеризовать валентное состояние атомов Se в цепочках $-Se-Se-Se-$, является уже упоминавшийся Np_2Se_5 . Распределение зарядов в этом селениде, основанное на модели структуры, установленной авторами [13], теоретически отвечает формуле $(Np^{4+})_2(Se^{2-})(Se^{1.5-})_4$. Однако, имеющиеся экспериментальные данные с учетом уравнений (3) и (4) приводят к неприемлемому результату $(Np^{4+})_2(Se^{2-})(Se^{1.03-})_4 \approx (Np^{4+})_2(Se^{2-})(Se^-)_4$ (табл. 3). На наш взгляд, этот факт является дополнительным свидетельством в поддержку точки зрения авторов работы [31], которые отметили и детально обсудили псевдотетрагональную симметрию структур An_2X_5 , где $An = Th, U, Np$, а $X = S, Se$. Поэтому противоречивость имеющихся данных для Np_2Se_5 , по-видимому, вызвана тем, что уточнение этой структуры авторы работы [13] провели в рамках тетрагональной пространственной группы $P4_2/nmc$, а не ромбической $Pcnb$. Так, интерпретация данных, полученных при уточнении псевдотетрагонального Th_2Se_5 в пространственной группе $Pcnb$, с позиций СМСК (табл. 3) затруднений не вызывает.

Максимальное КЧ 4, которое атомы Se^- проявляют по отношению к другим атомам селена, реализуется в квадратных сетках 4^4 (рис. 2, е). В кристаллах $AnSe_2$, содержащих такие сетки, при $An = Pu, Am$ и Cm суммарное k для атомов $Se1 = Se^-$ равно соответственно 0.69, 0.98 и 0.98 (табл. 3), а $\chi(Se) = -1.31, -1.02$ и -1.02 .

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00048 а.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gaunt A.J., Reilly S.D., Enriquez A.E., Scott B.L., Ibers J.A., Sekar P., Ingram K.I.M., Kaltsoyannis N., Neu M.P. // *Inorg. Chem.* 2008. Vol. 47, N 1. P. 29. doi 10.1021/ic701618a
2. Jones M.B., Gaunt A.J., Gordon J.C., Kaltsoyannis N., Neu M.P., Scott B.L. // *Chem. Sci.* 2013. Vol. 4, N 3. P. 1189. doi 10.1039/C2SC21806B
3. Behrle A.C., Kerridge A., Walensky J.R. // *Inorg. Chem.* 2015. Vol. 54, N 24. P. 11625. doi 10.1021/acs.inorgchem.5b01342
4. Macor J.A., Brown J.L., Cross J.N., Daly S.R., Gaunt A.J., Girolami G.S., Janicke M.T., Kozimor S.A., Neu M.P., Olson A.C., Reilly S.D., Scott B.L. // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44, N 43. P. 18923. doi 10.1039/C5DT02976G
5. Cross J.N., Macor J.A., Bertke J.A., Ferrier M.G., Girolami G.S., Kozimor S.A., Maassen J.R., Scott B.L., Shuh D.K., Stein B.W., Stieber S.C.E. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. Vol. 55, N 41. P. 12755. doi 10.1002/anie.201606367
6. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1987. Т. 1. 408 с.
7. Современная кристаллография. Т. 2: Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л. Структура кристаллов. М.: Наука, 1979. 359 с.
8. Bugaris D.E., Copping R., Tyliczszak T., Shuh D.K., Ibers J.A. // *Inorg. Chem.* 2010. Vol. 49, N 5. P. 2568. doi 10.1021/ic902503n
9. Bugaris D.E., Wells D.M., Jiyong Yao, Skanthakumar S., Haire R.G., Soderholm L., Ibers J.A. // *Inorg. Chem.* 2010. Vol. 49, N 18. P. 8381. doi 10.1021/ic1008895
10. Ward M.D., Mesbah A., Minasian S.G., Shuh D.K., Tyliczszak T., Lee M., Choi E.S., Lebègue S., Ibers J.A. // *Inorg. Chem.* 2014. Vol. 53, N 13. P. 6920. doi 10.1021/ic500721d
11. Mesbah A., Prakash J., Beard J.C., Lebègue S., Malliakas C.D., Ibers J.A. // *Inorg. Chem.* 2015. Vol. 54, N 18. P. 9138. doi 10.1021/acs.inorgchem.5b01566
12. Mesbah A., Prakash J., Ibers J.A. // *Dalton Trans.* 2016. Vol. 45, N 41. P. 16067. doi 10.1039/C6DT02540D
13. Jin Geng Bang, Hu Yung-Jin, Bellott B., Skanthakumar S., Haire R.G., Soderholm L., Ibers J.A. // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52, N 15. P. 9111. doi 10.1021/ic401384t
14. *Inorganic Crystal Structure Database.* Gmelin-Institut für Anorganische Chemie & FIC Karlsruhe, 2018.
15. *Cambridge Structural Database System.* Cambridge Crystallographic Data Centre, 2018.
16. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // *Applied Solid State Chem.* 2018. Vol. 2(3). P. 2. doi 10.18572/2619-0141-2018-2-3-2-16
17. СЕРЕЖКИН В.Н., СЕРЕЖКИНА Л.Б. // *Радиохимия.* 2018. Т. 60, № 1. С. 3. doi 10.1134/S1066362218010010
18. СЕРЕЖКИН В.Н., ПУШКИН Д.В., СЕРЕЖКИНА Л.Б. // *Радиохимия.* 2018. Т. 60, № 3. С. 193. doi 10.1134/S1066362218030013
19. СЕРЕЖКИН В.Н., СЕРЕЖКИНА Л.Б. // *Радио-химия.* 2018. Т. 60, № 4. С. 289. doi 10.1134/S106636221804001X
20. СЕРЕЖКИН В.Н., МИХАЙЛОВ Ю.Н., БУСЛАЕВ Ю.А. // *ЖНХ.* 1997. Т. 42, № 12. С. 2036.
21. Serezhkin V.N. // *Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds/Eds Krivovichev S.V., Burns P.C., Tananaev I.G.* Amsterdam: Elsevier, 2007. P. 31.
22. Serezhkin V.N., Medvedkov Ya.A., Serezhkina L.B., Pushkin D.V. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2015. Vol. 89, N 6. P. 1018. doi 10.1134/S0036024415060254
23. Mesbah A., Prakash J., Beard J.C., Pozzi E.A., Tarasenko M.S., Lebègue S., Mal-liakas C.D., Van Duyn R.P., Ibers J.A. // *Inorg. Chem.* 2015. Vol. 54, N 6. P. 2851. doi 10.1021/ic5029806
24. Oh G.N., Choi E.S., Ibers J.A. // *Inorg. Chem.* 2012. Vol. 51. P. 4224. doi /10.1021/ic2027048
25. Marcon J.P., Pascard R. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1966. Vol. 28. P. 2551. doi 10.1016/0022-1902(66)80379-2
26. Wells D.M., Skanthakumar S., Soderholm L. // *Acta Crystallogr., Sect. E.* 2009. Vol. 65, N 3. P. i14. doi 10.1107/S160053680900395X
27. Prakash J., Tarasenko M.S., Mesbah A., Lebègue S., Malliakas C.D., Ibers J.A. // *Inorg. Chem.* 2014. Vol. 53, N. 21. P. 11626. doi 10.1021/ic501795w
28. Chan B.C., Hulvey Z., Abney K.D., Dorhout P.K. // *Inorg. Chem.* 2004. Vol. 43, N. 8. P. 2453. doi 10.1021/ic0353209
29. Olsen J.S., Gerward L., Benedict U., Luo H., Vogt O. // *High Temp.—High Press.* 1988. Vol. 20, N 5. P. 553.
30. Ellert G.V., Kuz'micheva G.M., Eliseev A.A., Slovyanskikh V.K., Morozov S.P. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1974. Vol. 19. P. 1548.
31. Kohlmann H., Beck H.P. // *Z. Kristallogr.* 1999. Vol. 214, N 6. P. 341. doi 10.1524/zkri.1999.214.6.341
32. Chondroudis K., Kanatzidis M.G. // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. Vol. 119, N 10. P. 2574. doi 10.1021/ja963673j
33. Briggs Piccoli P.M., Abney K.D., Schoonover J.D., Dorhout P.K. // *Inorg. Chem.* 2001. Vol. 40, N 19. P. 4871. doi 10.1021/ic0011031
34. Rogers E., Dorenbos P., van der Kolk E. // *New J. Phys.* 2011. Vol. 13. P. 093038. doi 10.1088/1367-2630/13/9/093038

35. Serezhkin V.N., Albakajaji M., Serezhkina L.B. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. Vol. 93, N 2. P. 288. doi 10.1134/S0036024419020250
36. Serezhkin V.N., Albakajaji M., Serezhkina L.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. Vol. 64, N 8. P. 984. doi 10.1134/S0036023619080126
37. Cherin P., Unger P. // Acta Crystallogr., Sect. B. 1972. Vol. 28, N 1. P. 313. doi 10.1107/S0567740872002249
38. Marsh R.E., Pauling L., McCullough J.D. // Acta Crystallogr. 1953. Vol. 6, N 1. P. 71. doi 10.1107/S0365110X53000168
39. Foss O., Janickis V. // Dalton Trans. 1980. N 4. P. 624. doi 10.1039/DT9800000624
40. Cernosek Z., Růžicka A., Holubová J., Cernosková E. // Main Group Met. Chem. 2007. Vol. 30, N 5. P. 231. doi 10.1515/MGMC.2007.30.5.231
41. Prakash J., Mesbah A., Beard J.C., Lebegue S., Malliakas C.D., Ibers J.A. // J. Solid State Chem. 2015. Vol. 231, N 1. P. 163. doi 10.1016/j.jssc.2015.08.012
42. Briggs Piccoli P.M., Abney K.D., Schoonover J.R., Dorhout P.K. // Inorg. Chem. 2000. Vol. 39, N 14. P. 2970. doi 10.1021/ic990767w
43. Choi K.S., Iordanidis L., Chondroudis K., Kanatzidis M.G. // Inorg. Chem. 1997. Vol. 36, N 18. P. 3804. doi 10.1021/ic970224r
44. Noel H. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1980. Vol. 42, N 12. P. 1715. doi 10.1016/0022-1902(80)80146-1
45. Prakash J., Mesbah A., Lebegue S., Kanatzidis M.G. // J. Solid State Chem. 2015. Vol. 230, N 1. P. 70. doi 10.1016/j.jssc.2015.06.033
46. Ward M.D., Lee M., Choi E.S., Ibers J.A. // J. Solid State Chem. 2015. Vol. 226, N 1. P. 307. doi 10.1016/j.jssc.2015.03.011
47. Choi K.-S., Kanatzidis M.G. // Chem. Mater. 1999. Vol. 11, N 9. P. 2613. doi 10.1021/cm9903201
48. Sutorik A.C., Kanatzidis M.G. // J. Am. Chem. Soc. 1991. Vol. 113, N 12. P. 7754. doi 10.1021/ja00020a043
49. Slovyanskikh V.K., Kuznetsov N.T., Gracheva N.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 1989. Vol. 34, N 6. P. 900.
50. Grønvold F., Haraldsen H., Thurmann-Moe T., Tuftø T. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. Vol. 30, N 8. P. 2117. doi [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(68\)80206-4](https://doi.org/10.1016/0022-1902(68)80206-4)
51. Ben Salem A., Meerschaut A., Rouxel J. // C. R. Hebdomad. Seances Acad. Sci., Ser. 2. 1984. Vol. 299, N 10. P. 617.
52. Bellott B.J., Haire R.G., Ibers J. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2012. Vol. 638, N 11. P. 1777. doi 10.1002/zaac.201200214
53. Choi K.-S., Patschke R., Billinge S.J.L., Waner M.J., Dantus M., Kanatzidis M.G. // J. Am. Chem. Soc. 1998. Vol. 120. P. 10706. doi 10.1021/ja981675t
54. Mizoguchi H., Gray D., Huang F.-Q., Ibers J.A. // Inorg. Chem. 2006. Vol. 45, N 8. P. 3307. doi 10.1021/ic052140l
55. Damien D., Jove J. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1971. Vol. 7, N 7. P. 685. doi 10.1016/0020-1650(71)80055-7
56. Pearson W.B. // Z. Kristallogr. 1985. Vol. 171, N 1-4. P. 23. doi 10.1524/zkri.1985.171.14.23

МОЛИБДАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Np(V) С КАТИОНАМИ Li⁺ И Na⁺ ВО ВНЕШНЕЙ СФЕРЕ

© 2020 г. М. С. Григорьев, И. А. Чарушникова*, А. М. Федосеев

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский просп., д. 31, корп. 4

*e-mail: charushnikovai@ipc.rssi.ru

Получена 20.04.2019, после доработки 25.07.2019, принята к публикации 26.07.2019

Синтезированы и структурно охарактеризованы молибдатные комплексы Np(V) с катионами Li⁺ и Na⁺ состава Li₂[(NpO₂)₂(MoO₄)₂(H₂O)]·8H₂O (I), Na₄[(NpO₂)₂(MoO₄)₃(H₂O)]·5H₂O (II), Na₅[(NpO₂)(MoO₄)₃]·5H₂O (III). В соединениях I–III координационное окружение атомов Np – пентагональные бипирамиды. Структуры I, II (соотношение NpO₂⁺ : MoO₄²⁻ = 1 : 1, 1 : 1.5) имеют слоистое строение. В структуре I диоксокатионы NpO₂⁺ объединяются в пары через катион-катионное взаимодействие. Соединение III (соотношение 1 : 3) имеет цепочечное строение, здесь достигается наименьшая денатность молибдат-ионов.

Ключевые слова: нептуний(V), катионы щелочных металлов, молибдаты, синтез, кристаллическая структура, катион-катионное взаимодействие

DOI: 10.31857/S0033831120040036

Развитие технологии переработки облученного ядерного топлива требует более глубокого понимания химического поведения трансурановых элементов в различных степенях окисления в присутствии довольно широкого круга ионов различных элементов, в частности, молибдат-ионов, которые присутствуют и в концентратах урановых руд, и в продуктах деления. Исследования молибдатных соединений пятивалентного нептуния проводятся уже достаточно давно [1–8]. Следует отметить, что все выделенные и структурно охарактеризованные молибдатные соединения Np(V) были получены гидротермальным синтезом при температурах выше 180°C из подкисленных растворов молибдатов щелочных металлов. Использование подкисленных растворов щелочных металлов обусловлено задачей повышения устойчивости во времени и, в частности, при нагревании растворов после введения в них пятивалентного нептуния. Для расширения условий синтеза молибдатных соединений Np(V) был опробован способ получения стабильных растворов Np(V) в концентрированных растворах молибдатов лития и натрия. В результате были выделены соединения с разным соотношением NpO₂⁺ : MoO₄²⁻ от 1 : 1 до 1 : 3. В настоящей работе рассмотрено строение соединений состава

Li₂[(NpO₂)₂(MoO₄)₂(H₂O)]·8H₂O (соотношение 1 : 1, I), Na₄[(NpO₂)₂(MoO₄)₃(H₂O)]·5H₂O (соотношение 1 : 1.5, II) и Na₅[(NpO₂)(MoO₄)₃]·5H₂O (соотношение 1 : 3, III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного служил раствор 0.2 моль/л нитрата Np(V), не содержащий свободной азотной кислоты, полученный центрифугированием суспензии гидроксида Np(V) в растворе 0.2 моль/л NpO₂NO₃; рабочие растворы готовили из молибдата натрия и молибдата лития марки х.ч. Основными условиями получения растворов Np(V) с концентрацией до ~0.01 моль/л в растворах молибдата лития и молибдата натрия являются использование исходной концентрации молибдата щелочного металла не менее 1 моль/л и интенсивное перемешивание раствора после введения аликвоты раствора NpO₂NO₃, не превышающей 0.05 мл, до полного растворения образующегося осадка. Крупные зеленые кристаллы образуются при выдерживании полученных молибдатных растворов Np(V) при комнатной температуре в течение нескольких недель в случае молибдата натрия и нескольких суток в случае молибдата лития при контролируемом медленном испарении растворов.

Таблица 1. Кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурного эксперимента

| Параметр | I | II | III |
|---|---|---|--|
| Формула | H ₁₈ O ₂₁ Li ₂ Mo ₂ Np ₂ | H ₁₂ O ₂₂ Na ₄ Mo ₃ Np ₂ | H ₁₀ O ₁₉ Na ₅ Mo ₃ Np |
| <i>M</i> | 1033.90 | 1217.88 | 953.85 |
| <i>T</i> , К | 293(2) | 293(2) | 100(2) |
| Сингония | Триклинная | Моноклинная | Моноклинная |
| Пространственная группа | <i>P</i> $\bar{1}$ | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | <i>Cc</i> |
| <i>a</i> , Å | 9.1641(6) | 11.4281(13) | 7.3401(2) |
| <i>b</i> , Å | 10.9224(7) | 13.1602(16) | 19.6907(7) |
| <i>c</i> , Å | 11.4791(7) | 14.5279(17) | 13.4036(4) |
| α , град | 118.352(3) | 90 | 90 |
| β , град | 90.618(3) | 95.660(7) | 105.585(2) |
| γ , град | 98.698(3) | 90 | 90 |
| <i>V</i> , Å ³ ; <i>Z</i> | 995.02(11); 2 | 2174.3(4); 4 | 1866.02(10); 4 |
| $\rho_{\text{выч}}$, г/см ³ | 3.451 | 3.720 | 3.395 |
| $\mu(\text{MoK}_\alpha)$, мм ⁻¹ | 7.901 | 7.815 | 5.546 |
| Число измеренных/независимых отражений | 34983/22624 | 70037/9537 | 26040/8590 |
| Число независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ | 11464 | 7711 | 7539 |
| Число уточняемых параметров | 300 | 283 | 253 |
| $R(F)$; $wR(F^2)$ [$I > 2\sigma(I)$] | 0.0536; 0.0863 | 0.0288; 0.0567 | 0.0392; 0.0688 |
| $R(F)$; $wR(F^2)$ [весь массив] | 0.1246; 0.1007 | 0.0438; 0.0609 | 0.0493; 0.0729 |
| <i>GOOF</i> | 0.784 | 1.046 | 1.030 |
| $\Delta\rho_{\text{max}}$ и $\Delta\rho_{\text{min}}$, e \cdot Å ⁻³ | 3.414; -2.636 | 1.762; -2.182 | 1.867; -2.349 |

При быстром испарении реакционной смеси в случае молибдата лития, как правило, образуются стеклообразные продукты, а в случае молибдата натрия – мелкокристаллические осадки. В растворах молибдата натрия крупные зеленые кристаллы начинают формироваться по достижении концентрации Na₂MoO₄ 2 моль/л. Затем начинают формироваться зеленые кристаллы различного габитуса наряду с кристаллизацией дигидрата молибдата натрия. Кристаллы, образующиеся в ходе описанного процесса кристаллизации реакционной смеси, были отобраны для настоящей работы.

Рентгенодифракционные эксперименты проведены на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Карра Арех II (излучение MoK α). Измерены интенсивности рефлексов в полусфере обратного пространства. Параметры элементарных ячеек уточнены по всему массиву данных. В экспериментальные интенсивности введены поправки на поглощение с помощью программы SADABS [9]. Структуры расшифрованы прямым методом (SHELXS97 [10]) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2014 [11]) по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех

неводородных атомов. Кристалл I состоял из трех доменов с вкладами второго и третьего доменов 0.3338(6) и 0.2658(6) соответственно. Атомы H молекул воды в структуре I найдены с помощью программы [12], позиции атомов уточнены с $U_{\text{H}} = 1.5U_{\text{экв}}(\text{O})$ и ограничением расстояний O–H и углов H–O–H. Атомы H в структурах II и III не локализованы.

Основные кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурного эксперимента приведены в табл. 1. Длины связей и валентные углы в структурах приведены в табл. 2–4, длины связей в координационных полиэдрах (КП) внешних катионов Na приведены в табл. 5. Координаты атомов депонированы в Кембриджский центр кристаллографических данных, депозиты CCDC 1885366, 1885367, 1885707.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Комплекс с соотношением NpO₂⁺ : MoO₄²⁻ = 1 : 1 представлен структурой литиевого соединения Li₂[(NpO₂)₂(MoO₄)₂(H₂O)]·8H₂O (I) (рис. 1, табл. 2).

Два кристаллографически независимых атома Np в структуре имеют координационное окружение в виде пентагональных бипирамид с «ильны-

Таблица 2. Длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре $\text{Li}_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**I**)^a

| Связь | d , Å | Связь | d , Å | Угол | ω , град | Угол | ω , град |
|------------------------------|----------|---|-----------|---|-----------------|---|-----------------|
| $\text{Np}^1=\text{O}^1$ | 1.866(4) | $\text{Np}^2-\text{O}^{21d}$ | 2.439(5) | $\text{O}^1\text{Np}^1\text{O}^2$ | 178.8(2) | $[\text{OMo}^2\text{O}]_{\text{средн}}$ | 109.5(3) |
| $\text{Np}^1=\text{O}^2$ | 1.816(5) | $\text{Np}^2-\text{O}^{24}$ | 2.453(5) | $\text{O}^{11a}\text{Np}^1\text{O}^{12}$ | 73.2(2) | $\text{O}^{2w}\text{Li}^1\text{O}^{3w}$ | 117.6(9) |
| $\text{Np}^1-\text{O}^{11a}$ | 2.414(6) | $(\text{Mo}^1-\text{O})_{\text{средн}}$ | 1.755(5) | $\text{O}^{22}\text{Np}^1\text{O}^{23b}$ | 73.49(19) | $\text{O}^{2w}\text{Li}^1\text{O}^{4w}$ | 103.8(8) |
| $\text{Np}^1-\text{O}^{12}$ | 2.469(5) | $(\text{Mo}^2-\text{O})_{\text{средн}}$ | 1.754(5) | $\text{O}^{11a}\text{Np}^1\text{O}^{23b}$ | 73.8(2) | $\text{O}^{2w}\text{Li}^1\text{O}^{5w}$ | 105.3(9) |
| $\text{Np}^1-\text{O}^{22}$ | 2.456(5) | $\text{Li}^1-\text{O}^{2w}$ | 1.934(18) | $\text{O}^{12}\text{Np}^1\text{O}^{1w}$ | 69.55(19) | $\text{O}^{3w}\text{Li}^1\text{O}^{4w}$ | 104.4(9) |
| $\text{Np}^1-\text{O}^{23b}$ | 2.410(6) | $\text{Li}^1-\text{O}^{3w}$ | 1.955(16) | $\text{O}^{22}\text{Np}^1\text{O}^{1w}$ | 72.0(2) | $\text{O}^{3w}\text{Li}^1\text{O}^{5w}$ | 115.5(9) |
| $\text{Np}^1-\text{O}^{1w}$ | 2.538(6) | $\text{Li}^1-\text{O}^{4w}$ | 2.05(2) | $\text{O}^3\text{Np}^2\text{O}^4$ | 179.2(3) | $\text{O}^{4w}\text{Li}^1\text{O}^{5w}$ | 109.4(9) |
| $\text{Np}^2=\text{O}^3$ | 1.833(5) | $\text{Li}^1-\text{O}^{5w}$ | 1.867(17) | $\text{O}^1\text{Np}^2\text{O}^{14}$ | 71.20(16) | $\text{O}^{2w}\text{Li}^2\text{O}^{6w}$ | 104.5(7) |
| $\text{Np}^2=\text{O}^4$ | 1.844(5) | $\text{Li}^2-\text{O}^{2w}$ | 2.048(18) | $\text{O}^1\text{Np}^2\text{O}^{24}$ | 70.62(17) | $\text{O}^{2w}\text{Li}^2\text{O}^{7w}$ | 112.6(9) |
| Np^2-O^1 | 2.502(5) | $\text{Li}^2-\text{O}^{6w}$ | 1.885(18) | $\text{O}^{13c}\text{Np}^2\text{O}^{14}$ | 72.74(17) | $\text{O}^{2w}\text{Li}^2\text{O}^{8w}$ | 99.9(8) |
| $\text{Np}^2-\text{O}^{13c}$ | 2.444(5) | $\text{Li}^2-\text{O}^{7w}$ | 1.887(16) | $\text{O}^{21d}\text{Np}^2\text{O}^{24}$ | 72.86(18) | $\text{O}^{6w}\text{Li}^2\text{O}^{7w}$ | 114.5(9) |
| $\text{Np}^2-\text{O}^{14}$ | 2.462(5) | $\text{Li}^2-\text{O}^{8w}$ | 1.909(15) | $\text{O}^{21d}\text{Np}^2\text{O}^{13c}$ | 72.63(17) | $\text{O}^{6w}\text{Li}^2\text{O}^{8w}$ | 115.7(10) |
| | | | | $[\text{OMo}^1\text{O}]_{\text{средн}}$ | 109.5(3) | $\text{O}^{7w}\text{Li}^2\text{O}^{8w}$ | 108.6(7) |

^a Операции симметрии: a – $(1-x, 1-y, 2-z)$; b – $(1-x, 1-y, 1-z)$; c – $(-x, 1-y, 2-z)$; d – $(-x, 1-y, 1-z)$.

Таблица 3. Длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре $\text{Na}_4[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**II**)^a

| Связь | d , Å | Связь | d , Å | Угол | ω , град | Угол | ω , град |
|------------------------------|----------|---|----------|---|-----------------|---|-----------------|
| $\text{Np}^1=\text{O}^1$ | 1.828(3) | $\text{Np}^2-\text{O}^{12}$ | 2.422(3) | $\text{O}^1\text{Np}^1\text{O}^2$ | 177.21(16) | $\text{O}^{13c}\text{Np}^2\text{O}^{23c}$ | 70.70(10) |
| $\text{Np}^1=\text{O}^2$ | 1.840(3) | $\text{Np}^2-\text{O}^{13c}$ | 2.414(3) | $\text{O}^{11}\text{Np}^1\text{O}^{21}$ | 72.13(10) | $\text{O}^{12}\text{Np}^2\text{O}^{31}$ | 69.32(9) |
| $\text{Np}^1-\text{O}^{11}$ | 2.416(3) | $\text{Np}^2-\text{O}^{23c}$ | 2.452(3) | $\text{O}^{22a}\text{Np}^1\text{O}^{32b}$ | 75.29(11) | $\text{O}^{13c}\text{Np}^2\text{O}^{31}$ | 69.35(10) |
| $\text{Np}^1-\text{O}^{21}$ | 2.453(3) | $\text{Np}^2-\text{O}^{31}$ | 2.491(3) | $\text{O}^{21}\text{Np}^1\text{O}^{32b}$ | 73.72(11) | $\text{O}^{33d}\text{Np}^2\text{O}^{23c}$ | 76.62(10) |
| $\text{Np}^1-\text{O}^{22a}$ | 2.439(3) | $\text{Np}^2-\text{O}^{33d}$ | 2.463(3) | $\text{O}^{11}\text{Np}^1\text{O}^{1w}$ | 71.37(11) | $[\text{OMo}^1\text{O}]_{\text{средн}}$ | 109.46(15) |
| $\text{Np}^1-\text{O}^{32b}$ | 2.415(3) | $(\text{Mo}^1-\text{O})_{\text{средн}}$ | 1.758(3) | $\text{O}^{22a}\text{Np}^1\text{O}^{1w}$ | 68.22(11) | $[\text{OMo}^2\text{O}]_{\text{средн}}$ | 109.44(15) |
| $\text{Np}^1-\text{O}^{1w}$ | 2.623(4) | $(\text{Mo}^2-\text{O})_{\text{средн}}$ | 1.763(3) | $\text{O}^3\text{Np}^2\text{O}^4$ | 178.05(13) | $[\text{OMo}^3\text{O}]_{\text{средн}}$ | 109.46(17) |
| $\text{Np}^2=\text{O}^3$ | 1.838(3) | $(\text{Mo}^3-\text{O})_{\text{средн}}$ | 1.764(3) | $\text{O}^{12}\text{Np}^2\text{O}^{33d}$ | 74.62(10) | | |
| $\text{Np}^2=\text{O}^4$ | 1.852(3) | | | | | | |

^a Операции симметрии: a – $(-x, y + 1/2, -z + 1/2)$; b – $(-x, y - 1/2, -z + 1/2)$; c – $(1-x, y + 1/2, -z + 1/2)$; d – $(1-x, y - 1/2, -z + 1/2)$.

ми» атомами кислорода в апикальных позициях. Экваториальную плоскость бипирамиды атома Np^1 формируют атомы кислорода молекулы воды O^{1w} и четырех анионов MoO_4^{2-} , максимальное отклонение атомов кислорода от среднеквадратичной плоскости у атома кислорода воды [0.272(6) Å]. Экваториальный пояс бипирамиды атома Np^2 плоский, и вместо молекулы воды в него включен атом O^1 группы Np^1O_2 . В структуре имеет место специфическое катион-катионное (КК) взаимодействие, связывающее катионы NpO_2^+ в пары лиганд-координирующий центр через один «ильный» атом кислорода. Межатомное расстояние $\text{Np} \cdots \text{Np}$ в паре равно 4.0944(5) Å, а угол $\text{Np}^1\text{O}^1\text{Np}^2$ составляет 138.7(3)°. Экваториальные плоскости бипирамид Np^1 и Np^2 составляют двугранный угол 48.2(2)°.

Два кристаллографически независимых аниона MoO_4^{2-} связывают катионные димеры в анионные слои, выступая как тетраэдратно-мостиковые ли-

ганды. Между слоями располагаются гидратированные катионы Li^+ и молекулы кристаллизационной воды.

Два кристаллографически независимых катиона Li^+ имеют тетраэдрическое окружение из молекул воды, при этом они сдвигаются через общую молекулу воды O^{2w} в димерные комплексы (рис. 1). Межатомное расстояние $\text{Li} \cdots \text{Li}$ в димере равно 3.31(3) Å, а угол $\text{Li}^1\text{O}^{2w}\text{Li}^2$ составляет 112.2(8)°.

В структуре найдено девять независимых молекул воды. Одна молекула (атом O^{1w}) включена в КП атома Np^1 , семь молекул входят в гидратную оболочку катионов Li^+ , и одна молекула воды (атом O^{9w}) является кристаллизационной. Трехмерная сеть водородных связей стабилизирует кристаллическую упаковку **I**. В водородных связях в качестве акцепторов протонов участвуют «ильные» атомы кислорода катионов NpO_2^+ , атомы кислорода молибдат-ионов и молекул воды (табл. 6).

Комплекс с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 1.5$ представлен структурой натриевого соединения $\text{Na}_4[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (II) (рис. 2, табл. 3).

Два кристаллографически независимых атома Np в структуре имеют координационное окружение в виде пентагональных бипирамид. Экваториальную плоскость КП атома Np^1 формируют атомы кислорода четырех анионов MoO_4^{2-} и одной молекулы воды, атома Np^2 – атомы кислорода пяти анионов MoO_4^{2-} . Три кристаллографически независимых аниона MoO_4^{2-} связывают диоксокатионы NpO_2^+ в анионные слои, выступая как тридентатно-мостиковые лиганды.

В структуре II найдены пять независимых катионов Na^+ , которые располагаются в межслоевом пространстве. Два из них (атомы Na^1 и Na^2) локализуются в центрах инверсии, следовательно, на одну формульную единицу приходится четыре катиона Na^+ . КП катионов Na^+ (табл. 5) можно описать как искаженный октаэдр (атомы Na^1 и Na^2), 5-вершинник (атомы Na^3 и Na^4) и нерегулярный 6-вершинник (атом Na^5). Был проведена оценка кислородного окружения катионов Na^+ в структуре II на основе метода полиэдров Вороного–Дирихле с использованием программы Toros Pro

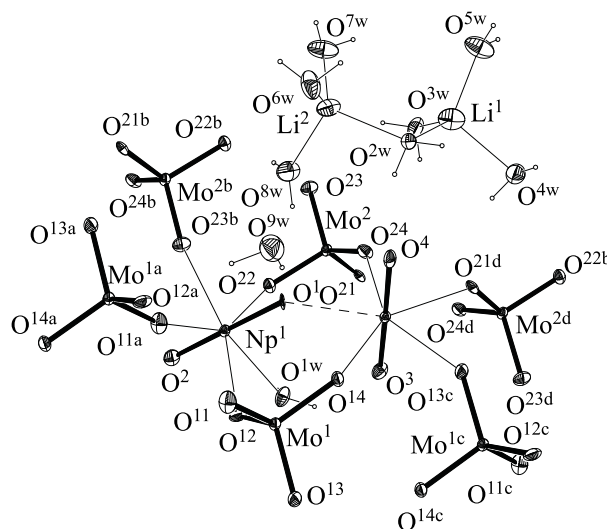


Рис. 1. Фрагмент структуры $\text{Li}_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (I), пунктирной линией показана КК связь. Эллипсоиды температурных смещений показаны с 50% вероятностью. Операции симметрии: а – $(1-x, 1-y, 2-z)$; б – $(1-x, 1-y, 1-z)$.

[13]. Анализ показал, что для всех 6-вершинников вклад сильных взаимодействий между центральным атомом натрия и атомами кислорода из окружения приближается к 100%. В окружении атома Na^3 вклад атомов кислорода, образующих 5-вершинник, составляет ~82%, и на расстоянии 3.140–3.481 Å есть три контакта, которые отвечают

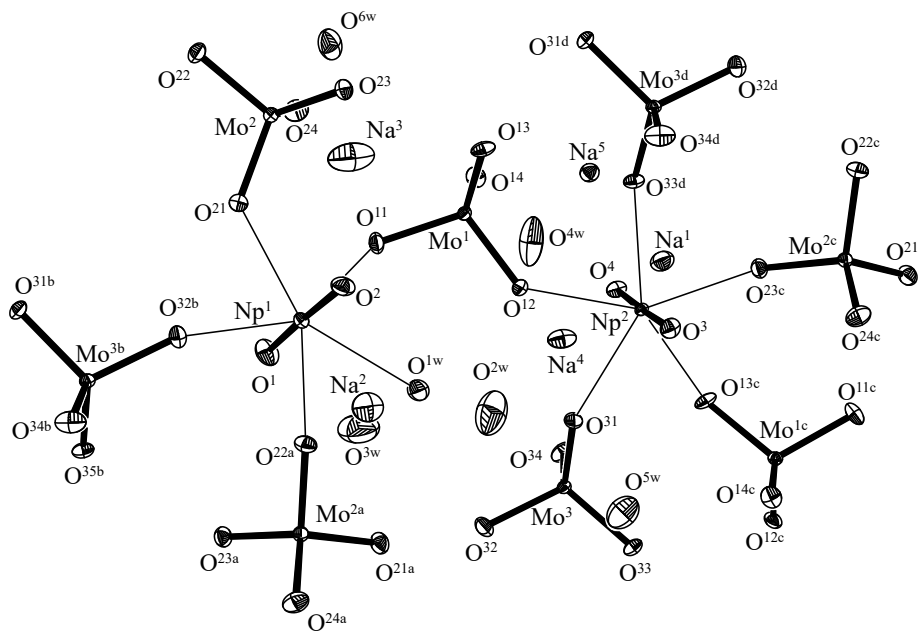


Рис. 2. Фрагмент структуры $\text{Na}_4[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (II). Эллипсоиды температурных смещений показаны с 30% вероятностью. Операции симметрии: а – $(-x, 1/2+y, 1/2-z)$; б – $(-x, -1/2+y, 1/2-z)$; в – $(1-x, 1/2+y, 1/2-z)$; д – $(1-x, -1/2+y, 1/2-z)$.

Таблица 4. Длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре $\text{Na}_5[(\text{NpO}_2)(\text{MoO}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (III)^a

| Связь | d , Å | Связь | d , Å | Угол | ω , град | Угол | ω , град |
|------------------------------|----------|---|----------|---|-----------------|---|-----------------|
| $\text{Np}^1\text{—O}^1$ | 1.868(6) | $\text{Np}^1\text{—O}^{22a}$ | 2.422(6) | $\text{O}^1\text{Np}^1\text{O}^2$ | 176.7(3) | $\text{O}^{21}\text{Np}^1\text{O}^{31}$ | 74.5(2) |
| $\text{Np}^1\text{—O}^2$ | 1.849(6) | $\text{Np}^1\text{—O}^{31}$ | 2.405(5) | $\text{O}^{11}\text{Np}^1\text{O}^{21}$ | 69.8(2) | $[\text{OMo}^1\text{O}]_{\text{средн}}$ | 109.5(3) |
| $\text{Np}^1\text{—O}^{11}$ | 2.470(6) | $(\text{Mo}^1\text{—O})_{\text{средн}}$ | 1.766(6) | $\text{O}^{11}\text{Np}^1\text{O}^{22a}$ | 71.52(16) | $[\text{OMo}^2\text{O}]_{\text{средн}}$ | 109.4(3) |
| $\text{Np}^1\text{—O}^{12a}$ | 2.439(6) | $(\text{Mo}^2\text{—O})_{\text{средн}}$ | 1.767(6) | $\text{O}^{12a}\text{Np}^1\text{O}^{31}$ | 74.3(2) | $[\text{OMo}^3\text{O}]_{\text{средн}}$ | 109.4(3) |
| $\text{Np}^1\text{—O}^{21}$ | 2.455(6) | $(\text{Mo}^3\text{—O})_{\text{средн}}$ | 1.766(6) | $\text{O}^{12a}\text{Np}^1\text{O}^{22a}$ | 70.2(2) | | |

^a Операция симметрии: $a - (x, -y - 1, z + 3/2)$.

Таблица 5. Длины связей (d) в КП катионов Na^+

| II | | | | III | | | |
|-----------------------------|------------|-----------------------------|----------|-----------------------------|----------|-----------------------------|----------|
| Связь | d , Å | Связь | d , Å | Связь | d , Å | Связь | d , Å |
| $\text{Na}^1\text{—O}^{4w}$ | 2.306(4)·2 | $\text{Na}^4\text{—O}^4$ | 2.314(3) | $\text{Na}^1\text{—O}^{13}$ | 2.326(6) | $\text{Na}^3\text{—O}^{33}$ | 2.366(7) |
| $\text{Na}^1\text{—O}^{34}$ | 2.408(3)·2 | $\text{Na}^4\text{—O}^3$ | 2.353(3) | $\text{Na}^1\text{—O}^{5w}$ | 2.352(7) | $\text{Na}^3\text{—O}^{1w}$ | 2.376(7) |
| $\text{Na}^1\text{—O}^3$ | 2.566(3)·2 | $\text{Na}^4\text{—O}^{34}$ | 2.422(4) | $\text{Na}^1\text{—O}^{23}$ | 2.370(7) | $\text{Na}^3\text{—O}^{14}$ | 2.402(6) |
| $\text{Na}^2\text{—O}^{2w}$ | 2.366(5)·2 | $\text{Na}^4\text{—O}^{5w}$ | 2.467(6) | $\text{Na}^1\text{—O}^{12}$ | 2.393(7) | $\text{Na}^3\text{—O}^{2w}$ | 2.425(7) |
| $\text{Na}^2\text{—O}^{22}$ | 2.422(3)·2 | $\text{Na}^4\text{—O}^{14}$ | 2.503(4) | $\text{Na}^1\text{—O}^{3w}$ | 2.399(7) | $\text{Na}^4\text{—O}^{24}$ | 2.316(7) |
| $\text{Na}^2\text{—O}^2$ | 2.595(3)·2 | $\text{Na}^5\text{—O}^{6w}$ | 2.321(4) | $\text{Na}^1\text{—O}^2$ | 2.500(8) | $\text{Na}^4\text{—O}^{32}$ | 2.350(7) |
| $\text{Na}^3\text{—O}^{6w}$ | 2.389(5) | $\text{Na}^5\text{—O}^{5w}$ | 2.426(5) | $\text{Na}^2\text{—O}^{23}$ | 2.292(6) | $\text{Na}^4\text{—O}^{14}$ | 2.381(7) |
| $\text{Na}^3\text{—O}^{24}$ | 2.393(4) | $\text{Na}^5\text{—O}^4$ | 2.408(3) | $\text{Na}^2\text{—O}^{4w}$ | 2.345(7) | $\text{Na}^4\text{—O}^{1w}$ | 2.400(7) |
| $\text{Na}^3\text{—O}^2$ | 2.473(4) | $\text{Na}^5\text{—O}^{14}$ | 2.426(4) | $\text{Na}^2\text{—O}^{32}$ | 2.398(7) | $\text{Na}^4\text{—O}^{2w}$ | 2.437(7) |
| $\text{Na}^3\text{—O}^{23}$ | 2.517(4) | $\text{Na}^5\text{—O}^{14}$ | 2.457(3) | $\text{Na}^2\text{—O}^{21}$ | 2.413(7) | $\text{Na}^5\text{—O}^1$ | 2.331(7) |
| $\text{Na}^3\text{—O}^{3w}$ | 2.684(8) | $\text{Na}^5\text{—O}^{33}$ | 2.513(3) | $\text{Na}^2\text{—O}^1$ | 2.430(7) | $\text{Na}^5\text{—O}^{5w}$ | 2.359(7) |
| | | | | $\text{Na}^2\text{—O}^{13}$ | 2.488(6) | $\text{Na}^5\text{—O}^2$ | 2.367(7) |
| | | | | $\text{Na}^3\text{—O}^{24}$ | 2.346(7) | $\text{Na}^5\text{—O}^{4w}$ | 2.370(7) |
| | | | | $\text{Na}^3\text{—O}^{3w}$ | 2.367(7) | $\text{Na}^5\text{—O}^{13}$ | 2.463(7) |

слабому невалентному взаимодействию. В итоге вклад сильных и слабых взаимодействий составляет ~96%. Для атома Na^4 вклад атомов кислорода 5-вершинника составляет ~87%. С учетом двух слабых невалентных взаимодействий (контакты 3.060 и 3.353 Å) вклад увеличивается до ~99%.

В структуре II найдено шесть кристаллографически независимых молекул воды. Молекула воды O^{1w} входит в координационное окружение атома Np^1 , остальные молекулы воды включены в кислородное окружение катионов Na^+ .

Соединение с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 3$ представлено структурой $\text{Na}_5[(\text{NpO}_2)(\text{MoO}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (III) (рис. 3, табл. 4).

Атом Np^1 имеет кислородное окружение в виде пентагональной бипирамиды, экваториальную плоскость которой формируют атомы кислорода пяти анионов MoO_4^{2-} .

В структуре III найдено три кристаллографически независимых аниона MoO_4^{2-} . Анионы с атомами Mo^1 и Mo^2 имеют бидентатно-мостиковую функцию, анион с атомом Mo^3 является моноден-

татным. Диоксокатионы NpO_2^+ в структуре связываются молибдат-ионами в анионные цепочки, вытянутые вдоль направления [001] в кристалле.

В структуре III найдены пять кристаллографически независимых катионов Na^+ , которые располагаются между анионными цепочками. Все они локализируются в общих позициях и имеют кислородное окружение в виде искаженного октаэдра (атом Na^3), нерегулярных 6-вершинников (атомы Na^1 , Na^2) и 5-вершинников (атомы Na^4 , Na^5). Анализ кислородного окружения с помощью программы Topos Pro показал, что для 6-вершинников вклад атомов кислорода составляет не менее 98%. Для 5-вершинников вклад составляет ~88%, но на расстоянии 3.054 Å (атом Na^4) и 3.078 Å (атом Na^5) имеются контакты, которые дополняют взаимодействие до ~95%.

В структуре III найдено пять кристаллографически независимых молекул воды, которые входят в кислородное окружения катионов Na^+ .

Рассмотрим, как меняется структура соединений I–III с увеличением числа анионов MoO_4^{2-} , проходящихся на один диоксокатион.

Таблица 6. Водородные связи с молекулами воды в структуре I

| $D-H\cdots A$ | $D-H$, Å | $H\cdots A$, Å | $D\cdots A$, Å | $D-H\cdots A$, град | Операция симметрии для A |
|--|-----------|-----------------|-----------------|----------------------|----------------------------|
| $Li_2[(NpO_2)_2(MoO_4)_2(H_2O)] \cdot 8H_2O$ (I) | | | | | |
| $O^{1w}-H^1\cdots O^3$ | 0.85(2) | 2.21(7) | 2.790(7) | 126(7) | |
| $O^{1w}-H^2\cdots O^{4w}$ | 0.847(19) | 2.19(5) | 2.8703(9) | 137(6) | $-x, 1-y, 1-z$ |
| $O^{2w}-H^3\cdots O^4$ | 0.851(19) | 2.01(5) | 2.781(8) | 151(9) | |
| $O^{2w}-H^4\cdots O^4$ | 0.816(19) | 2.06(5) | 2.803(7) | 152(9) | $-x, -y, 1-z$ |
| $O^{3w}-H^5\cdots O^2$ | 0.844(19) | 2.14(6) | 2.867(9) | 145(9) | $1-x, 1-y, 1-z$ |
| $O^{3w}-H^6\cdots O^3$ | 0.836(19) | 2.18(7) | 2.847(9) | 137(9) | $-x, 1-y, 1-z$ |
| $O^{4w}-H^7\cdots O^{21}$ | 0.85(2) | 2.31(8) | 2.964(8) | 133(9) | $-x, 1-y, 1-z$ |
| $O^{4w}-H^8\cdots O^{9w}$ | 0.855(19) | 1.95(3) | 2.768(9) | 158(7) | $-x, -y, 1-z$ |
| $O^{5w}-H^9\cdots O^{3w}$ | 0.85(2) | 2.27(6) | 3.030(10) | 149(12) | $-x, -y, -z$ |
| $O^{5w}-H^{10}\cdots O^{14}$ | 0.844(19) | 2.24(6) | 3.004(8) | 151(11) | $-x, -y, 1-z$ |
| $O^{6w}-H^{11}\cdots O^{13}$ | 0.847(19) | 2.09(3) | 2.919(8) | 166(10) | $x, y-1, z-1$ |
| $O^{6w}-H^{12}\cdots O^{9w}$ | 0.85(2) | 2.39(6) | 3.158(12) | 150(11) | $1-x, -y, 1-z$ |
| $O^{7w}-H^{13}\cdots O^{1w}$ | 0.852(19) | 2.57(9) | 3.205(9) | 132(10) | $x, y-1, z-1$ |
| $O^{7w}-H^{14}\cdots O^{12}$ | 0.853(19) | 2.16(6) | 2.877(8) | 142(8) | $x, y-1, z-1$ |
| $O^{8w}-H^{15}\cdots O^1$ | 0.842(19) | 2.33(3) | 3.156(8) | 169(8) | |
| $O^{8w}-H^{16}\cdots O^{22}$ | 0.836(19) | 2.00(3) | 2.817(8) | 165(11) | |
| $O^{9w}-H^{17}\cdots O^{12}$ | 0.85(2) | 2.24(3) | 3.086(10) | 171(10) | $1-x, 1-y, 1-z$ |
| $O^{9w}-H^{18}\cdots O^4$ | 0.84(2) | 2.57(7) | 3.190(11) | 132(8) | $1-x, 1-y, 2-z$ |

В соединении I с соотношением $NpO_2^+ : MoO_4^{2-} = 1 : 1$ на два кристаллографически независимых диоксокатиона приходится два независимых аниона. Основу этой структуры составляют анионные слои (рис. 4). В соединении I каждый молибдат-

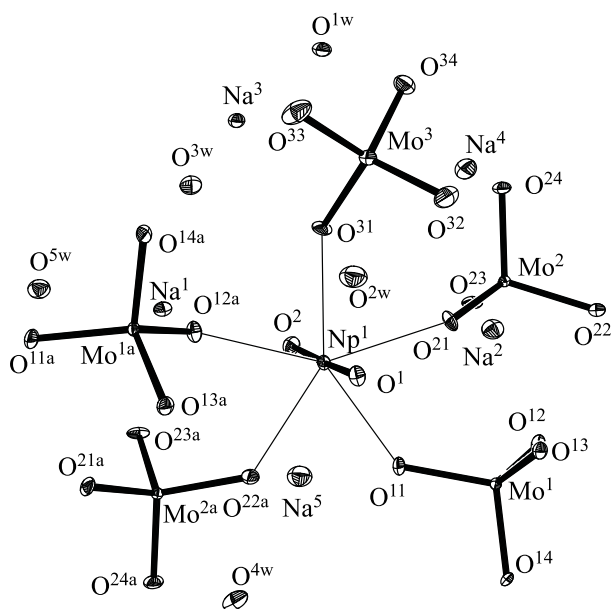


Рис. 3. Фрагмент структуры $Na_5[(NpO_2)(MoO_4)_3] \cdot 5H_2O$ (III). Эллипсоиды температурных смещений показаны с 50% вероятностью. Операция симметрии: $a - (x+1/2, y+3/2, z-1)$.

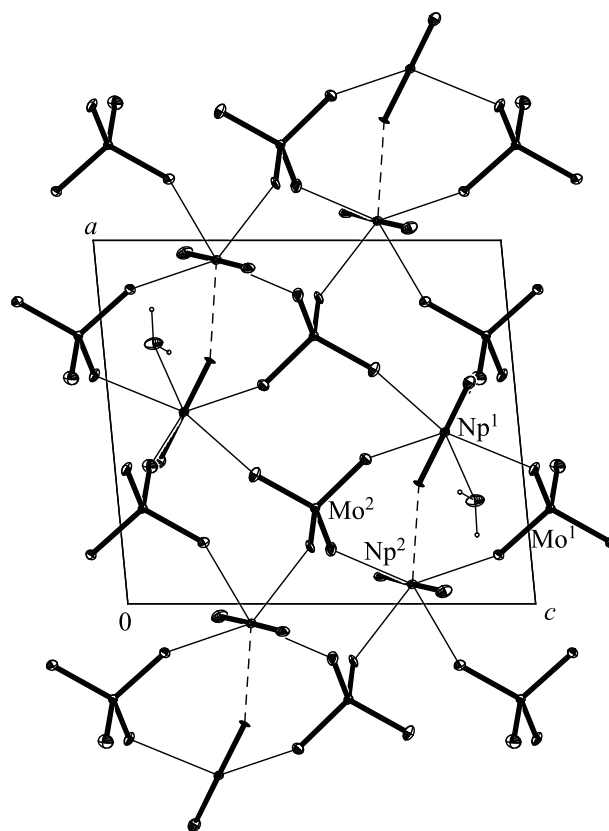


Рис. 4. Анионный слой в структуре $Li_2[(NpO_2)_2 \cdot (MoO_4)_2(H_2O)] \cdot 8H_2O$ (I), проекция в направлении [010]. Пунктирными линиями показаны КК связи.

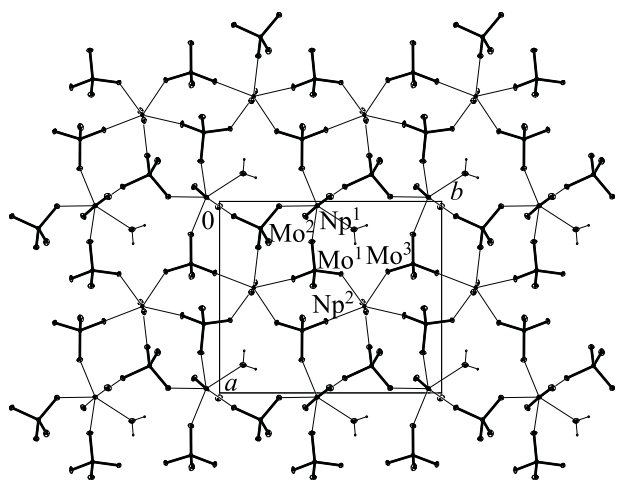


Рис. 5. Анионный слой в структуре $\text{Na}_4[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (II), проекция в направлении [001].

ион имеет максимальную дентатность, равную четырем, и четырьмя кислородными вершинами тетраэдра координирован к четырем различным атомам нептуния. В координационную сферу атома Np^1 включается молекула воды, в координационную сферу атома Np^2 – атом кислорода соседнего диоксокатиона, дополняя координационное число атомов Np до 7.

Из исследованных ранее молибдатов Np(V) с щелочными катионами во внешней сфере известно строение натриевого соединения состава $\text{Na}_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [5] с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 1$. Основу этой структуры составляет анионный каркас. В каналах нептуноил-молибдатного анионного каркаса располагаются цепочки из катионов Na, КП которых в виде 6-вершинников сформированы атомами кислорода NpO_2^+ , MoO_4^{2-} и молекул воды.

В структуре $\text{Na}_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ два независимых атома Np имеют КП в виде пентагональных бипирамид. Экваториальную плоскость КП атома Np^1 формируют атомы кислорода трех анионов, молекулы воды и соседнего катиона NpO_2^+ , экваториальную плоскость КП атома Np^2 – атомы кислорода пяти анионов MoO_4^{2-} . Иными словами, состав КП атомов Np в натриевом соединении отличается от состава КП в соединении I, при этом в структуре $\text{Na}_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ также наблюдается КК взаимодействие, объединяющее диоксокатионы в пары. Но, если в литиевом молибдате I КП атомов Np объединяются через

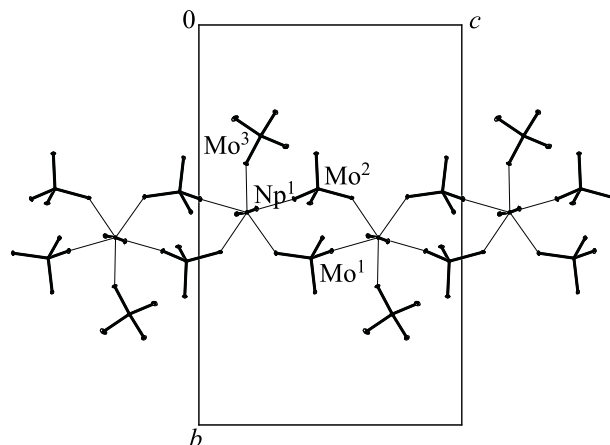


Рис. 6. Анионная цепочка в структуре $\text{Na}_5[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (III), проекция в направлении [100].

общую вершину – «ильный» атом кислорода, то в натриевой структуре два КП объединяются через общее ребро – «ильный» атом кислорода и мостиковый атом кислорода молибдат-иона. Расстояние $\text{Np} \cdots \text{Np}$ здесь меньше, чем в I, и равно $3.727(1) \text{ \AA}$, а двугранный угол между экваториальными плоскостями бипирамид равен 94.2° .

В натриевой структуре $\text{Na}_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, как и в I, два независимых молибдат-иона, но способ связывания с катионами NpO_2^+ отличается от I. Тетрадентатно-мостиковый анион $\text{Mo}^1\text{O}_4^{2-}$ через кислородные вершины связан с четырьмя разными атомами Np. У тридентатного аниона $\text{Mo}^2\text{O}_4^{2-}$ одна кислородная вершина является общей для двух атомов Np, связанных КК взаимодействием, две другие кислородные вершины связывают по одному атому Np, и одна вершина остается свободной. Таким образом, при различной дентатности молибдат-ионов они имеют одинаковую координационную емкость.

Одной из причин различия в строении соединений с катионами Li^+ и Na^+ с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 1$ является, прежде всего, природа внешнесферного катиона. Для катионов Li^+ характерно формирование гидратных оболочек, которые взаимодействуют со структурообразующими элементами через водородное связывание, тогда как катионы Na^+ включают в свое координационное окружение атомы кислорода диоксокатионов и молибдат-ионов. Второй причиной является возможность образования разных КК связей. В соедине-

нии I образование пары с одной общей вершиной приводит к такому расположению структурообразующих элементов, что молибдат-ионы способны связывать по четыре атома Np, проявляя максимальную в данном случае дентатность и формируя при этом анионные слои. В натриевом соединении сдвоенные по общему ребру КП атомов Np способствуют образованию анионного каркаса.

В соединении II (соотношение $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 1.5$) дентатность молибдат-ионов понижается до трех, три независимых молибдат-иона образуют девять связей, и в координационную сферу атома Np^1 включена молекула воды. Каждый молибдат-ион связан с тремя атомами Np, но при этом атом Np^1 связан с четырьмя молибдат-ионами, а атом Np^2 – с пятью. Основу строения соединения II также составляют анионные слои. В слое (рис. 5) атом Np^1 с молекулой воды в координационном окружении входит в состав двух металлоциклов, содержащих два атома Np и два атома Mo, и двух металлоциклов, содержащих три атома Np и три атома Mo. Атом Np^2 входит в состав четырех металлоциклов с двумя атомами Np и Mo и одного цикла с шестью атомами металлов.

В соединении III на один независимый диоксокаатион приходится три аниона, два бидентатно-мостиковых и один монодентатный, и основу структуры здесь составляют анионные цепочки, составленные из металлоциклов с двумя атомами Np и Mo (рис. 6).

Таким образом, исследовано строение ряда молибдатов Np(V) с маленькими катионами щелочных металлов во внешней сфере с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 1, 1 : 1.5$ и $1 : 3$. В структуре с катионами Li⁺ I с соотношением 1 : 1 найдено КК взаимодействие, объединяющее диоксокаатионы в пары. Во всех соединениях КП атомов нептуния – пентагональные бипирамиды. В соединениях с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 1$ и $1 : 1.5$ в экваториальный пояс бипирамид включены молекулы воды (I, II) или атом кислорода соседнего катиона NpO_2^+ (I). Соединение III (соотношение 1 : 3) имеет цепочечное строение, здесь достигается наименьшая дентатность молибдат-ионов.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичном финансировании Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (тема № АААА-А18-118040590105-4) и Программой 35 Президиума РАН «Научные основы создания новых функциональных материалов».

Рентгенодифракционные эксперименты выполнены в ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федосеев А.М., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1986. Т. 28, № 2. С. 169.
2. Федосеев А.М., Буданцева Н.А. // Радиохимия. 1990. Т. 32, № 5. С. 19.
3. Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Федосеев А.М., Буданцева Н.А., Батулин Н.А., Регель Л.Л. // Радиохимия. 1991. Т. 33, № 4. С. 19.
4. Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Федосеев А.М., Буданцева Н.А., Яновский А.И., Стручков Ю.Т. // Радиохимия. 1991. Т. 33, № 5. С. 7.
5. Григорьев М.С., Батулин Н.А., Федосеев А.М., Буданцева Н.А. // Координац. химия. 1994. Т. 20, № 7. С. 552.
6. Григорьев М.С., Батулин Н.А., Плотникова Т.Э., Федосеев А.М., Буданцева Н.А. // Радиохимия. 1995. Т. 37, № 1. С. 19.
7. Григорьев М.С., Федосеев А.М., Буданцева Н.А., Антипин М.Ю. // Радиохимия. 2005. Т. 47, № 6. С. 500.
8. Буданцева Н.А., Григорьев М.С., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 3. С. 193.
9. Sheldrick G. M. SADABS. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2008.
10. Sheldrick G. M. // Acta Crystallogr., Sect. A. 2008. Vol. 64, N 1. P. 112.
11. Sheldrick, G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. Vol. 71, N 1. P. 3.
12. Nardelli M. // J. Appl. Crystallogr. 1999. Vol. 21, N 3. P. 563.
13. Blatov V. A., Shevchenko A. P., Proserpio D. M. // Cryst. Growth Des. 2014. Vol. 14, N 7. P. 3576.

ФОТОЛИЗ ИОНОВ НЕПТУНИЯ В РАСТВОРАХ НСООН

© 2020 г. А. В. Гоголев*, В. П. Шилов, В. П. Перминов, А. М. Федосеев

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4.

*e-mail: gogolev@ipc.rssi.ru

Получена 13.05.2019, после доработки 16.10.2019, принята к публикации 16.10.2019

Спектрофотометрическим методом изучены валентные превращения ионов нептуния в муравьинокислых водных растворах под действием излучения ртутной лампы. Показано, что ионы Np(VI) за ~ 10 мин восстанавливаются до Np(IV) , содержащего небольшое количество Np(V) . Ионы Np(V) в растворах и взвесьях также эффективно восстанавливаются до Np(IV) . При фотолизе растворов Np(IV) появляется Np(III) . В 99.7%-ной НСООН превращение $\text{Np(IV)} \rightarrow \text{Np(III)}$ происходит почти полностью. Ионы Np(III) неустойчивы и переходят в Np(IV) при хранении. Гидролиз и полимеризация Np(IV) препятствуют восстановлению Np(IV) в 1 моль/л НСООН.

Ключевые слова: нептуний(VI, V, IV, III), муравьиная кислота, фотолиз

DOI: 10.31857/S0033831120040048

Окислительно-восстановительные (редокс) реакции имеют важное значение в химии трансурановых элементов. Они являются основой процессов выделения и очистки целевых продуктов в технологических и лабораторных процессах. Одним из способов инициирования редокс-процессов является фотолиз. Фотохимические превращения ионов $5f$ -элементов, в том числе нептуния, в водных растворах обсуждались в обзоре [1]. Применительно к топливному циклу фотохимические превращения ионов нептуния обсуждаются в работе [2]. Имеющий устойчивые степени окисления состояния от $3+$ до $6+$ нептуний является удобным и информативным объектом для изучения фотохимических превращений комплексных соединений $5f$ -элементов в различных средах. Высокая устойчивость оксокатионов Np(V) в воде и водно-органических средах и, напротив, резкое снижение его устойчивости при небольшом содержании H_2O в органических растворителях затрудняют прогнозирование фотохимических превращений и стабилизации различных валентных состояний в таких средах.

До настоящего времени различные авторы изучали фотохимические превращения ионов нептуния преимущественно в растворах сильных

кислот [1, 2]. Известны также работы по фотолизу карбонатных растворов нептуния [3]. Еще одной перспективной средой для проведения фотохимических процессов являются водные растворы муравьиной кислоты, так как продукт окисления НСООН – углекислый газ – удаляется из реакционного объема. В настоящей работе изучены фотохимические превращения ионов нептуния в смесях НСООН– H_2O под действием света ртутных ламп ДРК-120.

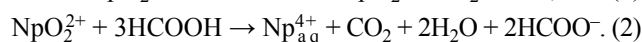
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали HClO_4 и LiHCOO квалификации х.ч. и 99.7%-ную НСООН (НСООН_{конц}) квалификации ч.д.а. ^{237}Np очищали анионообменным методом и осаждением оксалата. Водные растворы перхлоратов шести- и пятивалентного ^{237}Np готовили по использованным ранее методикам [4, 5]. Для УФ облучения растворов применяли установку ВИО-1 с двумя лампами ДРК-120. Облучение и регистрацию спектров растворов проводили в кварцевых спектрофотометрических кюветах с тефлоновыми пробками с длиной оптического пути 1 см. Контроль присутствия валентных форм нептуния в облучаемых растворах осуществляли на спектрофотометре Shimadzu-UV 3100. Перед

регистрацией спектров в нептунийсодержащие муравьинокислые растворы добавляли HClO_4 до концентрации ~ 1 моль/л для устранения наложения полос поглощения Np(V) ($\lambda_{\text{max}} \sim 980$ нм) и гидролизованного Np(IV) ($\lambda_{\text{max}} \sim 974\text{--}976$ нм). Для расчета концентрации Np(V) в запасном растворе использовали коэффициент погашения в максимуме около 980 нм, равный 395 л/(моль·см) [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что муравьиная кислота и формиат-ионы проявляют восстановительные свойства в реакциях со многими ионами металлов. Однако ионы Np(VI) в кислых водных растворах, содержащих муравьиную кислоту, относительно устойчивы, и для проведения реакций (1) и (2) в 0.1–4.0 моль/л HClO_4 , содержащей 0.001–1.0 моль/л НСООН , применяют катализаторы [7]

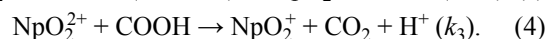
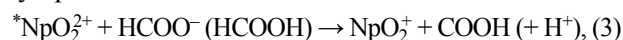


Поэтому первоначально была проверена устойчивость Np(VI) в 99.7%-ной НСООН при температуре 22–29°C и рассеянном комнатном освещении. В растворе, содержащем 1.5 ммоль/л Np(VI) , за время хранения 170 мин оптическая плотность в полосе поглощения Np(V) (D_{980}) возросла от 0.03 до 0.04. В 10 моль/л НСООН D_{980} возросла от 0.025 до 0.028 за 94 мин. В 1 моль/л НСООН растворе, содержащем первоначально Np(VI) ($D_{1223} = 0.04$) и Np(V) ($D_{980} = 0.034$) за время хранения 122 ч в темноте при температуре 5°C D_{980} увеличилась до 0.045. Рост D_{980} свидетельствует о протекании в растворах НСООН реакции (1) даже в темновых условиях, однако этот процесс достаточно медленный. Так как в неводных и смешанных растворителях усиливается тенденция ионов NpO_2^+ к диспропорционированию, была проверена устойчивость Np(V) в 99.7% НСООН и в 10 моль/л НСООН . Обнаружено, что диспропорционирование Np(V) происходит чрезвычайно медленно даже в присутствии 0.9 моль/л HClO_4 . Предварительные опыты показали, что за время проведения фотохимических экспериментов темновые реакции с участием ионов NpO_2^{2+} и NpO_2^+ не вносят заметный вклад в наблюдаемые процессы.

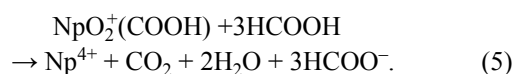
Ионы Np(VI) в $\text{НСООН}_{\text{конц}}$, по-видимому, сольватированы молекулами муравьиной кислоты или образуют формиатные комплексы. Об этом

свидетельствует положение максимума полосы поглощения при $\lambda_{\text{max}} \sim 1237$ нм. При уменьшении концентрации НСООН до 10 моль/л (и соответствующем увеличении концентрации H_2O) λ_{max} смещается до 1225 нм, т.е. приближается к положению, характерному для аква-иона NpO_2^{2+} . В 1 моль/л НСООН $\lambda_{\text{max}} \sim 1223$ нм, т.е. соответствует положению аква-иона Np(VI) [6].

Наличие интенсивной полосы поглощения в УФ части спектра способствует эффективной фотоактивации ионов Np(VI) под действием УФ излучения ртутной лампы. Относительно устойчивый при комнатном освещении Np(VI) (1 ммоль/л) под действием УФ излучения был полностью восстановлен до Np(IV) с небольшой примесью Np(V) за 10 мин в 99.7%-ной и 10 моль/л НСООН . В 1 моль/л НСООН , содержащей 1 ммоль/л Np(VI) , для завершения реакций (1) и (2) потребовалось ~ 25 мин. Следовательно, нептунил-ионы эффективно активируются УФ излучением и окисляют НСООН (НСОО^-). По аналогии с фотохимическими реакциями уранил-ионов можно представить механизм превращения возникающих в процессе поглощения УФ излучения $\text{NpO}_2^{2+} + h\nu \rightarrow {}^*\text{NpO}_2^{2+}$ фотовозбужденных нептунил-ионов ${}^*\text{NpO}_2^{2+}$ в виде двух реакций



Нептунил-ионы в отличие от уранил-ионов не имеют долгоживущего возбужденного состояния, однако присутствие молекул муравьиной кислоты либо формиат-ионов в их координационной сфере обеспечивает эффективный внутрисферный перенос электрона от лиганда к металлу. Скорость реакции (4) контролируется диффузией [8]. Если реакция (3) протекает внутрисферно, то можно предположить, что часть возникших ион-радикальных пар претерпевает последующее превращение согласно реакции (5)



Появившийся Np(IV) в начальной стадии фотолиза реагирует с Np(VI)



Снижение концентрации Np(VI) замедляет реакцию (6), и в муравьинокислом растворе в процессе фотолиза накапливается смесь ионов Np(V) и Np(IV) .

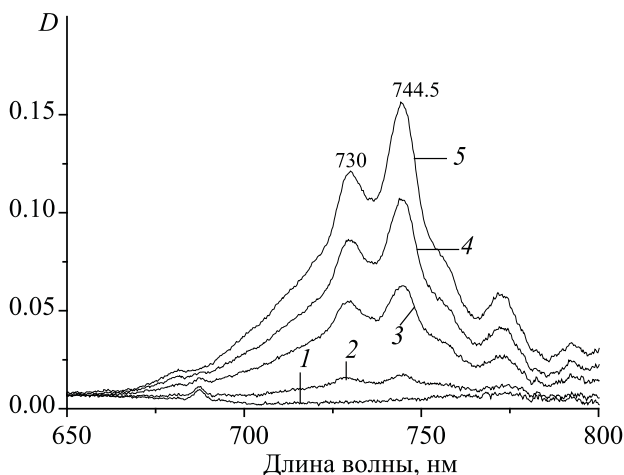
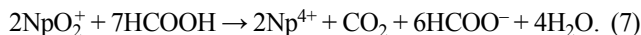


Рис. 1. Накопление Np(IV)_p при УФ облучении растворов, содержащих 1 моль/л HCOOH и 1.6 ммоль/л Np(V) . $\Sigma\tau_{\text{обл}}$ (мин): 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 15, 5 – 120.

Небольшая растворимость нептуния(V) в $\text{HCOOH}_{\text{конц}}$ затрудняет изучение фотолиза таких растворов. После добавления раствора NpO_2ClO_4 к $\text{HCOOH}_{\text{конц}}$ из расчета 0.8 ммоль/л Np(V) была получена тонкодисперсная взвесь, содержащая в спектре характерную для нептуноил-иона полосу поглощения с $\lambda_{\text{max}} \sim 980$ нм и добавочные полосы с $\lambda_{\text{max}} \sim 1004$ и 1116 нм. Также в спектре присутствовала очень небольшая полоса с $\lambda_{\text{max}} \sim 731$ –732 нм, характерная для Np(IV) . За первые 5 мин УФ облучения характерное для Np(IV) поглощение исчезло и появилось за последующие 5 мин. Затем накопление Np(IV) резко ускорилось. Взвесь и осадок за время фотолиза растворились и при суммарном времени облучения $\Sigma\tau_{\text{обл}} = 30$ мин раствор содержал только Np(IV) .

В 1 и 10 моль/л HCOOH , содержащей 1.6 ммоль/л Np(V) , его полное превращение в Np(IV) завершалось за 25–30 мин. В растворах, содержащих первоначально Np(V) , после появления в растворе четырехвалентного нептуния отчетливо наблюдается ускорение процесса (7).



Этот факт объясняется наличием у ионов Np(IV) более интенсивных полос поглощения в УФ области по сравнению с Np(V) и HCOOH . Последующие фотохимические превращения осуществляются вследствие поглощения УФ излуче-

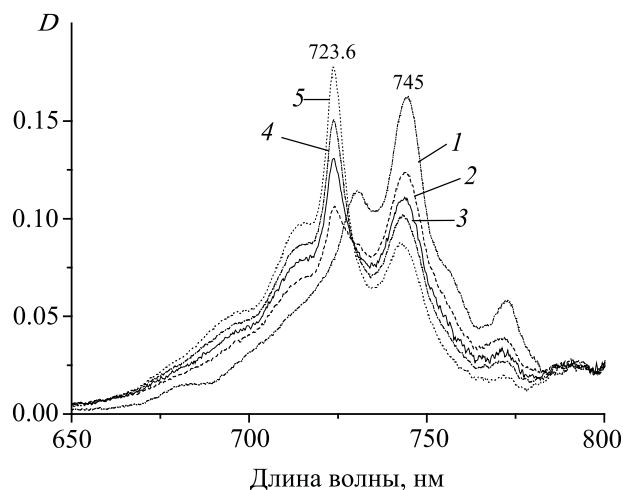


Рис. 2. Деполимеризация Np(IV)_p в растворе, содержащем 0.91 моль/л HClO_4 , 0.91 моль/л HCOOH и 1.4 ммоль/л $[\text{Np(IV)}]$. 1 – спектр исходного раствора с $[\text{HCOOH}] = 1$ моль/л и $[\text{Np(V)}] = 1.6$ ммоль/л. Время, прошедшее после добавления 10 моль/л HClO_4 τ (мин): 2 – 5, 3 – 10, 4 – 22, 5 – 44.

ния ионами Np(IV) , форма существования которых изменяется в процессе фотолиза. В 99.7%-ной и 10 моль/л HCOOH эти изменения протекают и после завершения УФ облучения.

УФ облучение муравьинокислых растворов, содержащих Np(VI) или Np(V) , приводит к их полному превращению в Np(IV) . Однако форма полос и положение λ_{max} в спектре таких растворов свидетельствуют об отсутствии в них после завершения фотолиза аква-ионов Np(IV) . Аналогичные спектральные характеристики муравьинокислых растворов Np(IV) , представленные в статье [9], свидетельствуют, по мнению авторов, о нахождении Np(IV) в растворах с $\text{pH} > 2.3$ в виде гексаядерных комплексов $\text{Np}_6(\mu\text{-HCOO})_{12}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4$, содержащих формиат-ионы и гидроксильные мостики. Эта структура подтверждена результатами EXAFS спектроскопии. В более кислой области гексамер находится в равновесии с гидроксоформиатным и гидроксокомплексами $\text{Np}(\text{HCOO})(\text{OH})_2^+$, $\text{Np}(\text{OH})_2^{2+}$ и $\text{Np}(\text{OH})^{3+}$. Работа [9] была выполнена в растворах с суммарной концентрацией $[\text{HCOOH}] + [\text{HCOO}^-] = 1$ моль/л. В более концентрированных растворах HCOOH возрастает вероятность нахождения большего числа формиат-ионов и меньшего числа гидроксильных ионов в координационной сфере Np(IV) . Однако форма спектров и положение λ_{max} свидетельствуют о присутствии

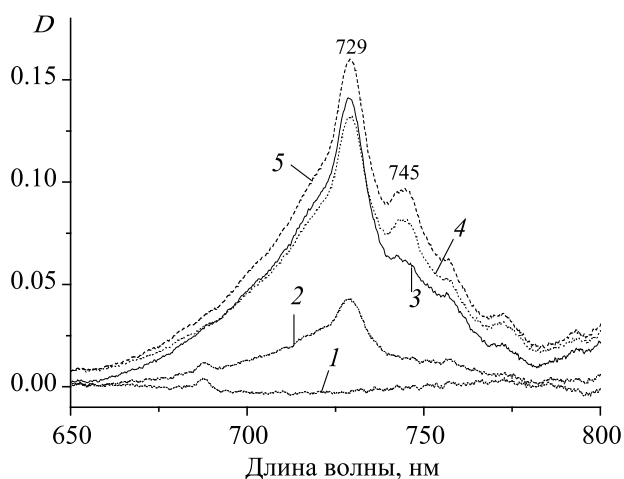


Рис. 3. Накопление Np(IV)_p при УФ облучении растворов, содержащих 10 моль/л НСООН и 1.6 ммоль/л Np(V) . $\Sigma\tau_{\text{обл}}$ (мин): 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 10 (+55 мин без УФ облучения), 5 – 15.

в растворах полимерных частиц даже в 99.7%-ной НСООН . Относительно медленное образование и диссоциация гексамерных комплексов Np(IV) были зарегистрированы нами во время и после прекращения фотолиза и после подкисления УФ облученных растворов соответственно.

В процессе фотолиза растворов Np(V) , в 1 моль/л НСООН , возникающий Np(IV)_p имеет спектр, характерный для гексамерного комплекса $\text{Np}_6(\mu\text{-НСОО})_{12}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4$ (рис. 1).

Соотношение D_{744}/D_{730} для спектра 5 составляет 1.29, что меньше аналогичной величины ~ 1.38 (рН 2.47), оцененной по Fig. S1 в дополнительной информации к статье [9], и подтверждает неполную полимеризацию Np(IV) за время фотолиза. Через 20.5 ч хранения при комнатной температуре D_{744}/D_{730} составляет 1.43, т.е. Np(IV) полностью перешел в полимерную форму Np(IV)_p (рис. 2, спектр 1).

Прибавление к содержащим гидролизованый Np(IV)_p растворам HClO_4 до концентрации 0.9 моль/л HClO_4 вызывает трансформацию спектра, показанную на рис. 2. За 44 мин форма полосы поглощения в области 650–800 нм приобретает вид, характерный для $\text{Np(IV)}_{\text{aq}}$, возможно находящегося в равновесии с моноформиатным комплексом.

Из рис. 2 видно, что максимум с $\lambda_{\text{max}} = 730$ нм за время смешивания смещается до 723.6 нм и имеет место изменение соотношения оптических плот-

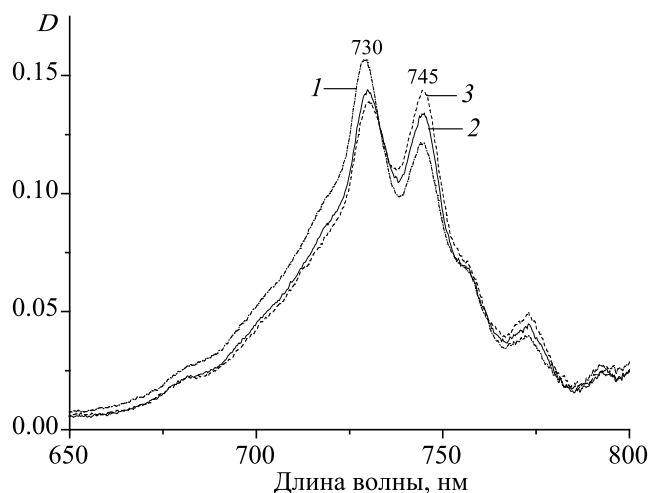


Рис. 4. Спектры растворов, содержащих 10 моль/л НСООН и 1.6 ммоль/л Np(IV) (1) и 0.1 моль/л LiHCOO . Время прошедшее после добавления LiHCOO τ (мин): 2 – 45 мин, 3 – 4 ч 15 мин.

ностей $D_{744}/D_{723.6}$. Полоса поглощения приобретает вид с одним явно выраженным максимумом.

В содержащих 1.6 ммоль/л Np(V) растворах в 10 моль/л НСООН УФ облучение также приводит к накоплению Np(IV) , однако спектральные изменения в таких растворах (рис. 3) отличаются от показанных выше для растворов 1 моль/л НСООН . Наличие в спектре полосы одного максимума с $\lambda_{\text{max}} = 729$ нм позволяет предполагать, что Np(IV) возникает в виде моноядерного иона, содержащего в координационной сфере несколько формиат-ионов или молекул недиссоциированной муравьиной кислоты.

Скорость полимеризации возникающего в реакции (7) Np(IV) заметно меньше, чем в растворах 1 моль/л НСООН . Величина D_{744}/D_{730} не достигает полученного в 1 моль/л НСООН значения даже через 18.5 ч (рис. 4, спектр 1).

Внесение в раствор формиата лития вызывает дальнейшие изменения спектра, однако даже через 19.5 ч (рис. 5, спектр 1) $D_{744}/D_{730} = 1.05$, т.е. Np(IV) не переходит полностью в полимерную форму в растворе, содержащем 10 моль/л НСООН + 0.1 моль/л LiHCOO .

В $\text{НСООН}_{\text{конц}}$, содержащей Np(VI) или Np(V) , возникающий при УФ облучении спектр растворов имеет один явно выраженный максимум и может быть отнесен к смеси моноядерных формиатных комплексов Np(IV) . Подтверждением этому явля-

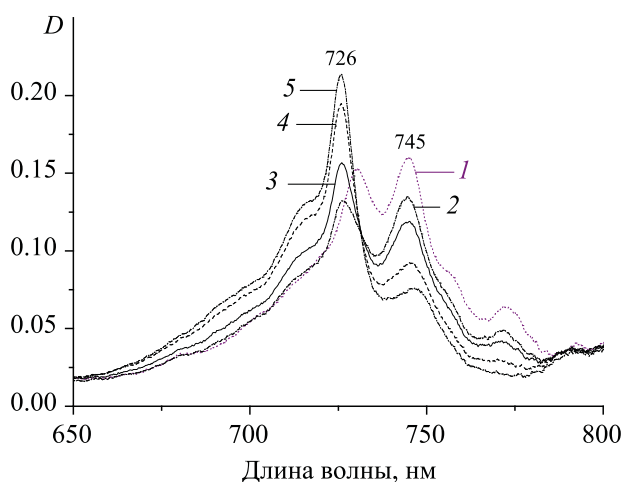


Рис. 5. Деполимеризация Np(IV)_p в растворе, содержащем 0.91 моль/л HClO_4 , 9.1 моль/л HCOOH и 1.4 ммоль/л $[\text{Np(IV)}]$. 1 – спектр исходного раствора, содержащего 10 моль/л HCOOH и 1.6 ммоль/л Np(IV) . Время, прошедшее после добавления 10 моль/л HClO_4 , τ (мин): 2 – 5, 3 – 15, 4 – 21, 5 – 3 ч 50 мин.

ется смещение λ_{max} до ~ 725 нм. Вследствие недостатка H_2O возможна также пересольватация ионов Np(IV) молекулами недиссоциированной муравьиной кислоты. Однако уже в процессе фотолиза спектр Np(IV) изменяет вид. Наблюдается рост максимума с $\lambda_{\text{max}} = 745.8$ нм. Максимум с $\lambda_{\text{max}} 725$ нм смещается до 732.5 нм и интенсивность его заметно снижается. Такое изменение спектра продолжается и после завершения УФ облучения. Величина $D_{745.8}/D_{732.6} = 0.95$, полученная через 20 ч хранения раствора при комнатной температуре, значительно меньше $D_{744}/D_{730} = 1.43$ в 1 моль/л HCOOH и $D_{744.5}/D_{729} = 1.29$ в 10 моль/л HCOOH . По-видимому, процесс полимеризации $\text{Np(IV)} \rightarrow \text{Np(IV)}_p$ затрудняет большая концентрация HCOOH и соответственно недостаточная концентрация H_2O . Внесение HClO_4 до концентрации 0.9 моль/л в 10 моль/л HCOOH , содержащую Np(IV)_p вызывает спектральные изменения, показанные на рис. 5. В спектре Np(IV) после завершения деполимеризации $\lambda_{\text{max}} = 726$ нм.

УФ облучение растворов Np(IV) в $\text{HCOOH}_{\text{конц}}$ вызывает изменение спектра раствора вследствие превращения Np(IV) в Np(III) (рис. 6).

За первые 50 мин УФ облучения спектр 1 на рис. 6 не изменился, за последующие 70 мин Np(IV) восстановился до Np(III) . При дальнейшем УФ облучении до $\Sigma \tau_{\text{обл}} = 180$ мин из раствора выпал осадок, вероятно формиат нептуния(III).

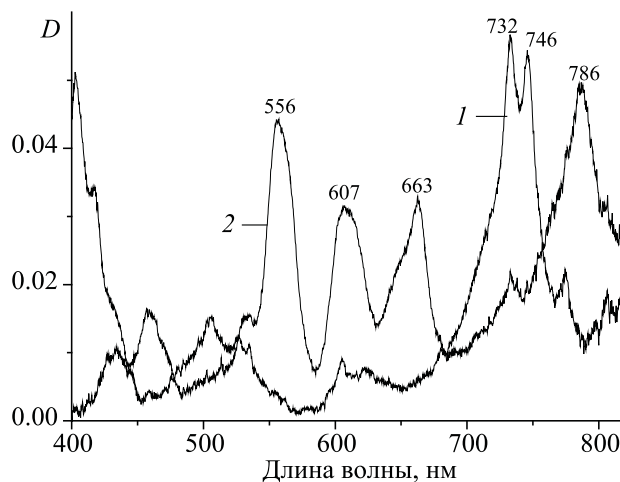


Рис. 6. Спектры $\text{HCOOH}_{\text{конц}}$, содержащей 0.85 ммоль/л Np(IV) до (1) и после (2) УФ облучения в течение 120 мин. Полосы Np(III) имеют λ_{max} 556, 607, 663 и 786 нм.

УФ облучение 10 моль/л HCOOH , содержащей 1.6 ммоль/л Np(IV) , также вызывает появление в растворе Np(III) . После 85 мин хранения в темноте при комнатной температуре Np(III) в спектрофотометрической кювете отсутствовал, вероятно, вследствие окисления проникающим в кювету кислородом.

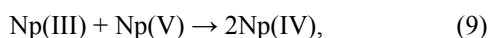
В отличие от растворов с высокой концентрацией HCOOH накопление Np(III) при фотолизе растворов Np(IV)_p в 1 моль/л HCOOH не происходит в течение 120 мин. Полученный после УФ облучения раствор имеет полосу поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 974$ нм и группу полос с наиболее интенсивными максимумами при 744 и 730 нм. Затем к муравьинокислому раствору Np(IV) была добавлена 10 моль/л HClO_4 в количестве, необходимом для подавления диссоциации HCOOH и гидролиза Np(IV) . Общий вид спектра в области 600–800 нм приобретает вид, характерный для аква-ионов Np(IV) . В длинноволновой части спектра исчезает полоса поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 974$ нм и появляется принадлежащая $\text{Np(IV)}_{\text{aq}}$ полоса поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 960$ нм. После хранения этого раствора в спектрофотометрической кювете в течение ~ 20 ч в спектре появилась полоса с $\lambda_{\text{max}} = 980$ нм, принадлежащая Np(V) . Последующее УФ облучение раствора, содержащего 0.91 моль/л HClO_4 , 0.91 моль/л HCOOH , ~ 0.52 ммоль/л Np(IV) и

~0.39 ммоль/л Np(V), приводит к появлению в спектре полос поглощения, характерных для Np(III). После 90 мин фотолиза концентрация Np(III) составляла ~0.39 ммоль/л. Из полученных результатов следует, что полимерный Np(IV)_p не восстанавливается фотохимически в растворах 1 моль/л НСООН до Np(III). Напротив, моноядерные аква- или акваформиатокомплексы Np(IV) в растворах, содержащих НСlO₄ и 0.9 моль/л НСООН, под действием УФ излучения частично восстанавливаются до Np(III). В 99.7%-ной и 10 моль/л НСООН Np(IV) находится частично в виде моноядерных акваформиатокомплексов, и фотохимическое восстановление до Np(III) происходит без добавки НСlO₄. Ионы Np(III) при хранении раствора в спектрофотометрической кювете полностью окисляются до Np(IV).

Полимерные и моноядерные комплексы нептуния(IV) имеют в УФ области коэффициенты поглощения, значительно превышающие аналогичные величины для Np(V) и НСООН. Поэтому в растворах происходит фотоактивация ионов Np(IV). Последующий процесс



имеет важное значение в механизме фотолиза растворов Np(IV) и Np(V). Возникающие в реакции (8) ионы Np(III) восстанавливают Np(V) до Np(IV),



т.е. процесс фотохимического восстановления Np(V) в муравьиной кислоте является фотокаталитическим.

Полученные результаты показывают, что под действием УФ излучения в муравьинокислых растворах стабилизируется Np(IV). Соотношение концентраций полимерных (возможно гексамерных) и мономерных комплексных ионов нептуния зависит от концентрации муравьиной кислоты.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юсов А.Б., Шилов В.П. // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 12. С. 1957.
2. Kessinger G.F., Kyser E.A., Almond P.M. Literature Review: Reduction of Np(V) to Np(IV)—Alternatives to Ferrous Sulfamate. SRNL-STI-2009-00610. P. 4.
3. Шилов В.П., Юсов А.Б. // Радиохимия. 2001. Т. 43, № 4. С. 326.
4. Шилов В.П., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 3. С. 218.
5. Шилов В.П., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 4. С. 348.
6. Hagan P.G., Cleveland J.M. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. Vol. 28, N 12. P. 2905.
7. Ананьев А.В., Шилов В.П. // Радиохимия. 2001. Т. 43, № 1. С. 41.
8. Гоголев А.В., Шилов В.П., Пикаев А.К. // ХВЭ. 1996. Т. 30, № 5. С. 388.
9. Takao K., Takao Sh., Scheinost A.C., Bernhard G., Hennig Ch. // Inorg. Chem. 2012. Vol. 51, N 3. P. 1336.

МЕТОД РАСЧЕТА ИЗМЕНЕНИЙ СТАНДАРТНЫХ ЭНЕРГИЙ ГИББСА ОБРАЗОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ КЛАССА УРАНОФОСФАТОВ

© 2020 г. О. В. Еремин*

*Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, 672014, Чита, ул. Недорезова, д. 16а
e-mail: yeroleg@yandex.ru

Получена 21.06.2019, после доработки 24.01.2020, принята к публикации 30.01.2020

На основе экспериментальных и прогнозных значений изменений стандартных энергий Гиббса образования ($\Delta_f G^\circ$) ряда соединений уранофосфатов и фосфатов различных металлов получены разложения величин потенциалов по оксидным составляющим с использованием методов линейного программирования. Полученная система аддитивных вкладов использована для расчета $\Delta_f G^\circ$ минералов класса уранофосфатов, проведен анализ ошибок оценок и сравнение предлагаемого алгоритма с корреляционными методами.

Ключевые слова: уранофосфаты, изменения стандартных энергий Гиббса образования, линейное программирование, оксидные инкременты

DOI: 10.31857/S003383112004005X

Последствия деятельности металлургии, ядерной энергетики, горнорудной и военной промышленности, широкого применения удобрений в сельском хозяйстве приводят к увеличению содержания урана в компонентах окружающей среды. Несмотря на многочисленные исследования геохимии этого элемента [1–14], многие вопросы относительно условий образования и устойчивости гипергенных урансодержащих минералов остаются открытыми. Отчасти это обусловлено отсутствием термодинамических свойств большинства из них. Недостаток термодинамических данных для вторичных урансодержащих минералов приводит к их исключению из расчетов, что снижает значимость моделирования при описании реальных процессов. Для построения физико-химических моделей геохимических процессов в условиях поверхности земной коры часто используют изобарно-изотермические потенциалы минералов [15], в частности их изменения стандартных энергий Гиббса образования – $\Delta_f G^\circ$.

Уранофосфаты представляют один из многочисленных и широко распространенных химических классов минералов урана. Зарегистрированные к настоящему времени минералы [16, 17] приведены

в табл. 1. Термодинамические характеристики для некоторых из них определены экспериментально [18–20] или могут быть рассчитаны на основе прогнозных моделей. Одним из широко используемых алгоритмов оценки термодинамических свойств веществ является метод корреляционного анализа, основанный на выводе уравнений множественной регрессии, учитывающих известные характеристики соединений [21, 22]. Получаемые прогнозные зависимости представляют аддитивные вклады составных оксидных (гидроксидных) и (или) структурных компонентов химических составов. Этот подход был использован для расчета термодинамических свойств веществ многих химических классов [23–26], в том числе фосфатов [27] и урансодержащих соединений [28]. Так, в методе [27] для получения линейных зависимостей $\Delta_f G^\circ$ использовали данные 31 соединения из класса фосфатов, включая 4 уранофосфата. В методе [28] использовали значения 25 соединений из классов оксидов (гидроксидов), сульфатов, нитратов, карбонатов, силикатов и включали единственный уранофосфат. Тем не менее, в работе [27] не учтены соединения Li, Cs, Rb и Ba, а в работе [28] – Cu, Co, Ni, Fe(II), Zn, Pb, Al и аммония. Оба эти метода

Таблица 1. Минералы класса уранофосфатов по данным [16, 17]

| Минерал (формула) | Минерал (формула) |
|--|---|
| Алтупит $\text{AlTh}(\text{UO}_2)_7(\text{PO}_4)_4\text{O}_2(\text{OH})_5 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ | Нингиоит $(\text{U}, \text{Ca}, \text{Ce})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 1-2\text{H}_2\text{O}$ |
| Аутинит $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10-12\text{H}_2\text{O}$ | Парсонсит $\text{Pb}_2\text{UO}_2(\text{PO}_4)_2$ |
| Бассетит $\text{Fe}(\text{II})(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | Фосфовальпургит $\text{UO}_2\text{Bi}_4\text{O}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| Бергенит $\text{Ca}_2\text{Ba}_4(\text{UO}_2)_9\text{O}_6(\text{PO}_4)_6 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ | Фосфуранилит $\text{KCa}(\text{H}_3\text{O})_3(\text{UO}_2)_7(\text{PO}_4)_4\text{O}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ |
| Черниковит $(\text{H}_3\text{O})(\text{UO}_2)(\text{PO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | Фуралюмит $\text{Al}_2(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ |
| Кокониноит $\text{Fe}(\text{III})_2\text{Al}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ | Фуркалит $\text{Ca}_2(\text{UO}_2)_3\text{O}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |
| Девиндтит $\text{Pb}_3\{\text{H}(\text{UO}_2)_3\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | Пржевальскит $\text{Pb}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| Думонтит $\text{Pb}_2(\text{UO}_2)_3\text{O}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | Ранункулит $\text{AlUO}_2(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| Франкоизит-(Ce) $\text{Ce}(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Ренардит $\text{Pb}(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |
| Франкоизит-(Nd) $\text{Nd}(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Сабугалит $\text{NaAl}(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ |
| Фритцшеит $\text{Mn}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4, \text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Салеит $\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ |
| Фуронгит $\text{Al}_4(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 19.5\text{H}_2\text{O}$ | Шреинит $\text{Pb}(\text{UO}_2)_4(\text{BiO})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| Камитугаит $\text{PbAl}(\text{UO}_2)_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_9 \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$ | Тридголдит $\text{Al}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2\text{OH} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ |
| Лэйкбогаит $\text{NaCaFe}_2\text{H}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | Торбернит $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ |
| Лехнерит $\text{Mn}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | Триангулит $\text{Al}_3(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |
| Лермонтовит $\text{U}(\text{IV})\text{PO}_4\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Ульрихит $\text{CaCuUO}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| Метаанколеит $\text{KUO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | Упалит $\text{Al}(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2\text{O}(\text{OH}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |
| Метааутинит | Урамарсит |
| $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | $(\text{NH}_4, \text{H}_3\text{O})_2(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4, \text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| $\text{LiUO}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Мореауит $\text{Al}_3\text{UO}_2(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ |
| $\text{RbUO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | Мандит $\text{Al}(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ |
| $\text{AgUO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | Горакит $(\text{Bi}_7\text{O}_7\text{OH})[(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ |
| $\text{TlUO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | Урамфит $\text{NH}_4\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ |
| $\text{Cs}_2(\text{UO}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | Ураноцирцит $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ |
| Метанатроаутинит $\text{NaUO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | Ураношпатит $(\text{Al}, \square)(\text{UO}_2)_2\text{F}(\text{PO}_4)_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ |
| Метасалеит $\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | Ванмеершиит $\text{U}(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| Метаторбернит $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | Воктениит $\text{Fe}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_4\text{OH} \cdot 12-13\text{H}_2\text{O}$ |
| Метаурамфит $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Вячеславит $\text{U}(\text{IV})\text{PO}_4\text{OH} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ |
| Метаураноцирцит $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Хиангжиангит $\text{Fe}(\text{III})(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_2(\text{SO}_4)_2\text{OH} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ |
| Метаванмеершиит $\text{U}(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Ингдзиангит $\text{K}_2\text{Ca}(\text{UO}_2)_7(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |

не рассматривали соединения $\text{U}(\text{IV})$, а также результаты работ российских исследователей, которые получили ряд синтетических уранофосфатов различных металлов [29–36], определили их $\Delta_f G^\circ$.

Нами предложен алгоритм на основе задач линейного программирования, сравнимый с регрессионными методами по точности оценок, который был использован для расчета стандартных термодинамических потенциалов гидросульфатов [37–39], каркасных алюмосиликатов [40, 41], гипергенных минералов сурьмы и висмута [42], ураноарсенатов [43].

В настоящей работе представлен метод расчета $\Delta_f G^\circ$ на основе двойственных задач линейного программирования. С его помощью получены величины неизвестных потенциалов минералов

класса уранофосфатов, проведено сравнение расчетов с методами корреляционного анализа.

МЕТОДЫ РАСЧЕТОВ

Для веществ с известными значениями $\Delta_f G^\circ$, которые назовем калибровочными, запишем реакции их формирования из составляющих оксидов:

$$\sum \text{Ox} = \text{M}, \quad (1)$$

где Ox – составные оксиды минерала (соединения) M .

Для реакций (1) сформулируем задачи линейного программирования вида:

$$\min \Delta_f G^\circ x, \quad Ax = b, \quad x \geq 0, \quad (2)$$

где $\Delta_f G^\circ$ – изменения стандартных энергий Гиббса образования компонентов реакций (1), x – их мольные количества, A – стехиометрические матрицы;

Таблица 2. Значения изменений стандартных энергий Гиббса образования $\Delta_f G^\circ$ (кДж/моль) соединений, использованные в расчетах по уравнениям (1)–(4)

| Оксиды | $-\Delta_f G^\circ$, кДж/моль | Источник | Соединение (минерал) | $-\Delta_f G^\circ$, кДж/моль | Источник |
|-----------------------------------|-----------------------------------|----------|--|-----------------------------------|----------|
| (NH ₄) ₂ O | 234.300 | [26] | NH ₄ PUO ₆ ·3H ₂ O | 3153.000 | [30] |
| Li ₂ O | 561.200 | [45] | LiPUO ₆ ·4H ₂ O | 3366.000 | [30] |
| Na ₂ O | 375.480 | [45] | NaPUO ₆ ·3H ₂ O | 3101.000 | [30] |
| K ₂ O | 320.700 | [45] | KPUO ₆ ·3H ₂ O | 3123.000 | [30] |
| Rb ₂ O | 300.000 | [45] | RbPUO ₆ ·3H ₂ O | 3125.000 | [30] |
| Cs ₂ O | 308.160 | [45] | CsPUO ₆ ·3H ₂ O | 3134.000 | [30] |
| MgO | 569.450 | [45] | Mg(PUO ₆) ₂ ·10H ₂ O | 7069.000 | [31] |
| CaO | 604.048 | [45] | Ca(PUO ₆) ₂ ·6H ₂ O | 6199.000 | [31] |
| SrO | 561.899 | [45] | Sr(PUO ₆) ₂ ·8H ₂ O | 6145.000 | [33] |
| BaO | 525.100 | [45] | Ba(PUO ₆) ₂ ·6H ₂ O | 6225.000 | [32] |
| MnO | 362.920 | [45] | Mn(PUO ₆) ₂ ·10H ₂ O | 6614.000 | [34] |
| Bi ₂ O ₃ | 493.750 | [45] | BiAl ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₆ (вейлендит) | 5002.000 | [26] |
| Fe ₂ O ₃ | 744.400 | [45] | BiFe ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₆ (заирит) | 3671.300 | [26] |
| FeO | 243.559 | [45] | Fe ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O (вивианит) | 4439.000 | [47] |
| Al ₂ O ₃ | 1582.280 | [45] | Al(PUO ₆) ₂ (OH)·11H ₂ O | 7515.000 | [35] |
| CuO | 129.500 | [45] | Cu(PUO ₆) ₂ ·8H ₂ O | 6132.000 | [34] |
| CoO | 214.220 | [45] | Co(PUO ₆) ₂ ·12H ₂ O | 7082.000 | [34] |
| NiO | 211.700 | [45] | Ni(PUO ₆) ₂ ·12H ₂ O | 7083.000 | [34] |
| PbO | 188.950 | [45] | Pb(PUO ₆) ₂ ·8H ₂ O | 6141.000 | [34] |
| ZnO | 318.320 | [45] | Zn(PUO ₆) ₂ ·12H ₂ O | 7083.000 | [34] |
| CdO | 228.400 | [45] | Cd(PUO ₆) ₂ ·10H ₂ O | 6612.000 | [34] |
| Ce ₂ O ₃ | 1706.200 | [45] | Ce(PUO ₆) ₃ ·18H ₂ O | 11253.412 | [36] |
| Nd ₂ O ₃ | 1720.800 | [45] | Nd(PUO ₆) ₃ ·18H ₂ O | 11250.094 | [36] |
| UO ₃ | 1142.270 | [46] | HPUO ₆ ·4H ₂ O | 3070.000 | [30] |
| UO ₂ | 1031.700 | [46] | U(HPO ₄) ₂ ·4H ₂ O | 3844.453 | [44] |
| ThO ₂ | 1168.770 | [46] | Th ₃ (PO ₄) ₄ | 6637.700 | [48] |
| Ag ₂ O | 11.200 | [46] | Ag ₃ PO ₄ | 887.600 | [48] |
| Tl ₂ O | 147.300 | [46] | TlFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ (дораллчерит) | 3049.900 | [26] |
| SO ₃ | 371.000 | [46] | Fe _{1.23} (AsO ₄) _{0.93} (PO ₄) _{0.07} (SO ₄) _{0.31} (OH) _{0.07} ·5.89H ₂ O (зйкаит) | 2485.100 | [49] |
| P ₂ O ₅ | 1348.850 | [26] | H ₂ O | 231.181 | [50] |

$Ax = b$, $x \geq 0$ – условия баланса масс в закрытой системе. Решения y^* задач, двойственных к (2):

$$y^* = \max by, A'y \leq \Delta_f G^\circ, \quad (3)$$

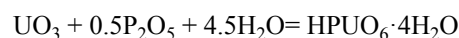
где ' – индекс транспонирования, можно представить в виде линейных разложений $\Delta_f G^\circ$ продуктов реакций (1) по стехиометрическим вкладам составных оксидов:

$$\Delta_f G^\circ(M) = \sum k(i)y^*(i), \quad (4)$$

где $k(i)$ – стехиометрические коэффициенты соответствующих $y^*(i)$ – потенциалов оксидных инкрементов i . Уравнение (4) справедливо в случае протекания реакции (1) в сторону образования продуктов.

Например, для множества U–P–O–H и следую-

щих реакций (1):



получены разложения (4) в виде

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ(HPUO_6 \cdot 4H_2O) &= -3070.000 \text{ кДж/моль [30]} \\ &= -1214.213k(UO_3) - 1475.661k(P_2O_5) \\ &\quad - 248.434k(H_2O), \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} UO_2 + P_2O_5 + 5H_2O &= U(HPO_4)_2 \cdot 4H_2O, \\ \Delta_f G^\circ[U(HPO_4)_2 \cdot 4H_2O] &= -3844.453 \text{ кДж/моль [44]} \\ &= -1125.636k(UO_2) - 1467.920k(P_2O_5) \\ &\quad - 250.179k(H_2O). \end{aligned} \quad (6)$$

Исходные термодинамические данные, использованные в расчетах, приведены в табл. 2. Для систем Me–U–P–O–H, где Me – катионы металлов и аммония, получены линейные разложения (4), приведенные в табл. 3. Численные решения за-

Таблица 3. Значения оксидных инкрементов y^* (кДж/моль) для систем Me–U–P–O–H^a

| Оксиды | $y^*(\text{MeOx})$ | $y^*(\text{P}_2\text{O}_5)$ | $y^*(\text{H}_2\text{O})$ | $y^*(\text{UO}_3)$ | Калибровочное соединение |
|-----------------------------------|--------------------|-----------------------------|---------------------------|--------------------|---|
| (NH ₄) ₂ O | 393.515 | 1568.277 | 297.222 | 1280.435 | NH ₄ PUO ₆ ·3H ₂ O |
| Li ₂ O | 666.318 | 1512.793 | 257.925 | 1244.740 | LiPUO ₆ ·4H ₂ O |
| Na ₂ O | 499.006 | 1533.123 | 277.114 | 1253.590 | NaPUO ₆ ·3H ₂ O |
| K ₂ O | 458.449 | 1548.201 | 284.941 | 1264.849 | KPUO ₆ ·3H ₂ O |
| Rb ₂ O | 441.397 | 1551.771 | 286.939 | 1267.598 | RbPUO ₆ ·3H ₂ O |
| Cs ₂ O | 450.832 | 1553.176 | 287.794 | 1268.613 | CsPUO ₆ ·3H ₂ O |
| MgO | 678.598 | 1509.550 | 238.421 | 1248.318 | Mg(PUO ₆) ₂ ·10H ₂ O |
| CaO | 724.776 | 1520.871 | 238.560 | 1260.994 | Ca(PUO ₆) ₂ ·6H ₂ O |
| SrO | 569.600 | 1365.117 | 240.689 | 1142.383 | Sr(PUO ₆) ₂ ·8H ₂ O |
| BaO | 660.373 | 1541.763 | 245.183 | 1275.881 | Ba(PUO ₆) ₂ ·6H ₂ O |
| MnO | 410.743 | 1405.426 | 251.278 | 1142.521 | Mn(PUO ₆) ₂ ·10H ₂ O |
| CuO | 238.573 | 1499.603 | 239.035 | 1240.771 | Cu(PUO ₆) ₂ ·8H ₂ O |
| CoO | 283.101 | 1432.219 | 256.828 | 1142.368 | Co(PUO ₆) ₂ ·12H ₂ O |
| NiO | 281.106 | 1432.847 | 257.026 | 1142.365 | Ni(PUO ₆) ₂ ·12H ₂ O |
| PbO | 266.206 | 1441.099 | 268.639 | 1142.290 | Pb(PUO ₆) ₂ ·8H ₂ O |
| ZnO | 372.394 | 1413.839 | 250.969 | 1142.564 | Zn(PUO ₆) ₂ ·12H ₂ O |
| CdO | 295.682 | 1430.877 | 260.032 | 1142.559 | Cd(PUO ₆) ₂ ·10H ₂ O |
| Al ₂ O ₃ | 1701.112 | 1366.697 | 261.952 | 1142.644 | Al(PUO ₆) ₂ (OH)·11H ₂ O |
| Ce ₂ O ₃ | 1960.310 | 1409.687 | 258.859 | 1166.421 | Ce(PUO ₆) ₃ ·18H ₂ O |
| Nd ₂ O ₃ | 1957.755 | 1379.621 | 265.274 | 1142.280 | Nd(PUO ₆) ₃ ·18H ₂ O |
| – | – | 1475.661 | 248.434 | 1214.213 | HPUO ₆ ·4H ₂ O |
| Bi ₂ O ₃ | 595.815 | 1441.700 | 255.625 | – | BiAl ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₆ (вейлендит) |
| Fe ₂ O ₃ | 792.596 | 1438.737 | 252.161 | – | BiFe ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₆ (заирит) |
| FeO | 321.108 | 1551.297 | 240.547 | – | Fe ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O (вивианит) |

^a Прочерк – отсутствие данных.

дач (1)–(4) получены с использованием системы MatLab.

Используя значения инкрементов (табл. 3) и разложений (5), (6), мы рассчитали величины $\Delta_f G^\circ$ минералов, химический состав элементов которых полностью соответствует таковым для калибровочных соединений (табл. 4). Для минералов (табл. 1), в формулах которых присутствуют катионы и анионы, не учтенные в табл. 3, получены следующие разложения (4):

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ(\text{вейлендит}) &= -5002.000 \text{ кДж/моль} \\ &= -595.815k(\text{Bi}_2\text{O}_3) - 1663.676k(\text{Al}_2\text{O}_3) \\ &\quad - 1441.700k(\text{P}_2\text{O}_5) - 255.625k(\text{H}_2\text{O}); \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ(\text{заирит}) &= -3671.300 \text{ кДж/моль} = -574.367k(\text{Bi}_2\text{O}_3) \\ &\quad - 792.596k(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 1438.737k(\text{P}_2\text{O}_5) - 252.161k(\text{H}_2\text{O}); \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ(\text{вивианит}) &= -4439.000 \text{ кДж/моль} \\ &= -321.108k(\text{FeO}) - 1551.297k(\text{P}_2\text{O}_5) - 240.547k(\text{H}_2\text{O}); \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ(\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4) &= -6637.700 \text{ кДж/моль} \\ &= -1245.928k(\text{ThO}_2) - 1449.957k(\text{P}_2\text{O}_5); \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ(\text{Ag}_3\text{PO}_4) &= -887.600 \text{ кДж/моль} = -78.784k(\text{Ag}_2\text{O}) \\ &\quad - 1538.846k(\text{P}_2\text{O}_5); \end{aligned} \quad (11)$$

$$\Delta_f G^\circ(\text{зыкаит}) = -2485.100 = -779.180k(\text{Fe}_2\text{O}_3)$$

$$\begin{aligned} &- 831.933k(\text{As}_2\text{O}_5) - 1692.942k(\text{P}_2\text{O}_5) - 427.163k(\text{SO}_3) \\ &\quad - 240.908k(\text{H}_2\text{O}); \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ(\text{дораллчерит}) &= -3049.900 \text{ кДж/моль} \\ &= -256.557k(\text{Ti}_2\text{O}_3) - 827.730k(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 429.475k(\text{SO}_3) \\ &\quad - 273.691k(\text{H}_2\text{O}). \end{aligned} \quad (13)$$

С использованием инкрементов (7)–(13) в комбинации с данными табл. 3 и уравнений (5), (6) рассчитаны значения $\Delta_f G^\circ$ еще нескольких минералов (табл. 5).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для статистического анализа полученных в работе расчетных величин $\Delta_f G^\circ$ с опубликованными в литературе данными были использованы обзоры по термодинамическим свойствам урансодержащих соединений и минералов [44, 51, 52], периодические публикации [18–20, 53, 54]. Для выбранных соединений урана, содержащих в своих химических составах не менее трех оксидных компонентов, были проведены также оценки по корреляционным моделям [27, 28], значения инкрементов $\Delta_f G^\circ$ которых приведены в табл. 6.

Ошибки оценок рассчитывали по формуле

Таблица 4. Величины $\Delta_f G^\circ$ (кДж/моль), рассчитанные на основе значений оксидных инкрементов (табл. 3) и уравнений (5), (6)

| Минерал (формула) | $-\Delta_f G^\circ$, кДж/моль | Калибровочное соединение |
|---|--------------------------------|-------------------------------|
| Фуронгит $Al_4(UO_2)_4(PO_4)_6(OH)_2 \cdot 19.5H_2O$ | 17442.927 | $Al(PO_4)_2(OH) \cdot 11H_2O$ |
| Мореаунит $Al_3UO_2(PO_4)_3(OH)_2 \cdot 13H_2O$ | 9411.698 | ««« |
| Мандит $Al(UO_2)_3(PO_4)_2(OH)_3 \cdot 5.5H_2O$ | 7478.856 | ««« |
| Фуралюмит $Al_2(UO_2)_3(PO_4)_2(OH)_6 \cdot 10H_2O$ | 9901.129 | ««« |
| Ранункулит $AlUO_2(PO_3OH)(OH)_3 \cdot 4H_2O$ | 4248.266 | ««« |
| Сабугалит $Al(UO_2)_4(PO_4)_4 \cdot 16H_2O$ | 12476.750 | ««« |
| Тридголдит $Al(UO_2)_2(PO_4)_2OH \cdot 8H_2O$ | 6729.141 | ««« |
| Триангулит $Al_3(UO_2)_4(PO_4)_4(OH)_5 \cdot 5H_2O$ | 11820.286 | ««« |
| Упалит $Al(UO_2)_3(PO_4)_2O(OH) \cdot 7H_2O$ | 7609.832 | ««« |
| Ураношпатит $Al(UO_2)_2(PO_4)_2(OH) \cdot 20H_2O$ | 9872.575 | ««« |
| Девиндтит $Pb_3\{H(UO_2)_3O_2(PO_4)_2\}_2 \cdot 12H_2O$ | 14026.868 | $Pb(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ |
| Думонтит $Pb_2(UO_2)_3O_2(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$ | 6743.578 | ««« |
| Парсонсит $Pb_2UO_2(PO_4)_2$ | 3115.802 | ««« |
| Пржевальскит $Pb(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ | 5066.442 | ««« |
| Ренардит $Pb(UO_2)_4(PO_4)_2(OH)_4 \cdot 7H_2O$ | 8694.219 | ««« |
| Черниковит $(H_3O)(UO_2)(PO_4) \cdot 3H_2O$ | 3070.000 | $HPUO_6 \cdot 4H_2O$ |
| Метаванмеершиит $U(UO_2)_3(PO_4)_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$ | 7574.689 | ««« |
| Ванмеершиит $U(UO_2)_3(PO_4)_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$ | 8071.558 | ««« |
| Лермонтовит $U(IV)PO_4OH \cdot H_2O$ | 2234.865 | $U(HPO_4)_2 \cdot 4H_2O$ |
| Вячеславит $U(IV)PO_4OH \cdot 2.5H_2O$ | 2610.134 | ««« |
| Аутинит $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10H_2O$ | 7153.241 | $Ca(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$ |
| Аутинит $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 12H_2O$ | 7630.361 | ««« |
| Метааутинит $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | 6199.000 | ««« |
| Фуркалит $Ca_2(UO_2)_3O_2(PO_4)_2 \cdot 7H_2O$ | 8423.331 | ««« |
| Метаураноцирцит $Ba(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | 6225.000 | $Ba(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$ |
| Ураноцирцит $Ba(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10H_2O$ | 7205.733 | ««« |
| Метасалеит $Mg(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ | 6592.157 | $Mg(PO_4)_2 \cdot 10H_2O$ |
| Салеит $Mg(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10H_2O$ | 7069.000 | ««« |
| Фритцшеит $Mn(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ | 5106.327 | $Mn(PO_4)_2 \cdot 10H_2O$ |
| Лехнерит $Mn(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ | 6111.442 | ««« |
| Метаторбернит $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ | 6132.000 | $Cu(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ |
| Торбернит $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 12H_2O$ | 7088.140 | ««« |
| Урамарсит $NH_4H_3O(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | 6555.076 | $NH_4PUO_6 \cdot 3H_2O$ |
| Урамфит $NH_4UO_2PO_4 \cdot 3H_2O$ | 3153.000 | ««« |
| Франкоизит-(Ce) $Ce(UO_2)_3O(OH)(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | 7571.690 | $Ce(PO_4)_3 \cdot 18H_2O$ |
| Франкоизит-(Nd) $Nd(UO_2)_3O(OH)(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | 7509.624 | $Nd(PO_4)_3 \cdot 18H_2O$ |
| Метаанколеит $KUO_2PO_4 \cdot 3H_2O$ | 3123.000 | $KPUO_6 \cdot 3H_2O$ |
| Метааутинит $LiUO_2PO_4 \cdot 4H_2O$ | 3366.000 | $LiPUO_6 \cdot 4H_2O$ |
| Метааутинит $RbUO_2PO_4 \cdot 3H_2O$ | 3125.000 | $RbPUO_6 \cdot 3H_2O$ |
| Метааутинит $Cs_2(UO_2PO_4)_2 \cdot 5H_2O$ | 5980.205 | $CsPUO_6 \cdot 3H_2O$ |
| Метанатроаутинит $NaUO_2PO_4 \cdot 3H_2O$ | 3101.000 | $NaPUO_6 \cdot 3H_2O$ |

$$\delta = 2(\Delta_f G_L^\circ - \Delta_f G_C^\circ) / (\Delta_f G_L^\circ + \Delta_f G_C^\circ) \times 100\%, \quad (14)$$

где $\Delta_f G_L^\circ$ – литературные данные, $\Delta_f G_C^\circ$ – рассчитанные по моделям.

Положительные значения ошибок δ (14) соответствуют завышенным величинам $\Delta_f G^\circ$, отрицательные – заниженным по сравнению с опублико-

ванными данными.

Также были использованы средние по модулю ошибки: $\langle |\delta| \rangle = (\sum_n |\delta_n|) / n$, где n – количество элементов генеральной совокупности и $\langle |\delta_{UP}| \rangle = (\sum_n |\delta_n|) / n$, n – количество элементов для выборки уранофосфатов. Знаком \pm обозначены стандартные отклоне-

Таблица 5. Величины $\Delta_f G^\circ$ (кДж/моль), рассчитанные на основе сумм значений инкрементов (табл. 3) и уравнений (7)–(11)

| Минерал (формула) | $-\Delta_f G^\circ$, кДж/моль | Использованные инкременты |
|---|-----------------------------------|---|
| Алтупит $\text{AlTh}(\text{UO}_2)_7(\text{PO}_4)_4\text{O}_2(\text{OH})_5 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ | 17412.564 | $y^*[\text{Al}(\text{PUO}_6)_2(\text{OH}) \cdot 11\text{H}_2\text{O}] + y^*(\text{ThO}_2)$ (10) |
| Бассетит $\text{Fe}(\text{II})(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | 6709.542 | $y^*(\text{HPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) + y^*(\text{FeO})$ (9) |
| Бергенит $\text{Ca}_2\text{Ba}_4(\text{UO}_2)_9\text{O}_6(\text{PO}_4)_6 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ | 23819.579 | $y^*[\text{Ca}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + y^*(\text{BaO})$ (табл. 3) |
| ««« | 24122.202 | $y^*[\text{Ba}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + y^*(\text{CaO})$ (табл. 3) |
| Кокониноит $\text{Fe}(\text{III})_2\text{Al}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ | 13427.148 | $y^*[\text{Al}(\text{PUO}_6)_2(\text{OH}) \cdot 11\text{H}_2\text{O}] + y^*(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ (12) + $y^*(\text{SO}_3)$ (12) |
| Горакит $(\text{Bi}_7\text{O}_7\text{OH})[(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ | 10491.974 | $y^*(\text{HPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) + y^*(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ (7) + $y^*(\text{As}_2\text{O}_5)$ (12) |
| Камитугаит $\text{PbAl}(\text{UO}_2)_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_9 \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$ | 12030.261 | $y^*[\text{Pb}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}] + y^*(\text{Al}_2\text{O}_3)$ (табл. 3) |
| ««« | 11864.020 | $y^*[\text{Al}(\text{PUO}_6)_2(\text{OH}) \cdot 11\text{H}_2\text{O}] + y^*(\text{PbO})$ (табл. 3) |
| Лэйкбогаит $\text{NaCaFe}_2\text{H}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 9972.893 | $y^*(\text{NaPUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) + y^*(\text{CaO})$ (табл. 3) + $y^*(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ (8) |
| ««« | 9596.931 | $y^*[\text{Ca}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + y^*(\text{Na}_2\text{O})$ (табл. 3) + $y^*(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ (8) |
| Метааутинит $\text{AgUO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 2736.740 | $y^*(\text{HPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) + y^*(\text{Ag}_2\text{O})$ (11) |
| Метааутинит $\text{TlUO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 2825.626 | $y^*(\text{HPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) + y^*(\text{Tl}_2\text{O})$ (13) |
| Фосфовальпургит $\text{UO}_2\text{Bi}_4\text{O}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 4378.374 | $y^*(\text{HPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) + y^*(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ (7) |
| Фосфуранилит $\text{KCa}(\text{H}_3\text{O})_3(\text{UO}_2)_7(\text{PO}_4)_4\text{O}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 16466.120 | $y^*(\text{KPUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) + y^*(\text{CaO})$ (табл. 3) |
| ««« | 15804.712 | $y^*[\text{Ca}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + y^*(\text{K}_2\text{O})$ (табл. 3) |
| Шреинит $\text{Pb}(\text{UO}_2)_4(\text{BiO})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 9184.982 | $y^*[\text{Pb}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}] + y^*(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ (7) |
| Ульрихит $\text{CaCuUO}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 4699.457 | $y^*[\text{Ca}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + y^*(\text{CuO})$ (табл. 3) |
| ««« | 4659.864 | $y^*[\text{Cu}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}] + y^*(\text{CaO})$ (табл. 3) |
| Воктенит $\text{Fe}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_4\text{OH} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 11631.016 | $y^*(\text{HPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) + y^*(\text{FeO})$ (9) + $y^*(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ (8) |
| Ингджангит $\text{K}_2\text{Ca}(\text{UO}_2)_7(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 15698.049 | $y^*(\text{KPUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) + y^*(\text{CaO})$ (табл. 3) |
| ««« | 14969.751 | $y^*[\text{Ca}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + y^*(\text{K}_2\text{O})$ (табл. 3) |
| Нингиоит $\text{CaU}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 3818.690 | $y^*[\text{U}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] + y^*(\text{CaO})$ (табл. 3) |

ния. Результаты расчетов представлены в табл. 7.

Из табл. 7 можно видеть, что ошибки расчетов использованных трех методов примерно одного уровня, наибольшая точность характерна для метода [20]. Корреляционные методы нивелируют ошибки оценок посредством статистической минимизации отклонений. В отличие от них, разложения (4), получаемые для единственного калибровочного соединения и представленные в виде точного равенства, более чувствительны к надежности используемых данных. Например, для уранофосфатов щелочноземельных металлов в работах [31, 32] приводятся следующие значения: $\Delta_f G^\circ[\text{Ba}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = -6225$, $\Delta_f G^\circ[\text{Ca}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = -6199$, $\Delta_f G^\circ[\text{Mg}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}] = -7069$ (кДж/моль), а в работе [33] – $\Delta_f G^\circ[\text{Ba}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}] = -5909$, $\Delta_f G^\circ[\text{Ca}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}] = -6139$, $\Delta_f G^\circ[\text{Mg}(\text{PUO}_6)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}] = -6136$ кДж/моль, срав-

нение которых указывает на значительное несоответствие данных. Использование разложений (4) по данным работы [33] приводит к неприемлемым ошибкам ($\delta \sim 10\%$) в оценках соединений урана с щелочноземельными элементами. Вероятно, в этой работе ошибочно определены количества кристаллизационной воды в составах уранофосфатов. Как следствие, следует с осторожностью использовать значения инкрементов для уранофосфатов стронция из табл. 3.

Среди множества рассмотренных (табл. 7) соединений большими отклонениями характеризуются оценки для веществ класса оксидов (гидроксидов) урана, увеличивая средние по модулю $\langle \delta \rangle$ ошибки, особенно для расчетов с использованием инкрементов, полученных по уравнениям (4). Средние по модулю ошибки для уранофосфатов $\langle \delta_{\text{UP}} \rangle$ значительно ниже. Следовательно, полученное в настоящей работе множество оксидных

Таблица 6. Оксидные инкременты g_i (кДж/моль) для величин $\Delta_f G^\circ$, полученные в работах [27, 28], y^* – в настоящей работе^a

| Оксиды | $-g_i$, кДж/моль [27] | $-g_i$, кДж/моль [28] | $-y^*$, кДж/моль |
|-----------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| UO ₃ | 1183.370 | 1162.180 | 1203.257 ± 57.4 |
| P ₂ O ₅ | 1636.940 | 1645.660 | 1471.831 ± 63.1 |
| Li ₂ O | – | 691.010 | 666.318 |
| Na ₂ O | 665.220 | 688.590 | 499.006 |
| K ₂ O | 751.280 | 636.320 | 458.449 |
| Rb ₂ O | – | 637.920 | 441.397 |
| Cs ₂ O | – | 643.220 | 450.832 |
| (NH ₄) ₂ O | 359.620 | – | 393.515 |
| MgO | 628.520 | 587.420 | 678.598 |
| CaO | 742.460 | 722.720 | 724.776 |
| BaO | – | 724.460 | 660.373 |
| FeO | 269.530 | – | 321.108 (9) |
| CoO | 251.880 | – | 283.101 |
| NiO | 233.410 | – | 281.106 |
| ZnO | 338.130 | – | 372.394 |
| CuO | 135.980 | – | 238.573 |
| PbO | 242.410 | – | 266.206 |
| Al ₂ O ₃ | 1613.880 | – | 1701.112 |
| H ₂ O(H) | 227.540 | 237.080 | – |
| H ₂ O(OH) | 255.040 | 237.080 | – |
| H ₂ O(крист.) | 239.100 | 240.300 | 259.227 ± 16.3 |

^a Прочерк – отсутствие данных, жирный шрифт – средние значения из табл. 3.

инкрементов с большей точностью применимо для оценок $\Delta_f G^\circ$ уранофосфатных соединений.

Из данных табл. 3 можно видеть, что значения инкрементов для оксидов урана и фосфора значительно отличаются для двух групп соединений, одну из которых представляют уранофосфаты щелочных, щелочноземельных металлов, меди, аммония и $\text{HPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, для которых средние $\langle y^*(\text{UO}_3) \rangle = -1256.364 \pm 17.2$, $\langle y^*(\text{P}_2\text{O}_5) \rangle = -1528.617 \pm 25.2$ кДж/моль, для остальной группы уранофосфатов $\langle y^*(\text{UO}_3) \rangle = -1144.840 \pm 24.2$, $\langle y^*(\text{P}_2\text{O}_5) \rangle = -1407.740 \pm 7.9$ кДж/моль. Таким образом, средние значения оксидных вкладов урана и фосфора для этих двух групп соединений отличаются на величину около 100 кДж/моль с отклонением в одну сторону. Точность оценок для второй группы соединений провести сложно ввиду отсутствия экспериментальных значений потенциалов, среди которых в табл. 7 присутствуют данные только для уранофосфатов кобальта и никеля. Максимальная ошибка оценок характерна для $\text{NH}_4\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, связанная с максимальным несоответствием экспериментальных значений $\Delta_f G^\circ$.

Отметим, что в отличие от корреляционных методов, использующих эмпирические закономерности, решения прямых задач (2) имеют физический смысл определения термодинамических равновесий в гетерогенной смеси компонентов реакций (1) при стандартных температуре и давлении.

Значения оксидных инкрементов, полученных разными методами (табл. 6), отличаются между собой, и их применение в сочетании друг с другом может приводить к увеличению ошибок расчетов, что можно видеть в значительных расхождениях значений потенциалов ряда минералов, оцененных с использованием разных сочетаний полученных в настоящей работе инкрементов (табл. 5). Выделим из табл. 5 минералы, для которых можно рассчитать потенциалы с использованием данных корреляционных моделей [27, 28], и приведем их значения в сравнительной таблице (табл. 8), из которой заметно, что оценки по трем различным методам характеризуются незначительными отклонениями друг от друга.

Предлагаемый алгоритм расчёта $\Delta_f G^\circ$ уранофосфатов обладает близкими относительными ошибками оценок (1%) в сравнении с известными

Таблица 7. Оценки ошибок δ (14) расчетов $\Delta_f G^\circ$ (кДж/моль) с использованием оксидных вкладов^a

| Соединение (минерал) | $-\Delta_f G^\circ$, кДж/моль [ссылка] | $-\Delta_f G^\circ$, кДж/моль, расчет по [27], δ (14) | $-\Delta_f G^\circ$, кДж/моль, расчет по [28], δ (14) | $-\Delta_f G^\circ$, кДж/моль, расчет по данным настоящей работы, δ (14) | Калибровочные соединения |
|---|---|--|--|---|---|
| Ba(UO ₂) ₆ O ₄ (OH) ₆ ·4H ₂ O (биллиетит) | 9387.000 [28] | – | 9369.980, 0.18 | 9210.789, 1.89 | Ba(PUO ₆) ₂ ·6H ₂ O |
| Ba(UO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ ·6H ₂ O (метаураноцирцит) | 6221.828 [19] | – | 6136.280, 1.38 | 6225.000, –0.05 | ««« |
| ««« | 6225.000 [32] | – | 6136.280, 1.44 | 6225.000, 0.00 | ««« |
| Ca(UO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ ·10H ₂ O (аутинит) | 7147.000 [19] | 7137.140, 0.14 | 7095.740, 0.72 | 7153.241, –0.09 | Ca(PUO ₆) ₂ ·6H ₂ O |
| ««« | 7223.040 [18] | 7137.140, 1.19 | 7095.740, 1.78 | 7153.241, 0.97 | ««« |
| Ca(PUO ₆) ₂ ·6H ₂ O | 6199.000 [33] | 6180.740, 0.29 | 6134.540, 1.05 | 6199.000, 0.00 | ««« |
| Ca(UO ₂) ₆ O ₄ (OH) ₆ ·8H ₂ O (беккерелит) | 10301.591 [51] | 10520.600, –2.10 | 10329.440, –0.27 | 10914.908, –5.78 | ««« |
| CaU ₂ O ₇ ·3H ₂ O | 3747.756 [54] | 3826.500, –2.08 | 3767.980, –0.54 | 3962.447, –5.57 | ««« |
| CaU(PO ₄) ₂ ·2H ₂ O (нингиоит) | 3915.600 [48] | – | – | 3818.690, 2.51 | U(HPO ₄) ₂ ·4H ₂ O + y*(CaO) (табл. 3) |
| ««« | 3756.683 [18] | – | – | 3818.690, –1.64 | ««« |
| Co(UO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ ·7H ₂ O | 5937.400 [48] | 5929.260, 0.14 | – | 5797.857, 2.37 | Co(PUO ₆) ₂ ·12H ₂ O |
| Co(UO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O | 5947.100 [19] | 6168.360, –3.65 | – | 6054.686, –1.79 | ««« |
| Co(PUO ₆) ₂ ·12H ₂ O | 7082.000 [34] | 7124.760, –0.60 | – | 7082.000, 0.00 | ««« |
| CsUO ₂ OOH | 1669.385 [51] | – | 1602.330, 4.10 | 1637.926, 1.90 | CsPUO ₆ ·3H ₂ O |
| CsPUO ₆ ·3H ₂ O | 3134.000 [30] | – | 3027.520, 3.46 | 3134.000, 0.00 | ««« |
| Cu(UO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O | 6071.200 [48] | 6052.460, 0.31 | – | 6132.000, –1.00 | Cu(PUO ₆) ₂ ·8H ₂ O |
| ««« | 6132.000 [34] | 6052.460, 1.31 | – | 6132.000, 0.00 | ««« |
| (H ₃ O) _{0.4} Cu _{0.8} (UO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ ·7.6H ₂ O (мегаторбернит) | 6100.000 [20] | 6052.460, 0.78 | 6070.772, 0.48 | 6132.092, –0.52 | ««« |
| HPUO ₆ ·4H ₂ O | 3070.000 [30] | 3072.010, –0.07 | 3064.750, 0.17 | 3070.000, 0.00 | HPUO ₆ ·4H ₂ O |
| H ₂ (UO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ | 4217.500 [48] | 4231.220, –0.32 | 4207.100, 0.25 | 4152.523, 1.55 | ««« |
| H ₂ (UO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ ·10H ₂ O | 6605.600 [48] | 6622.220, –0.25 | 6610.100, –0.07 | 6636.869, –0.47 | ««« |
| ««« | 6679.640 [18] | 6622.220, 0.86 | 6610.100, 1.05 | 6636.869, 0.64 | ««« |
| (H ₃ O)(UO ₂)(PO ₄)·3H ₂ O (черниковит) | 3049.668 [19] | 3072.010, –0.73 | 3064.750, –0.49 | 3070.000, –0.66 | ««« |
| K ₂ (UO ₂) ₆ O ₄ (OH) ₆ ·7H ₂ O (компригнацит) | 10104.683 [51] | 10290.320, –1.82 | 10002.740, 1.01 | 10896.962, –7.54 | KPUO ₆ ·3H ₂ O |

Таблица 7. (Продолжение)

| Соединение (минерал) | $-\Delta_f G^\circ$, кДж/моль [ссылка] | $-\Delta_f G^\circ$, кДж/моль, расчет по [27], δ (14) | $-\Delta_f G^\circ$, кДж/моль, расчет по [28], δ (14) | $-\Delta_f G^\circ$, кДж/моль, расчет по данным настоящей работы, δ (14) | Калибровочные соединения |
|--|---|--|--|---|--|
| KUO ₂ PO ₄ | 2386.600 [48] | 2377.480, 0.38 | 2303.170, 3.56 | 2268.174, 5.09 | ««« |
| KUO ₂ PO ₄ ·3H ₂ O | 3098.200 [48] | 3094.780, 0.40 | 3024.070, 2.42 | 3123.000, -0.80 | ««« |
| ««« | 3123.000 [30] | 3094.780, 0.91 | 3024.070, 3.22 | 3123.000, 0.00 | ««« |
| KUO ₂ PO ₄ ·4H ₂ O (метаанколеит) | 3341.077 [19] | 3333.880, 0.22 | 3264.370, 2.32 | 3407.941, -1.98 | ««« |
| K ₂ U ₂ O ₇ ·1.5H ₂ O | 3400.699 [53] | 3476.670, 2.21 | 3321.130, 2.37 | 3415.560, -0.44 | ««« |
| K ₂ U ₆ O ₁₉ ·11H ₂ O | 10334.455 [53] | 10481.600, -1.41 | 10252.700, 0.79 | 11181.904, -7.88 | ««« |
| NaUO ₂ OOH (кларкит) | 1638.458 [51] | 1643.500, 0.53 | 1625.015, 0.82 | 1641.651, -1.95 | NaPUO ₆ ·3H ₂ O |
| Na _{0.34} UO ₂ O _{0.67} OH·1.2H ₂ O (Na-компригнацит) | 1822.700 [52] | 1710.897, 6.33 | 1686.140, 7.78 | 1894.348, -3.85 | ««« |
| Na ₂ U ₂ O ₇ ·H ₂ O | 3238.665 [54] | 3271.060, -1.00 | 3253.250, -0.45 | 3283.302, -1.37 | ««« |
| Na ₂ U ₂ O ₇ ·1.5H ₂ O | 3398.340 [18] | 3390.610, 0.23 | 3373.400, 0.74 | 3421.860, -0.70 | ««« |
| NaPUO ₆ ·3H ₂ O | 3101.000 [30] | 3051.750, 1.60 | 3050.205, 1.65 | 3101.000, 0.00 | ««« |
| NH ₄ UO ₂ PO ₄ | 2201.600 [48] | 2181.650, 0.91 | – | 2261.331, -2.67 | NH ₄ PUO ₆ ·3H ₂ O |
| NH ₄ UO ₂ PO ₄ ·3H ₂ O | 2907.600 [48] | 2898.950, 0.30 | – | 3153.000, -8.10 | ««« |
| ««« | 3153.000 [30] | 2898.950, 8.40 | – | 3153.000, 0.00 | ««« |
| Ni(UO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ ·7H ₂ O | 5926.300 [48] | 5910.790, 0.26 | – | 5797.868, 2.19 | Ni(PUO ₆) ₂ ·12H ₂ O |
| Ni(UO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O | 5940.023 [19] | 6149.890, -3.47 | – | 6054.894, -1.91 | ««« |
| Ni(PUO ₆) ₂ ·12H ₂ O | 7083.000 [34] | 7106.290, -0.33 | – | 7083.000, 0.00 | ««« |
| UO ₂ HPO ₄ | 2102.900 [48] | 2115.610, -0.60 | 2103.550, -0.03 | 2076.261, 1.27 | HPUO ₆ ·4H ₂ O |
| UO ₂ HPO ₄ ·4H ₂ O | 3051.300 [44] | 3072.010, -0.67 | 3064.750, -0.44 | 3070.000, -0.61 | ««« |
| (UO ₂) ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | 6138.967 [44] | 6143.450, -0.07 | 6093.400, 0.75 | 6112.041, 0.44 | ««« |
| (UO ₂) ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | 6145.000 [29] | 6143.450, 0.03 | 6093.400, 0.84 | 6112.041, 0.54 | ««« |
| (UO ₂) ₃ (PO ₄) ₂ ·6H ₂ O | 6618.000 [44] | 6621.650, -0.06 | 6574.000, 0.67 | 6608.910, 0.14 | ««« |
| U(HPO ₄) ₂ | 2866.400 [44] | – | – | 2843.735, 0.79 | U(HPO ₄) ₂ ·4H ₂ O |
| Средняя ошибка $\langle \delta \rangle$, % | – | 1.20 | 1.43 | 1.69 | – |
| Средняя ошибка $\langle \delta_{UP} \rangle$, % | – | 1.01 | 1.28 | 1.17 | – |

^a Прочерк – отсутствие данных, $\langle|\delta|\rangle$ – средняя по модулю ошибка (%) для всех соединений, представленных в таблице, $\langle|\delta_{UP}|\rangle$ – для соединений класса уранофосфатов.

Таблица 8. Сравнение величин $-\Delta_f G^\circ$, кДж/моль, оцененных разными способами^a

| Минерал (формула) | Из табл. 5 | Расчет по [27] | Расчет по [28] |
|---|-------------------------|----------------|----------------|
| Фосфуранилит $\text{KCa}(\text{H}_3\text{O})_3(\text{UO}_2)_7(\text{PO}_4)_4\text{O}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 16466.120, 15804.712 | 15646.980 | 15250.930 |
| Ингджиангит $\text{K}_2\text{Ca}(\text{UO}_2)_7(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 15698.049, 14969.751 | 14938.660 | 15466.380 |
| Камитугаит $\text{PbAl}(\text{UO}_2)_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_9 \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$ | 12030.261, 11864.020 | 12022.270 | – |
| Ульрихит $\text{CaCuUO}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 4699.457, 4659.864 | 4655.150 | – |
| Бассетит $\text{Fe}(\text{II})(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | 6709.542 | 6664.210 | – |
| Бергенит $\text{Ca}_2\text{Ba}_4(\text{UO}_2)_9\text{O}_6(\text{PO}_4)_6 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ | 23819.579, 24122.202 | – | 23584.680 |

^a Прочерк – отсутствие данных.

корреляционными методами [21, 27, 28] и дает дополнительные значения оксидных инкрементов, отсутствующих в этих работах [UO_2 , BaO , Cs_2O , $(\text{NH}_4)_2\text{O}$, NiO и др.], что позволяет проводить оценки более широкого множества соединений и минералов.

Для рассмотренного в работе подхода хорошо использовать достоверные термодинамические характеристики минералов комплексных химических составов, например, горакита с формулой $(\text{Bi}_{7.01}\text{Pb}_{0.14})\text{O}_7\text{OH}[(\text{U}_{1.01}\text{O}_2)_4(\text{P}_{1.03}\text{O}_4)_4(\text{As}_{0.74}\text{Si}_{0.23}\text{O}_4)_2(\text{OH})_2] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ [55] и др.

Полученные значения $\Delta_f G^\circ$ минералов могут быть использованы в моделировании геохимических процессов с их участием.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Белова Л.Н. // Геология руд. месторождений. 2000. Т. 42, № 2. С. 113.
- Gaskova O.L., Boguslavsky A.E., Shemelina O.V. // Appl. Geochem. 2015. Vol. 55 P. 152.
- Sharifronizi M., Szymanowski J.E.S., Sigmon G.E., Fein J.B., Burns P.C., Navrotsky A. // Chem. Geol. 2016. Vol. 447. P. 54.
- Dutova E.M., Nikitenkov A.N., Pokrovskiy V.D., Banks, D., Frengstad, B.S., Parnachev, V.P. // J. Environ. Radioact. 2017. Vol. 178–179. P. 63.
- Страховенко В.Д., Гаськова О.Л. // Геология и геофизика. 2018. Т. 59, № 4. С. 467.
- Timofeev A., Migdisov A.A., Williams-Jones A.E., Roback R., Nelson A.T., Xu H. // Nat. Commun. 2018. Vol. 9. P. 1469.
- Perdrial N., Vázquez-Ortega A., Wang G., Kanematsu M., Mueller K.T., Um W., Steefel C.I., O'Day P.A., Chorover J. // Appl. Geochem. 2018. Vol. 89. P. 109.
- Yu C., Berger T., Drake H., Song Z., Peltol P., Åströma M.E. // Sci. Total Environ. 2019. Vol. 663. P. 16.
- Winde F., Hoffman E., Espina C., Schuz J. // J. Geochem. Explor. 2019. Vol. 204. P. 167.
- Neiva A.M.R., Carvalho P.C.S., Antunes I.M.H.R., Albuquerque M.T.D., Santosa A.C.S., Cunhac P.P., Henriques S.B.A. // J. Geochem. Explor. 2019. Vol. 202. P. 35.
- Wu Y., Wang Y., Guo W. // J. Contam. Hydrol. 2019. Vol. 222. P. 41.
- Сафонов А.В., Богуславский А.Е., Болдырев К.А., Зайцева Л.В. // Геохимия. 2019. Т. 64, №6. С. 644.
- Hamza M.F., El-Aassy I.E., Guibal E. // Miner. Eng. 2019. Vol. 133. P. 38.
- Situm A., Beam J.C., Hughes K.A., Rowson J., Essilfie-Dughan J., Crawford A., Grosvenor A.P. // Appl. Geochem. 2020, p. 104459. doi 10.1016/j.apgeochem.2019.104459
- Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Гео. 2010. 287 с.
- IMA, 2020. The New IMA List of Minerals—a Work in Progress. Updated: January, 2020. <http://cnmnc.main.jp>.
- Кристаллографическая и кристаллохимическая база данных для минералов и их структурных аналогов. <http://mincryst.iem.ac.ru>
- Muto T. // Miner. Mag. 1965. Vol. 4, N 4. P. 245.
- Vochten R.F., Haverbeke L., Springel K. // Miner. Mag. 1992. Vol. 56. P. 367.
- Cretaz F., Szenknect S., Clavier N., Vitorge P., Mesbah A., Michael Descostes M., Poinssot C., Dacheux N. // J. Nucl. Mater. 2013. Vol. 442. P. 195.
- Карпов И.К., Кашик С.А. // Геохимия. 1968. № 7. С. 806.

22. Бычинский В.А., Королева О.Н., Ощепкова А.В., Штенберг М.В. // Изв. Томского политех. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329, № 5. С. 48.
23. La Iglesia A., Felix J.F. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1994. Vol. 58, N 19. P. 3983.
24. Clark S.B., Ewing R.C., Schaumlöffel J.C. // J. Alloys Compd. 1998. Vol. 271–273. P. 189.
25. Garofalo P., Audetat A., Gunther D., Heinrich C.A., Ridley J. // Am. Mineral. 2000. Vol. 85. P. 78.
26. Gaboreau S., Vieillard Ph. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2004. Vol. 68. P. 3307.
27. La Iglesia A. // Estud. Geol. 2009. Vol. 65. P. 109.
28. Chen F., Ewing R.C., Clark S.B. // Am. Mineral. 1999. Vol. 84. P. 650.
29. Нипрук О.В., Черноруков Н.Г., Пыхова Ю.П., Годованова Н.С., Еремينا А.А. // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 5. С. 410.
30. Черноруков Н.Г., Нипрук О.В., Пыхова Ю.П., Годованова Н.С. // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 4. С. 307.
31. Сулейманов Е.В., Черноруков Н.Г., Веридусова В.В. // Радиохимия. 2006. Т. 48, № 2. С. 144.
32. Сулейманов Е.В., Черноруков Н.Г., Веридусова В.В., Нипрук О.В. // Радиохимия. 2006. Т. 48, № 2. С. 141.
33. Нипрук О.В., Пыхова Ю.П., Черноруков Н.Г., Годованова Н.С., Абражеев Р.В. // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 5. С. 403.
34. Нипрук О.В., Черноруков Н.Г., Годованова Н.С., Арова М.И. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 6. С. 514.
35. Chernorukov N.G., Karyakin N.V., Suleimanov E.V., Barch S.V., Alimzhanov M.I. // Radiochemistry. 2002. Vol. 44. P. 216.
36. Пыхова Ю. П. Автореф. дис. ... к.х.н. Нижний Новгород, 2011.
37. Еремин О.В., Винниченко С.В., Юргенсон Г.А. // Докл. АН. 2006. Т. 409, № 3. С. 386.
38. Еремин О.В., Русаль О.С., Бычинский В.А., Чудненко К.В., Фомичев С.В., Кренив В.А. // ЖНХ. 2015. Т. 60, № 8. С. 1048.
39. Eremín O.V. // Phys. Chem.: Indian J. 2015, № 10. С. 90.
40. Еремин О.В. // Геохимия. 2014. № 9. С. 859.
41. Еремин О.В., Эпова Е.С., Русаль О.С., Филенко Р.А., Бычинский В.А., Чудненко К.В., Фомичев С.В., Кренив В.А. // ЖНХ. 2016. Т. 61, № 8. С. 1053.
42. Еремин О.В., Юргенсон Г.А., Солодухина М.А., Эпова Е.С. // Минералогия техногенеза. 2018, № 19. С. 103.
43. Еремин О.В., Русаль О.С., Солодухина М.А., Эпова Е.С. // ЖФХ. 2020, № 4. doi 10.31857/S0044453720040044
44. Guillaumont R., Fanghanel T., Fuger J., Grenthe, I., Neck, V., Palmer, D.A., Rand, M.H. Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, and Plutonium. Amsterdam: Elsevier, 2003. 2nd ed.
45. Yokokawa H. // J. Natl. Chem. Lab. Ind. (Tsukuba Ibaraki, Japan). 1988. Vol. 83. P. 27.
46. Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumm R.H., Halow I., Bailey S.M., Churney K.L., Nuttall R.L. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1982. Vol. 11, suppl. 2.
47. Ogorodova L., Vígasina M., Mel'chakova L., Rusakov V., Kosova D., Ksenofontov D., Bryzgalov I. // J. Chem. Thermodyn. 2017. Vol. 110. P. 193.
48. Vieillard, P., Tardy, Y. Thermochemical Properties of Phosphates // Phosphate Minerals / Eds J.O. Nriagu, P.B. Moore. Berlin: Springer, 1984. 442 p.
49. Majzlan J., Amoako F., Kindlova H., Drahotka P. // Appl. Geochem. 2015. Vol. 61. P. 294.
50. Mercury L., Vieillard Ph., Tardy Y. // Appl. Geochem. 2001. Vol. 16. P. 161.
51. Gorman-Lewis D., Burns P.C., Fein J.B. // J. Chem. Thermodyn. 2008. Vol. 40. P. 335.
52. Shvareva T.Y., Fein, J.B., Navrotsky A. // Ind. Eng. Chem. Res. 2012. Vol. 51. P. 605.
53. Cevirim-Papaioannou N., Yalcintas E., Gaona X., Altmaier M., Geckeis H. // Appl. Geochem. 2018. Vol. 98. P. 237.
54. Muhr-Ebert E.L., Wagner F., Walther C. // Appl. Geochem. 2019. Vol. 100. P. 213.
55. Plasil J., Kampf A.R., Sejkora J., Cejka J., Skoda R., Tvrđy J. // J. Geosci. 2018. Vol. 63. P. 265.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УНИФИЦИРОВАННОЙ МОДЕЛИ С РАЗБАВЛЕНИЕМ ТБФ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ЭКСТРАКЦИИ НИТРАТОВ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНЫХ АКТИНИДОВ, ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

© 2020 г. Е. А. Пузиков*, Б. Я. Зильберман, Н. Д. Голецкий, И. В. Блажева, А. С. Кудинов

Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мурунский пр., д. 28

**e-mail: egor_puzikov@mail.ru*

Получена 16.02.2020, после доработки 21.03.2020, принята к публикации 22.03.2020

На основе литературных и собственных экспериментальных данных создана унифицированная математическая модель, описывающая распределение уранилнитрата, азотной кислоты и четырехвалентных элементов в ТБФ с учетом его разбавления при их распределении в нейтральных и кислых системах в широком диапазоне концентраций компонентов. В качестве базовых значений концентрационных констант равновесий приняты их величины, рассчитанные для чистого ТБФ. В этом случае увеличение концентрации разбавителя приводит к линейной зависимости логарифмов констант экстракции от концентрации ТБФ с параметром a , значение которого отражает влияние природы разбавителя. При этом предполагается параллельное протекание нескольких реакций комплексообразования в водной и органической фазах и нестехиометрического физико-химического взаимодействия компонентов. Значения констант равновесий реакций экстракции и соответствующих им параметров a определены для четырехвалентных тория, урана, плутония, нептуния, циркония и гафния, что позволило описать их экстракцию растворами ТБФ в углеводородном разбавителе в диапазоне концентраций экстрагента от 5 до 100 об%. Погрешность расчета коэффициентов распределения по модели не превышает 12%.

Ключевые слова: экстракция, актиниды(IV), цирконий, гафний, азотная кислота, трибутилфосфат, математическое моделирование

DOI: 10.31857/S0033831120040061

В работах [1–3] был предложен унифицированный мультиреакционный подход к описанию межфазных равновесий с участием трибутилфосфата (ТБФ) любой концентрации при экстракции трех- и шестивалентных элементов из азотнокислых растворов. Суть унифицированной модели состоит в том, что коэффициенты распределения компонентов привязываются к их концентрации, при этом для описания равновесия принимается, что компонент может участвовать в нескольких параллельно протекающих реакциях. За базовую концентрацию экстрагента принимается чистый ТБФ, а его разбавление учитывается введением линейной зависимости логарифма константы

сольватобразования от концентрации ТБФ, что делает возможным сопоставить действие различных разбавителей.

Целью данной работы является распространение унифицированной модели на описание экстракции в ТБФ различной концентрации четырехвалентных тория, урана, нептуния, плутония, циркония и гафния из азотнокислых растворов, в том числе в присутствии уранилнитрата. Четырехвалентные актиниды и цирконий являются традиционными участниками Пурекс-процесса, а для разделения циркония и гафния при их промышленном производстве также используют концентрированные растворы ТБФ [4, 5]. Экспериментальные

Таблица 1. Систематизированные уравнения и параметры математической модели экстракции четырехвалентных актиноидов в ТБФ

| № уравнения | Уравнение | Константа | | | | | | Параметр α | | | | | |
|-------------|--|--------------------|------|-----------------|-------|----------------------|----------------------|-------------------|------|-------|-------|------|-------|
| | | Th(V) | U(V) | Np(V) | Pu(V) | Zr | Hf | Th(V) | U(V) | Np(V) | Pu(V) | Zr | Hf |
| 3.1 | $\text{MeNO}_3^+(\text{aq}) + 3\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 2\text{TBP}(\text{s}) \leftrightarrow \text{Me}(\text{NO}_3)_4(\text{TBP})_2(\text{s})$ | - | 0.17 | 2.0 | 0.90 | - | - | 0.18 | 0.67 | 0.48 | - | - | - |
| 3.2 | $\text{MeNO}_3^+(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{aq}) = \text{Me}(\text{OH})_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$ | 1170 | 0.10 | 200 | 5.21 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 3.3 | $\text{Me}(\text{OH})_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 2\text{TBP}(\text{s}) \leftrightarrow \text{Me}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2(\text{s})$ | 0.35 | 7.00 | 5.6 | 3.5 | 1.02 | - | -0.07 | 0.01 | 0.14 | 4.5 | - | - |
| 3.4 | $\text{Me}(\text{OH})_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 2\text{TBP}(\text{s}) = [\text{Me}(\text{NO}_3)_4(\text{TBP})_2]_{(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{O}$ | 0.0015 | - | - | - | 10^{-6} | 4.5×10^{-5} | 0.87 | - | - | - | -5.1 | -0.25 |
| 3.5 | $\text{Me}(\text{OH})_2^{2+}(\text{aq}) + 3\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{NO}_3^-(\text{aq}) + \text{TBP}(\text{s}) = [\text{H TBP}]^+[\text{Me}(\text{NO}_3)_5]_{(\text{s})}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ | - | - | - | - | 1.2×10^{-5} | - | - | - | - | -1.96 | - | - |
| 3.13 | $\text{Me}(\text{OH})_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 6\text{NO}_3^- + \text{TBP} = \text{H}_2[\text{Me}(\text{NO}_3)_6] (\text{TBP}) + 2\text{H}_2\text{O}$ | 1×10^{-6} | - | - | - | - | 5×10^{-8} | - | - | - | - | - | -1.5 |
| 3.6 | $\text{MeNO}_3^+(\text{aq}) + 2\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 2[\text{HNO}_3\text{TBP}]_{(\text{s})} = [\text{H TBP}]^+[\text{Me}(\text{NO}_3)_5(\text{TBP})]_{(\text{s})}^- + \text{H}^+(\text{aq})$ | - | 0.01 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 3.7 | $2\text{Me}(\text{OH})_2^{2+}(\text{aq}) = [\text{Me}_2\text{O}(\text{OH})_2]_{(\text{aq})}^{4+} + \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ | - | 314 | - | - | 4 | 43 | - | - | - | - | - | - |
| 3.14 | $2\text{Me}(\text{OH})_2^{2+}(\text{aq}) = [\text{Me}_2\text{O}(\text{OH})_3]_{(\text{aq})}^{3+} + \text{H}^+(\text{aq})$ | - | - | 6×10^5 | 0.57 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 3.8 | $\text{Me}(\text{NO}_3)^{3+}(\text{aq}) + \text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{NO}_3^-(\text{aq}) = \text{Me}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]_{(\text{aq})}^{3+}$ | - | 15 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 3.9 | $\text{Me}(\text{OH})_2^{2+}(\text{aq}) + \text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq}) = [\text{MeNO}_3\text{OUO}_2]_{(\text{aq})}^{3+} + \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ | 3.0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 3.10 | $2\text{Me}(\text{OH})_2^{2+}(\text{aq}) + \text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) = \text{Me}_2\text{O}_2\text{UO}_2^{6+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ | - | - | 16.0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 3.11 | $\text{Me}(\text{OH})_2^{2+}(\text{aq}) + \text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) = \text{MeOUO}_2(\text{OH})_{(\text{aq})}^{3+} + \text{H}^+(\text{aq})$ | - | 60 | - | 0.6 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 3.12 | $\text{Me}(\text{NO}_3)_4(\text{TBP})_2(\text{s}) + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2(\text{s}) = [\text{UO}_2(\text{NO}_3)_5(\text{TBP})_2]_{(\text{s})} + 2\text{TBP}(\text{s})$ | 0.12 | 0.06 | 0.02 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

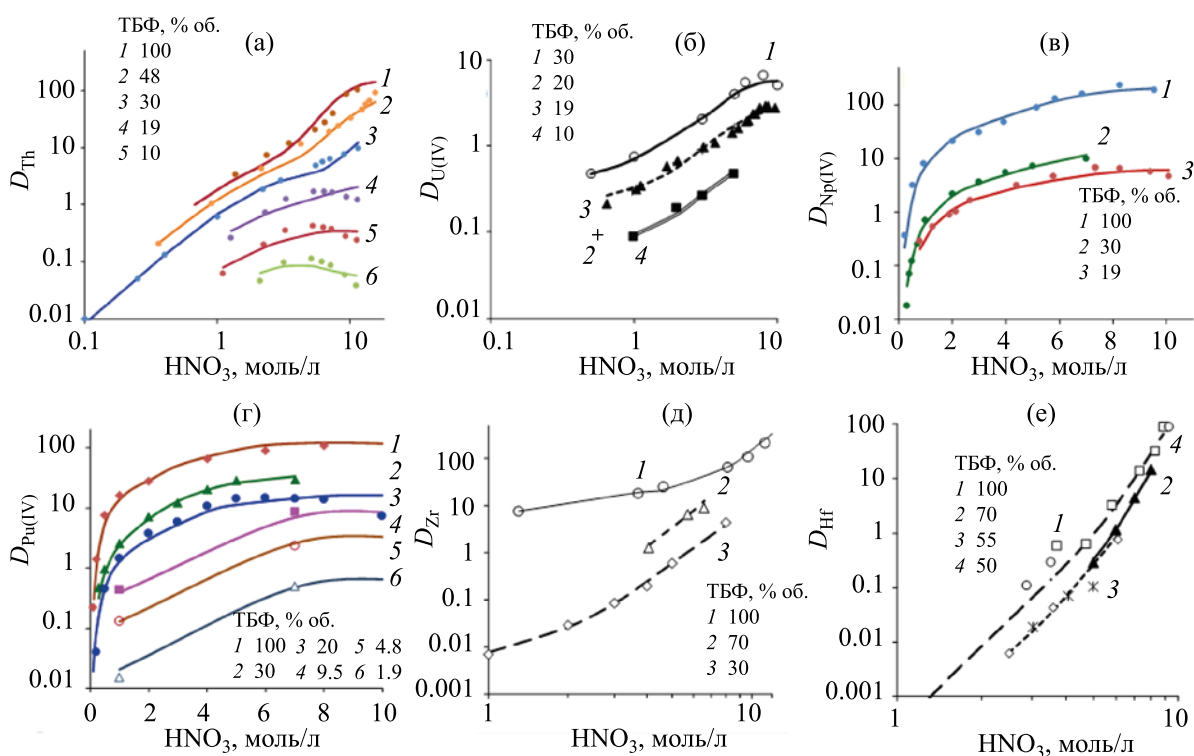


Рис. 1. Влияние азотной кислоты на распределение четырехвалентных Th (а), U (б), Np (в), Pu (г), Zr (д) и Hf (е) в ТБФ различной концентрации.

данные по экстракции вышеперечисленных элементов в 30% ТБФ взяты из работы [6], а для более высоких и более низких концентраций ТБФ – из работ [7–16], а также использованы собственные данные по экстракции Zr и Hf в 70%-ный ТБФ в Изопаре-L и в РЭД-3М.

Основные равновесия, имеющие место при экстракции четырехвалентных элементов, были предложены нами ранее в рамках мультиреакционной модели для 30%-ного ТБФ в предельных углеводородах [17], причем значения констант равновесий в водной фазе в настоящей работе не корректировались, за исключением констант равновесий реакций 3.2 и 3.14 для Pu(IV). Значения констант межфазных равновесий подбирали путем нахождения минимума суммы квадратов отклонений расчетных и экспериментальных коэффициентов распределения с использованием инструмента «Поиск решения» пакета Microsoft Excel, варьируя не более двух констант одновременно. Полученные зависимости констант равновесий от общей концентрации ТБФ аппроксимировали уравнением $\lg K = \lg K_{100} - a \lg(C_{\text{ТБФ}}/C_{100})$, где $\lg K_{100}$ – константа экстракции для 100%-ного ТБФ, $\lg K$ – кон-

станта экстракции при концентрации ТБФ $C_{\text{ТБФ}}$ а C_{100} – концентрация неразбавленного ТБФ.

Значения констант равновесий $\lg K_{100}$ и параметры a , отражающие влияние разбавления ТБФ, приведены в табл. 1.

Использование параметра a позволило описать влияние азотной кислоты на экстракцию микроколичеств тория в ТБФ различной концентрации в диапазоне от 10 до 100% (рис. 1, а) со среднеквадратичной погрешностью $\sim 8\%$. При этом следует отметить, что данные разных авторов, в частности, [8] и [11], различаются более чем на 40%. Предпочтение отдано более поздним данным [11], соответствующим более низким значениям коэффициентов распределения тория, вероятно, из-за более низкого содержания примесей дибутилфосфорной кислоты в ТБФ. Погрешность расчета коэффициентов распределения тория для 30%-ного ТБФ, для которого имеется наиболее подробная база данных, не изменилась и не превысила 7%. Кроме того, модель удовлетворительно описывает наиболее достоверные, на наш взгляд, данные работы [7] по влиянию собственной концентрации

Таблица 2. Сопоставление расчетных и экспериментальных значений коэффициентов распределения тория при его экстракции в 100%-ный ТБФ в присутствии азотной кислоты [7]

| Концентрация, моль/л | | | Рассчитанные по модели концентрации в органической фазе, моль/л | | | | | | Коэффициент распределения Th | | Погрешность, % |
|----------------------------|----------------------------------|-------------------|---|---------------------|----------|----------|-----------|----------|------------------------------|-------------|----------------|
| Th _{водн} | HNO ₃ _{водн} | Th _{орг} | HNO ₃ | ТБФ _{своб} | Th (3.3) | Th (3.4) | Th (3.13) | Th сумма | расчет | эксперимент | |
| 0.5 | 0.5 | 0.80 | 0.48 | 1.472 | 0.758 | 0.0033 | 0.000 | 0.76 | 1.52 | 1.60 | -5 |
| | 2.0 | 0.90 | 0.84 | 0.874 | 0.753 | 0.159 | 0.0007 | 0.91 | 1.82 | 1.80 | 1 |
| | 3.0 | 0.98 | 1.03 | 0.652 | 0.523 | 0.410 | 0.0037 | 0.94 | 1.87 | 1.95 | -4 |
| | 4.0 | 1.00 | 1.21 | 0.504 | 0.300 | 0.626 | 0.0092 | 0.94 | 1.87 | 2.00 | -6 |
| | 5.0 | 1.00 | 1.37 | 0.397 | 0.164 | 0.747 | 0.016 | 0.93 | 1.86 | 2.00 | -7 |
| | 6.0 | 0.95 | 1.53 | 0.319 | 0.092 | 0.803 | 0.024 | 0.92 | 1.84 | 1.90 | -3 |
| | 8.0 | 0.85 | 1.85 | 0.217 | 0.033 | 0.820 | 0.042 | 0.90 | 1.79 | 1.70 | 5 |
| 0.8 | 0.5 | 0.96 | 0.45 | 1.019 | 1.033 | 0.009 | 0.000 | 1.04 | 1.30 | 1.20 | 9 |
| | 2.0 | 1.04 | 0.79 | 0.651 | 0.798 | 0.266 | 0.0016 | 1.07 | 1.33 | 1.30 | 2 |
| | 3.0 | 1.12 | 0.99 | 0.508 | 0.486 | 0.549 | 0.0059 | 1.04 | 1.30 | 1.40 | -7 |
| | 4.0 | 1.08 | 1.17 | 0.402 | 0.263 | 0.742 | 0.013 | 1.02 | 1.27 | 1.35 | -6 |
| | 5.0 | 1.04 | 1.33 | 0.322 | 0.142 | 0.839 | 0.021 | 1.00 | 1.25 | 1.30 | -4 |
| | 6.0 | 1.00 | 1.49 | 0.261 | 0.080 | 0.878 | 0.030 | 0.99 | 1.23 | 1.25 | -1 |
| | 8.0 | 0.92 | 1.80 | 0.181 | 0.030 | 0.881 | 0.049 | 0.96 | 1.20 | 1.15 | 4 |
| 1.0 | 2.0 | 1.00 | 0.79 | 0.556 | 0.779 | 0.335 | 0.0022 | 1.12 | 1.12 | 1.00 | 12 |
| | 3.0 | 1.00 | 1.00 | 0.443 | 0.446 | 0.621 | 0.0075 | 1.07 | 1.07 | 1.00 | 7 |
| | 4.0 | 1.00 | 1.18 | 0.355 | 0.236 | 0.797 | 0.0149 | 1.05 | 1.05 | 1.00 | 5 |
| | 5.0 | 1.00 | 1.33 | 0.286 | 0.128 | 0.879 | 0.023 | 1.03 | 1.03 | 1.00 | 3 |
| | 6.0 | 1.00 | 1.48 | 0.234 | 0.073 | 0.910 | 0.033 | 1.02 | 1.02 | 1.00 | 2 |
| | 8.0 | 1.00 | 1.79 | 0.164 | 0.027 | 0.907 | 0.053 | 0.99 | 0.99 | 1.00 | -1 |
| | 11.0 | 0.95 | 2.31 | 0.106 | 0.0083 | 0.852 | 0.088 | 0.95 | 0.95 | 0.95 | 0 |
| 1.5 | 2.0 | 1.13 | 0.86 | 0.410 | 0.671 | 0.487 | 0.0042 | 1.16 | 0.78 | 0.75 | 3 |
| | 3.0 | 1.13 | 1.07 | 0.337 | 0.347 | 0.754 | 0.0113 | 1.11 | 0.74 | 0.75 | -1 |
| | 4.0 | 1.10 | 1.23 | 0.273 | 0.178 | 0.887 | 0.020 | 1.09 | 0.72 | 0.73 | -1 |
| | 5.0 | 1.07 | 1.38 | 0.223 | 0.097 | 0.942 | 0.030 | 1.07 | 0.71 | 0.71 | 0 |
| | 6.0 | 1.05 | 1.52 | 0.185 | 0.056 | 0.958 | 0.040 | 1.05 | 0.70 | 0.70 | 0 |
| | 8.0 | 1.05 | 1.82 | 0.133 | 0.022 | 0.944 | 0.063 | 1.03 | 0.69 | 0.70 | -2 |
| Сумма квадратов отклонений | | | | | | | | | | 6 | |

тория (от 0.5 до 1.5 моль/л Th) на его экстракцию в 100%-ный ТБФ при кислотности 0.5–11.0 моль/л (рис. 2). Сопоставление расчетных и экспериментальных значений коэффициентов распределения тория также приведено в табл. 2. Расчеты показывают, что основной вклад в общий коэффициент распределения тория в 100%-ный ТБФ при кислотности ниже 8 моль/л HNO₃ вносят уравнения (3.3) и (3.4), а при более высокой кислотности выявляется вклад уравнения (3.13).

Для четырехвалентного урана нами не были обнаружены экспериментальные данные по экстракции в 100%-ный ТБФ, а все найденные в литературе сведения относились к диапазону концентраций 30% и ниже (рис. 1, б) [16], что, вероятно, связано со склонностью четырехвалентного урана к образованию третьей фазы при экстракции более концентрированными растворами ТБФ. Следует отметить, что значения константы равновесия для реакции (3.3) практически не зависят от концентрации ТБФ (см. ниже).

Данные рис. 1, в, г свидетельствуют о том, что приведенные в табл. 1 значения K_{100} и a позволяют адекватно описать зависимость коэффициентов распределения микроколичеств Np(IV) и Pu(IV) от концентрации азотной кислоты в ТБФ в диапазоне его концентрации от 2 до 100%. Для циркония и гафния имеющиеся данные ограничены диапазоном концентраций 30–100% ТБФ (рис. 1, д, е), что связано более низкими значениями их коэффициентов распределения по сравнению с другими рассматриваемыми четырехвалентными элементами.

На рис. 3 показано влияние собственной концентрации четырехвалентного элемента в экстракте на его коэффициент распределения в ТБФ различной концентрации для Th, U(IV), Pu(IV), Zr и Hf. Для Np(IV) такие данные отсутствуют. Максимум на этих кривых обусловлен конкурирующим влиянием увеличения концентрации нитрат-иона (самовысаливанием) и сокращения доли «свобод-

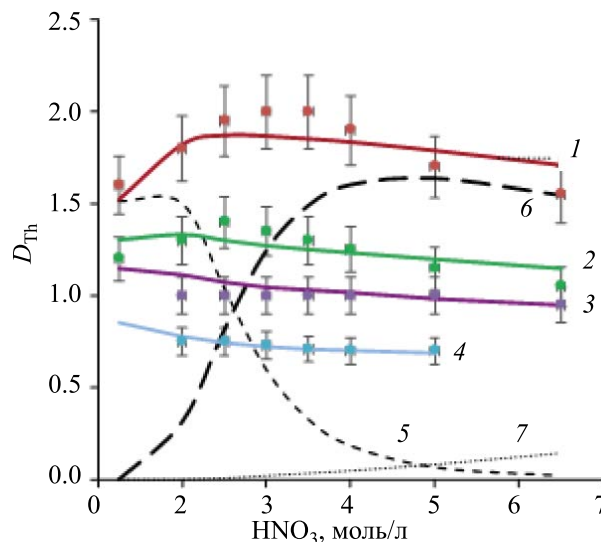


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения тория в 100%-ный ТБФ от концентрации HNO_3 при различной концентрации Th [7]. $\text{Th}_{\text{водн}}$, моль/л: (1) 0.5, (2) 0.8, (3) 1.0, (4) 1.5. Расчет для уравнения реакции: (5) 3.3, (6) 3.4, (7) 3.13.

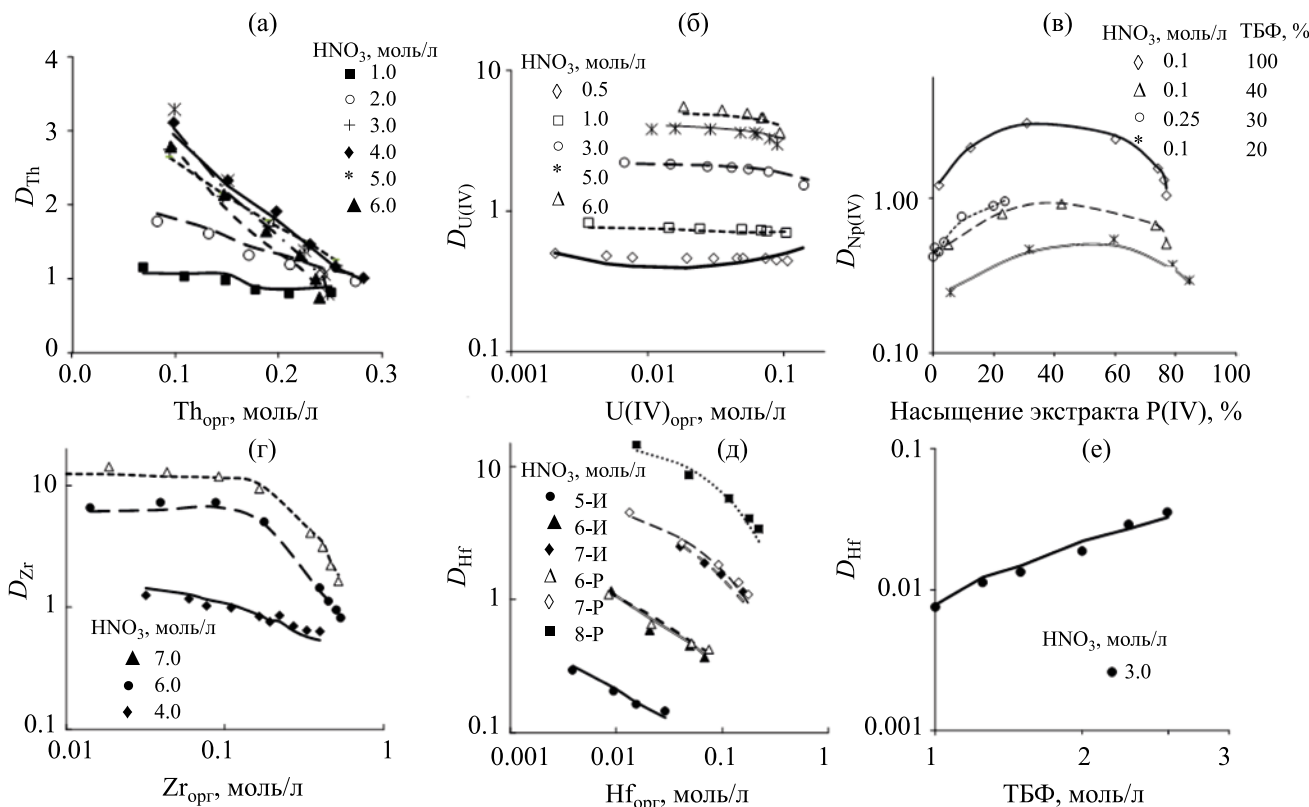


Рис. 3. Влияние насыщения органической фазы четырехвалентным элементом на его коэффициент распределения при экстракции в ТБФ различной концентрации при различной кислотности. а – Th [12], 40% ТБФ, б – U(IV), 30% ТБФ, [17], в – Pu(IV) [13], г – Zr, 70% ТБФ, д – Hf, 70%; е – влияние общей концентрации ТБФ на коэффициент распределения Hf [18].

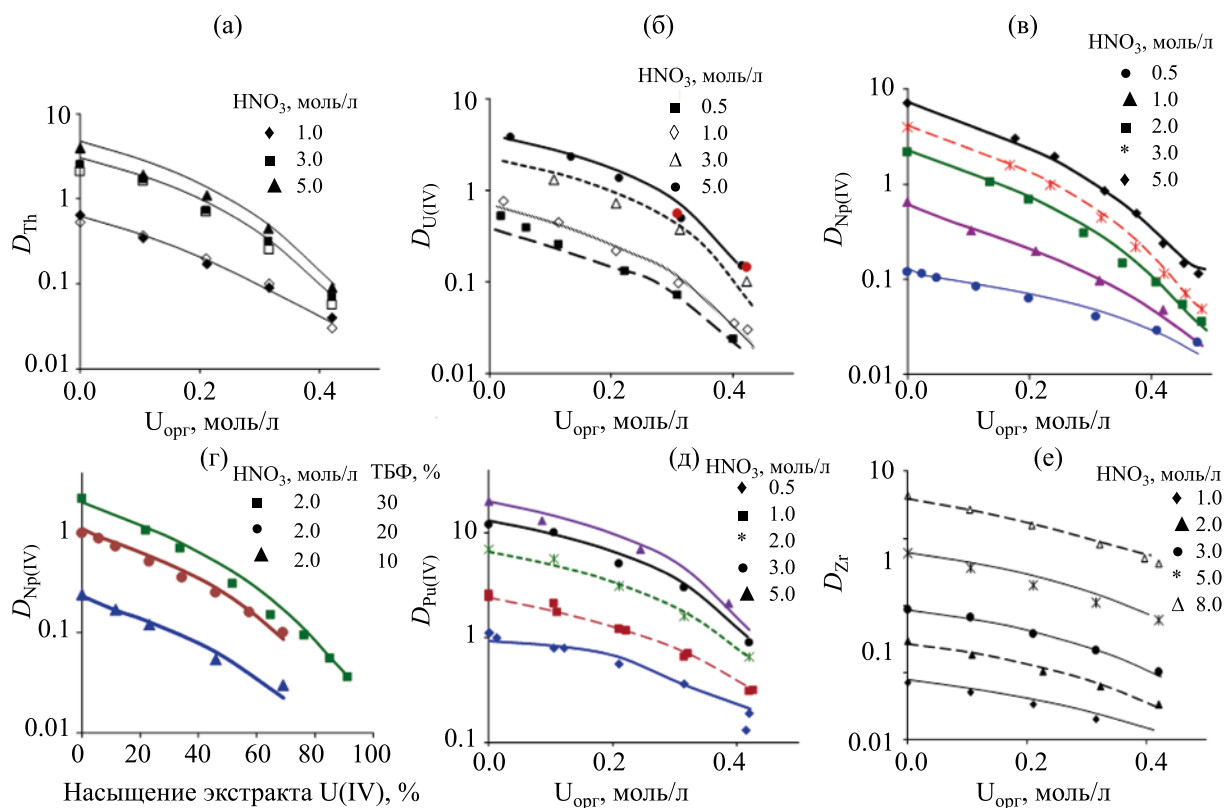


Рис. 4. Влияние насыщения экстракта уранилнитратом на распределение четырехвалентных элементов в ТБФ при различной кислотности. а – Th; б – U(IV); в, г – Np(IV); д – Pu(IV); е – Zr.

ного» экстрагента. Для U(IV) области понижения коэффициентов распределения за счет насыщения экстракта достичь не удастся из-за выпадения третьей фазы. Обработка данных по влиянию насыщения экстракта плутонием(IV) при кислотности ~ 0.1 моль/л HNO_3 (рис. 3, в) потребовала уточнить значения констант равновесий 3.2 и 3.14, так как ранее [17] данные в данной области моделью не охватывались.

Зависимость коэффициентов распределения гафния от общей концентрации ТБФ при 3 моль/л HNO_3 [18] описывается моделью с погрешностью менее 7% (рис. 3, е). В логарифмических координатах эта зависимость имеет угол наклона около 1.5.

Основной массив данных по влиянию насыщения органической фазы уранилнитратом на экстракцию четырехвалентных элементов получен

при концентрации ТБФ 30% (рис. 4) [17] и лишь для Np(IV) имеются данные для 20 и 10% ТБФ [19] (рис. 4, г). Сопоставление экспериментальных и расчетных данных показало, что погрешность расчета коэффициентов распределения четырехвалентных элементов в присутствии уранилнитрата и азотной кислоты по новой модели снизилась с введением параметра a в среднем на 2–3%.

Данные рис. 5, представленные в логарифмических координатах, указывают на линейную зависимость констант равновесий реакций экстракции четырехвалентных элементов от общей концентрации ТБФ, что подтверждает применимость предлагаемой унифицированной модели. Безусловно, введение нового параметра a усложняет модель, но при этом позволяет расширить границы ее применения, а также обеспечивает возможность учета влияния природы разбавителя на зависимость константы равновесия от концентрации ТБФ.

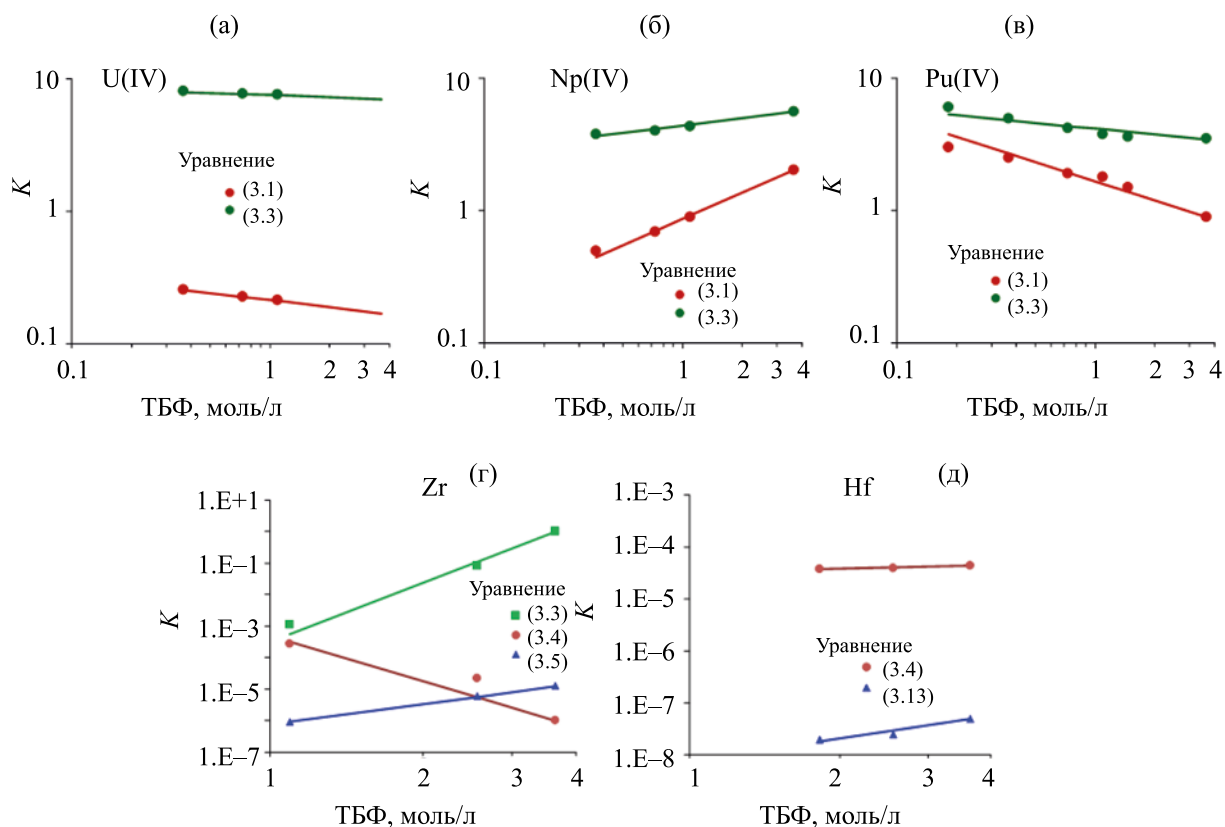


Рис. 5. Зависимость констант равновесий реакций экстракции четырехвалентных элементов от общей концентрации ТБФ. а – U(IV), б – Np(IV), в – Pu(IV), г – Zr, д – Hf.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Пузиков Е.А., Зильберман Б.Я., Голецкий Н.Д., Кудинов А.С. // Радиохимия. 2019, т. 61, № 4. с. 324.
- Пузиков Е.А., Зильберман Б.Я., Голецкий Н.Д., Блажева И.В., Кудинов А.С. // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 5. с. 397.
- Пузиков Е.А., Зильберман Б.Я., Голецкий Н.Д., Кудинов А.С. // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 6. с. 485.
- Штуца М.Г., Филиппов В.Б., Копарулина Е.С., Бутя Е.Л., Копарулин И.Г., Федоров В.Д., Белозерова Л.А., Кузнецов Г.И., Трусилов Н.Н., Пушков А.А., Косогоров А.В. // Хим. технология. 2005. № 4. с. 26.
- Зильберман Б.Я., Кардаполов А.В., Копарулина Е.С., Лихачева О.Г., Москаленко О.П., Свиридов А.М., Старченко В.А., Штуца М.Г. Патент RU 2521561 // Б.И. 2014. № 18.
- Зильберман Б.Я., Федоров Ю.С., Пузиков Е.А., Блажева И.В. Создание базы данных и адаптация математической модели Пурекс-процесса для условий переработки высоковыгоревшего ОЯТ АЭС: Препринт НПО РИ N 264. СПб.. 2009. 80 с.
- Николаев А.В., Рябинин А.И., Афанасьев Ю.А. // Радиохимия. 1970. Т. 12, № 2. с. 326.
- Hesford E., McKay H.A.C., Scargill D. // J. Inorg Nucl Chem.. 1957. Vol. 4, N 5/6. p. 321.
- Peppard D.F., Mason G.W., Maier J.L. // J. Inorg Nucl Chem.. 1956. vol. 3, N 3/4. p. 215.
- Germain M., Gouriss D., Sougner M. // J. Inorg Nucl Chem. 1970. Vol. 32, N 1. p. 245
- Sato T. // J. Appl. Chem. 1965. Vol. 15. N 11. p. 489-.
- Каплан Г.Е., Моисеев С.Д., Гаврилин В.М., Семенов Г.И., Воротилин В.П. // Экстракция (теория, применение, аппаратура): Сб. статей. Вып. 2. М.: Атомиздат. 1962, с. 154.
- Розен А.М., Моисеенко Э.И. Экстракция (теория, применение, аппаратура): Сб. статей. Вып. 2. М.:

- Атомиздат. 1962, с. 235.
14. Брежнева Н.Е., Левин В.И., Корпусов Г.В., Богачева Е.К., Манько Н.М. // Атом. энергия. 1963. Т. 15, вып. 1. С. 23.
 15. Резник А.М., Розен А.М., Коровин С.С. и др. // Радиохимия. 1963. Т. 5, № 1. С. 49.
 16. McKay H.A.C., Streeton R.J.W. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1965. Vol. 27, N 4. P. 879.
 17. Пузиков Е.А., Зильберман Б.Я., Федоров Ю.С., Блажева И.В., Кудинов А.В., Голецкий Н.Д. // Радиохимия. 2013. Т. 55, № 5. С. 402.
 18. Николотова З.И., Карташова Н.А. Экстракция нейтральными органическими соединениями / Под ред. А.М.Розена. М.: Атомиздат. 1976. Т. 1. С. 255.
 19. Николотова З.И. Экстракция нейтральными органическими соединениями. Актиниды. М.: Энергоатомиздат. 1987. С. 143.

РАЗРАБОТКА $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ ГЕНЕРАТОРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДВУХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ. ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ С УЧАСТИЕМ РАДИОНУКЛИДОВ ПОДСЕМЕЙСТВА ^{225}Ac

Н. Д. Бетенеков^а, С. В. Ермолаев^{б,*}, А. К. Скасырская^б

^а Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

^б Институт ядерных исследований РАН, 117312, Москва, пр. 60-летия Октября, 7а

*e-mail: ermolaev@inr.ru

Получена 21.05.2019, после доработки 21.05.2019, принята к публикации 22.07.2019

Предложена схема двухколоночного $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератора с использованием неорганических сорбентов на основе гидратированного оксида титана (АО ПНФ «Термоксид», марка Т-5) и гидратированного оксида циркония, модифицированного ферроцианидом никеля-калия («Термоксид», Т-35). Получение ^{213}Bi заключалось в длительном вымывании промежуточного ^{221}Fr из первой колонки с сорбентом Т-5, содержащим ^{225}Ac , и удерживании его на второй колонке с Т-35 для распада и накопления ^{213}Bi , который затем извлекали раствором 1 моль/л HCl. Испытаны прямоточная и циркулирующая схемы, определены свойства генератора по отношению к радионуклидам подсемейства ^{225}Ac в широкой области скорости пропускания и объема элюента. Предполагается, что сорбенты марки Т-5 и Т-35 пригодны для создания $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератора с активностью сотни мКи ^{225}Ac .

Ключевые слова: $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератор, неорганические сорбенты, гидроксиды титана и циркония, ферроцианид никеля-калия, сорбция, десорбция, радиационная устойчивость

DOI: 10.31857/S0033831120040073

$^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генераторы перспективны для многократного получения ^{213}Bi , который находит все большее применение в терапии онкологических заболеваний [1]. Применение радиационно-устойчивых неорганических сорбентов может увеличить исходную активность материнского ^{225}Ac в таких генераторах до сотен мКи.

Цель работы заключалась в изучении режимов получения ^{213}Bi из прототипа $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератора, состоящего из последовательно соединенных хроматографических колонок, заполненных сорбентами двух типов Т-5 и Т-35, следуя методике, разработанной в [2]. Получение ^{213}Bi состояло из двух стадий. Сначала из первой колонки с Т-5, содержащей ^{225}Ac , вымывали ^{221}Fr , и адсорбировали его на второй колонке с Т-35, где происходил распад ^{221}Fr и накопление ^{213}Bi . Далее накопленный

^{213}Bi смывали со второй колонки небольшим объемом раствора 1 моль/л HCl.

Была изучена эффективность вымывания ^{221}Fr из колонок с сорбентами, содержащими ^{225}Ac : сорбентом Т-5 и экстракционно-хроматографической смолой Actinide Resin (Triskem Int., Франция); получены зависимости от концентрации элюента, скорости его пропускания и длины колонки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали неорганические и экстракционно-хроматографические сорбенты. Неорганические сорбенты были произведены ПНФ «Термоксид» золь-гель-методом [3, 4]. Сорбент марки Т-5 на основе гидратированного оксида титана был получен в виде гранул размером ~80 мкм и высушен при температуре 100°C [сокращенно Т-5(100)]. Выбор сорбента и его параметров пре-

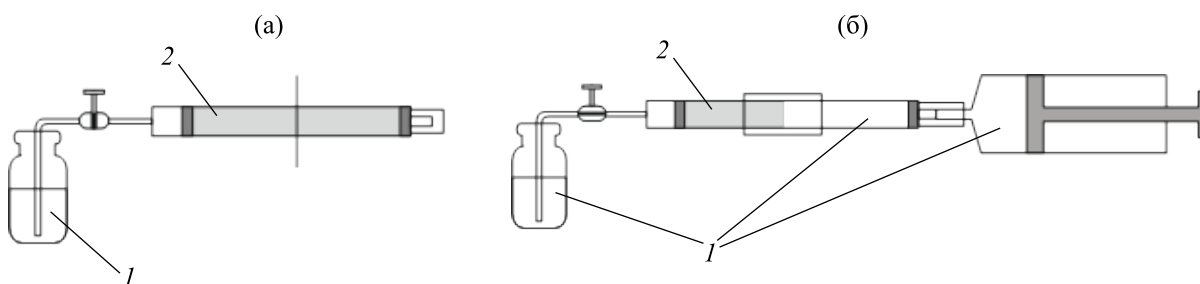


Рис. 1. Уменьшение длины колонки с сорбентом Т-5(100), содержащим ^{225}Ac . а – колонка, приготовленная к отрезанию части без ^{225}Ac ; б – схема перемещения сорбента с ^{225}Ac в корпус новой колонки; (1) раствор NH_4Cl , (2) материнский радионуклид ^{225}Ac .

следовал цель прочного удержания ^{225}Ac и основывался на результатах работы [5]. Сорбент Т-35 представлял собой продукт химического модифицирования поверхности частиц гидроксида циркония размером ~ 80 мкм тонким слоем смешанного ферроцианида никеля-калия, его свойства и условия получения описаны в работах [6, 7]. Экстракционно-хроматографическая смола Actinide Resin (экстрагент – ди-(2-этилгексил)метандифосфоновая кислота, размер зерен 100–150 мкм) была поставлена компанией Triskem Int. (Франция).

^{225}Ac был получен облучением металлического тория протонами средних энергий на линейном ускорителе ИЯИ РАН [8, 9] и выделен по известной методике [10].

Приготовление хроматографических колонок. Сорбентом Т-5(100) заполняли первую колонку объемом 1 мл и длиной 6 см и пропускали через колонку раствор 1 моль/л NH_4Cl (рН 6.78) до тех пор, пока значения рН элюента и элюата, определенные по лабораторному рН-метру, не стали одинаковыми. Исходный раствор 0.1 моль/л HNO_3 , содержащий 4 мКи (150 кБк) ^{225}Ac , нейтрализовывали аммиаком, добавляли NH_4Cl до концентрации 1 моль/л, доводили значение рН до 6.78 и пропускали через колонку, при этом ^{225}Ac количественно адсорбировался. После проведения опытов с данной колонкой уменьшали ее длину следующим образом (рис. 1). На пластиковом корпусе колонки, заполненной раствором 1 моль/л NH_4Cl и герметично закрытой, отмеряли слой сорбента с ^{225}Ac длиной 3.3 см и отрезали скальпелем по отметке. Новый пластиковый корпус, заполненный тем же раствором, соединяли с отрезанной частью муфтой из силиконового шланга. С другой стороны новую колонку соединили со шприцом, запол-

ненным тем же раствором, как показано на рис. 1, б, и втягивали сорбент с ^{225}Ac в новую колонку.

На колонке, заполненной сорбентом Actinide Resin, объемом 0.25 мл и длиной 2.5 см адсорбировали сравнимое количество ^{225}Ac непосредственно из исходного раствора. Для перехода в среду NH_4Cl (рН 6.78) через колонку пропускали 10–15 мл этого раствора требуемой концентрации.

Эффективность вымывания ^{221}Fr из колонки, заполненной Т-5(100) или Actinide Resin, определяли, пропуская с заданной скоростью растворы NH_4Cl в диапазоне концентраций 0.0025–2 моль/л с рН = 6.78 ± 0.04 и собирая элюат порциями по 0.5–4 мл. В каждой порции сразу после отбора измеряли активность ^{221}Fr . С помощью секундомера отмечали длительность сбора проб и время между окончанием сбора пробы и началом ее измерения.

Вторую колонку генератора, предназначенную для удерживания ^{221}Fr , заполняли сорбентом Т-35, уравновешенным с раствором 1 моль/л NH_4Cl (рН 6.78). Готовили две колонки с Т-35 объемом 0.25 мл и длиной 2.5 см.

Конструкция $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератора. Приготовленные колонки соединяли в схему так, как показано на рис. 2. Были испытаны прямоточная (рис. 2, а) и циркулирующая (рис. 2, б) генераторные схемы.

В первом варианте элюент 3 с помощью перистальтического насоса 4 подавали на колонку 1, заполненную сорбентом Т-5(100) с ^{225}Ac , и вымывали из нее ^{221}Fr , который адсорбировали на колонках 2, заполненных сорбентом Т-35, а элюат 5 собирали в приемник. ^{213}Bi накапливали на колонках 2 до достижения подвижного равновесия с ^{225}Ac не менее 4 ч [$\geq 5T_{1/2}(^{213}\text{Bi})$] и затем смывали раствором 1 моль/л HCl порциями по 1 мл, ис-

пользуя трехходовые краны. Во втором варианте (рис. 2, б) раствор *б* после пропускания через систему колонок снова возвращали в ту же емкость, образуя замкнутый контур.

Гамма-спектрометрические измерения проводили с использованием спектрометра с детектором из особо чистого германия (ORTEC). Активность дочерних радионуклидов измеряли по наиболее интенсивным гамма-квантам [11]: ^{221}Fr – 218.1 кэВ (интенсивность 11.4%), ^{213}Bi – 440.4 кэВ (25.9%). Материнский ^{225}Ac определяли по активностям пришедших с ним в равновесие ^{221}Fr и ^{213}Bi . Для оценки распределения ^{225}Ac по длине колонки с сорбентом Т-5(100), а также распределения ^{213}Bi по длине колонки с Т-35 использовали коллиматор из двух свинцовых кирпичей толщиной 5 см с щелью между ними 0.5 см. С одной стороны щели располагали дозиметр, с другой – колонку. Сканируя, т.е. перемещая колонку относительно щели, измеряли активности ее частей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Накопление ^{213}Bi на колонках, заполненных сорбентом Т-35. Неорганические сорбенты, модифицированные смешанными ферроцианидами, позволяют эффективно выделять ионы щелочных металлов вплоть до франция из растворов аммонийных солей минеральных кислот [12]. С ростом концентрации солей аммония коэффициент распределения щелочных металлов закономерно падает, так что зависимость $\lg K_d$ от $\lg[\text{NH}_4^+]$ имеет угловой коэффициент 1, что указывает на ионообменный механизм их сорбции. Для испытаний двух-колоночного $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератора использовали раствор 1 моль/л NH_4Cl . Абсолютное значение коэффициента распределения франция в растворе такой концентрации достаточно велико – около 10^3 . Это гарантирует эффективное удержание ^{221}Fr из элюата первой колонки ферроцианидсодержащим сорбентом второй колонки для его распада в ^{213}Bi .

Была изучена зависимость накопления ^{213}Bi в сорбенте Т-35 от скорости пропускания элюента и от длины материнской колонки с Т-5(100). Использовали две колонки с сорбентом Т-35, как показано на рис. 2, чтобы проследить влияние скорости пропускания на распределение ^{213}Bi по колонкам, зависящее в первую очередь, по нашему мнению,

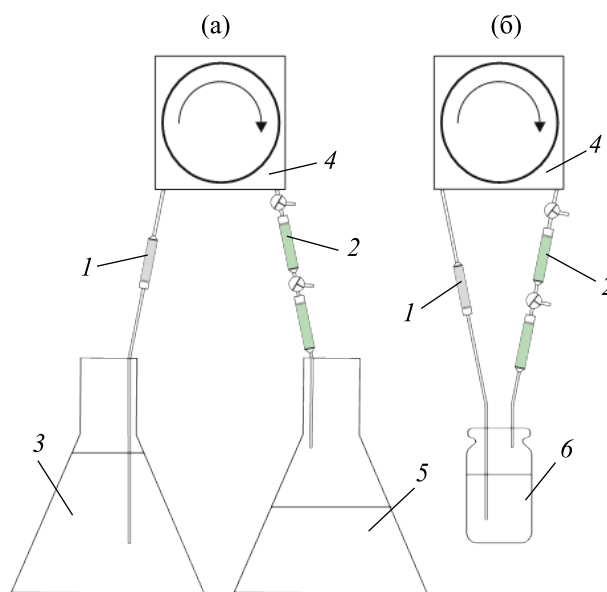


Рис. 2. Схема прототипа $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератора с двумя сорбентами Т-5(100) и Т-35: а – прямоточная схема; б – циркулирующая схема. Обозначения: 1 – колонка с сорбентом Т-5(100), содержащим ^{225}Ac ; 2 – две колонки с сорбентом Т-35; 3 – раствор NH_4Cl (элюент); 4 – перистальтический насос; 5 – элюат, 6 – циркулирующий раствор.

от скорости движения ^{221}Fr в этом сорбенте. Результаты представлены в таблице.

В режиме циркуляции объем элюата складывался из объема обратного раствора и раствора в трубках перистальтического насоса. Объем элюата, равный 1.3 мл, означает, что обратного раствора не было вовсе, т.е. трубка, выходящая из второй колонки с Т-35 была непосредственно соединена с трубкой, входящей в колонку с Т-5(100). Заметили, что режим работы $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератора – прямоточный или циркуляционный – не влияет на получение ^{213}Bi . Содержание ^{213}Bi (в процентах) рассчитывали, измеряя его активность в колонках с Т-35, приводя ее на момент окончания элюирования и деля на активность ^{213}Bi (равновесную), находившуюся в материнской колонке в момент начала элюирования. Содержание ^{225}Ac в колонках с Т-35 определяли по активности дочерних ^{221}Fr и ^{213}Bi после выдержки и длительного измерения.

На рис. 3 показаны графики зависимости общего накопления ^{213}Bi на обеих колонках с сорбентом Т-35 (верхняя кривая) и его накопления на второй колонке (нижняя кривая) от скорости пропускания раствора.

Результаты испытаний прототипа $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератора с двумя неорганическими сорбентами Т-5(100) и Т-35

| Скорость пропускания элюента, мл/мин | Наличие циркуляции | Длительность накопления ^{213}Bi , мин | Объем элюата, мл | Содержание ^{213}Bi на колонках с сорбентом Т-35, % | | Содержание ^{225}Ac на колонках с сорбентом Т-35, % | | |
|---|--------------------|---|------------------|--|-----------|--|-----------|-------------|
| | | | | колонка 1 | колонка 2 | колонка 1 | колонка 2 | колонки 1+2 |
| Длинная колонка с сорбентом Т-5(100), содержащим ^{225}Ac (исходная) | | | | | | | | |
| 0.85 | – | 304 | 258 | 45.4 | 0.1 | 0.03 | 0.02 | 0.05 |
| 1.8 | – | 283 | 500 | 50.6 | 1.0 | 0.04 | 0.02 | 0.06 |
| 1.8 | – | 272 | 480 | 47.3 | 3.6 | 0.03 | 0.03 | 0.06 |
| 2.0 | + | 185 | 22.3 | 48.1 | 3.0 | | | |
| Короткая колонка с сорбентом Т-5(100), содержащим ^{225}Ac | | | | | | | | |
| 0.53 | + | 240 | 22.3 | 41.9 | < 0.2 | 0.05 | 0.03 | 0.08 |
| 1.0 | – | 245 | 250 | 49.3 | < 0.2 | | | 0.02 |
| 1.0 | + | 240 | 22.3 | 48.7 | 1.1 | | | 0.10 |
| 1.0 | + | 240 | 1.3 | 45.4 | 1.4 | | | |
| 1.1 | + | 240 | 7.3 | 47.1 | 1.2 | | | 0.11 |
| 2.0 | – | 251 | 500 | 46.3 | 6.0 | | | 0.02 |
| 2.7 | + | 240 | 22.3 | 43.5 | 9.0 | | | 0.08 |

Из рис. 3 следует, что накопление ^{213}Bi в сорбенте Т-35 (верхняя кривая) не зависит от длины материнской колонки. Это было бы понятно, если бы выходы ^{213}Bi превышали 90%, но в данном случае, когда доля ^{213}Bi на Т-35 около 50%, это показалось нам странным. Также общее накопление ^{213}Bi слабо зависит от скорости движения раствора. На второй колонке с Т-35 (нижняя кривая), несмотря на разброс экспериментальных данных, заметно небольшое увеличение количества ^{213}Bi с

ростом скорости движения раствора. Это связано с тем, что скорость движения ^{221}Fr в сорбенте Т-35 возрастает вместе со скоростью потока, и часть не успевшего распасться ^{221}Fr попадает на вторую колонку с Т-35.

Обе колонки с Т-35 сканировали спустя ~30 мин после окончания элюирования (для распада ^{221}Fr) и находили распределение ^{213}Bi по длине (объему) колонки. Сканирование второй колонки не было информативным, т.е. величина активности ^{213}Bi

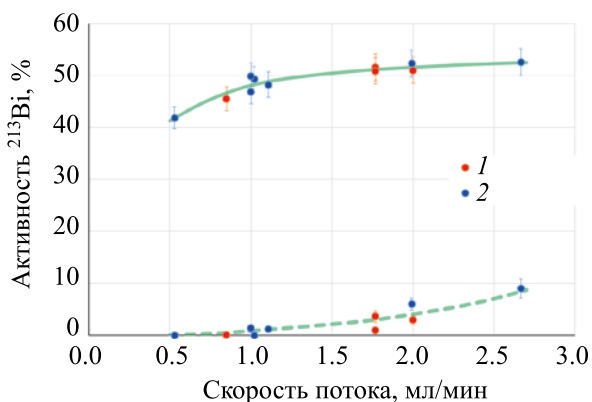


Рис. 3. Зависимость накопления ^{213}Bi в сорбенте Т-35 от скорости пропускания раствора и от длины материнской колонки с Т-5(100). Верхняя кривая – накопление ^{213}Bi на обеих колонках с Т-35; нижняя кривая – накопление ^{213}Bi на второй колонке с Т-35, 1 – длинная колонка с Т-5(100); 2 – короткая колонка с Т-5(100).

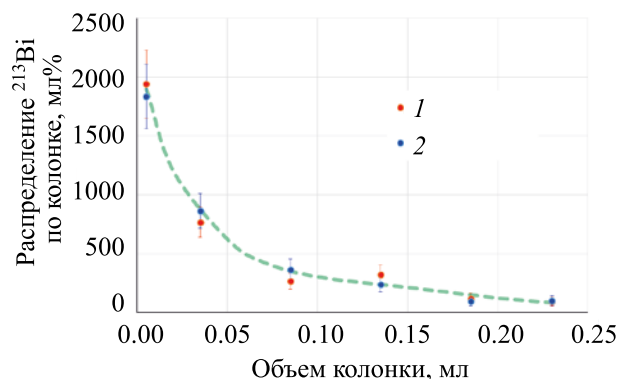


Рис. 4. Распределение ^{213}Bi в первой колонке с Т-35. Скорости потока: (1) длинная колонка с Т-5(100) – 1.8 мл/мин; (2) короткая колонка с Т-5(100) – 1.0 мл/мин.

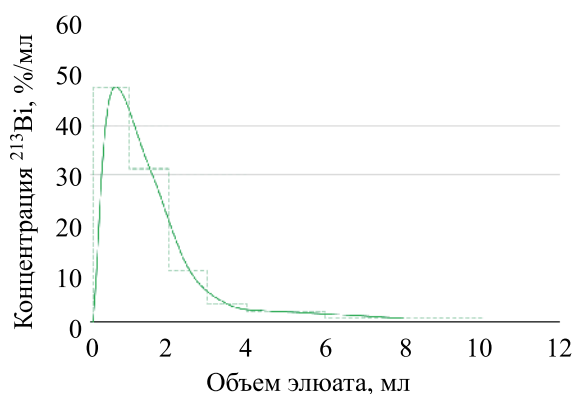


Рис. 5. Кривая элюирования ^{213}Bi , накопленного на колонке с Т-35.

была сравнима с фоном. Типичные результаты сканирования первой колонки с Т-35 показаны на рис. 4.

В пределах точности измерения распределение ^{213}Bi в первой колонке с Т-35 не зависит от длины материнской колонки и скорости потока. Оно выглядит достаточно пологим и предполагает попадание некоторого количества ^{213}Bi на вторую колонку с Т-35, что соответствует данным таблицы.

Извлечение накопленного ^{213}Bi из колонки с Т-35. С помощью трехходовых кранов (рис. 2) через первую колонку с Т-35, содержащую основное количество накопленного ^{213}Bi , пропускали раствор 1 моль/л HCl и собирали элюат порциями по 1 мл. При сборе первой порции наблюдали образование мелких пузырей, что связали со сменой среды с 1 моль/л NH_4Cl на 1 моль/л HCl . Определяли значения активности ^{213}Bi в каждой порции и приводили их на одно время (на начало элюирования ^{213}Bi). На рис. 5 показана кривая вымывания ^{213}Bi .

Штриховой линией на рис. 5 обозначена гистограмма, показывающая измеренную концентрацию ^{213}Bi (в %/мл), собранного в каждой порции. Сплошная линия, проведенная на основе гистограммы, иллюстрирует форму кривой элюирования. В элюате объемом 10 мл обнаруживали в среднем около трех четвертей ^{225}Ac , содержавшегося в колонке с Т-35 к началу извлечения ^{213}Bi .

Распределение ^{225}Ac в колонке с Т-5(100) в зависимости от объема пропущенного через колонку раствора. Сканирование колонки с сор-

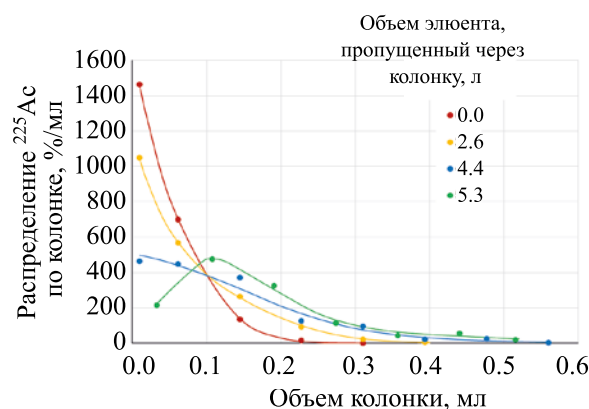


Рис. 6. Распределение ^{225}Ac в колонке, заполненной сорбентом Т-5(100), в зависимости от объема пропущенного через колонку раствора.

бентом Т-5(100), содержащим материнский ^{225}Ac , обычно проводили на следующий день после опыта по накоплению ^{213}Bi . Результаты нескольких сканирований представлены на рис. 6. Всего через колонку пропустили 6.9 л раствора, включая как испытания прототипа $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератора, так и эксперименты по изучению эффективности вымывания ^{221}Fr из колонки с Т-5(100), описанные в следующем разделе. При испытаниях генератора в режиме замкнутого контура (рис. 2, б) объем пропущенного раствора рассчитывали как скорость циркуляции, умноженную на длительность пропускания.

После пропускания 4.4 л элюента длину колонки с сорбентом Т-5(100) уменьшали с 6 до 3.3 см (а объем сорбента с 1 мл до 0.55 мл соответственно). Проводили сканирование колонки перед уменьшением длины, а спустя сутки – сканирование новой короткой колонки, чтобы оценить качество перемещения сорбента с ^{225}Ac (рис. 7).

Из рис. 7 видно, что в пределах точности измерения распределение ^{225}Ac после перемещения сорбента осталось таким же.

По данным сканирования можно оценить среднюю скорость движения ^{225}Ac по длине (объему) колонки и ресурс генератора. Из рис. 6 видно, что при пропускании 5.3 л раствора максимум распределения ^{225}Ac активности сместился приблизительно на 0.1 мл. $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератор рассчитан примерно на 20 сут работы. Допустим, что ^{213}Bi извлекают из генератора дважды в день; объем раствора, проходящий через колонку с ^{225}Ac со скоростью 1 мл/мин, за один цикл накопления ^{213}Bi длитель-

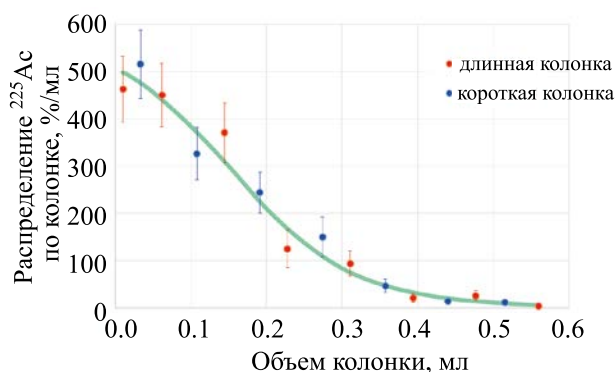


Рис. 7. Распределение ²²⁵Ac в исходной колонке с сорбентом Т-5(100) перед уменьшением объема сорбента и в новой короткой колонке после перемещения в нее сорбента с ²²⁵Ac.

ностью 250 мин составит 250 мл, т.е. 500 мл в день, или 10 л за весь срок работы. После пропускания 10 л раствора максимум распределения ²²⁵Ac сместится по колонке всего на ~0.2 мл. Можно сделать вывод, что степень удерживания ²²⁵Ac сорбентом Т-5(100) в нейтральной среде растворов NH₄Cl вполне удовлетворяет выбранной схеме получения ²¹³Bi, требующей длительного пропускания больших количеств раствора для непрерывного вымывания ²²¹Fr.

В то же время довольно странным выглядит результат накопления ²¹³Bi в сорбенте Т-35 (таблица, рис. 3): уменьшение длины материнской колонки с Т-5(100) в два раза и увеличение скорости движения раствора в три раза практически не приводит к увеличению выхода ²¹³Bi – он остается на уровне 50%. Поскольку висмут в нейтральных средах хорошо адсорбируется на неорганических сорбентах типа Т-5 и Т-3, можно предположить, что в сорбенте, образовавшись из ²²¹Fr, ²¹³Bi практически не движется – где образовался, там и остался. Тогда объяснение накоплению ²¹³Bi в сорбенте Т-35 следует искать в поведении ²²¹Fr в сорбенте Т-5(100).

Вымывание ²²¹Fr из колонки с сорбентом Т-5(100), содержащим ²²⁵Ac. Для оценки степени вымывания ²²¹Fr, через колонку с сорбентом, содержащим ²²⁵Ac, пропускали с заданной скоростью раствор NH₄Cl различной концентрации и собирали элюат порциями, в которых сразу после отбора измеряли активность ²²¹Fr. В первых порциях наблюдали выход в элюат преимущественно ²²¹Fr, находившегося к началу элюирования в подвижном равновесии с ²²⁵Ac и обычно вымывае-

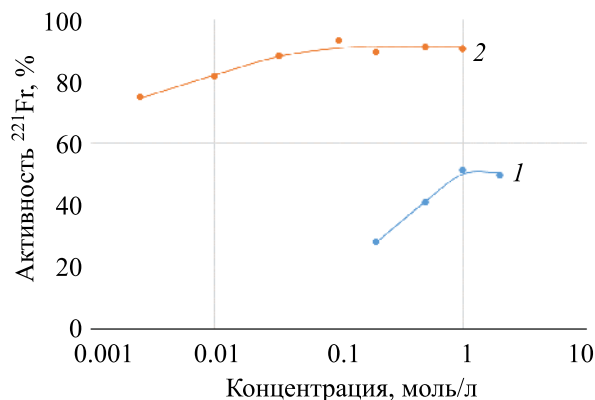


Рис. 8. Активность ²²¹Fr, извлекаемого растворами NH₄Cl из колонок с сорбентами (1) Т-5(100) (длинная колонка) и (2) Actinide Resin, содержащими ²²⁵Ac.

мого небольшим объемом раствора (боллусом). В следующих порциях регистрировали только ²²¹Fr, образующийся и смываемый непосредственно в ходе элюирования.

На рис. 8 представлены данные по общему количеству ²²¹Fr, извлекаемого из колонок с сорбентами Т-5(100) (длинная колонка) и Actinide Resin, при пропускании через них растворов NH₄Cl различной концентрации. Скорость движения раствора составляла 1 мл/мин. Значения активности ²²¹Fr в порции приводили на момент окончания элюирования $A_2^i(t_e)$, суммировали активности всех порций и делили на равновесную активность ²²¹Fr (A_2^0), находившуюся в колонке к моменту начала элюирования: $\frac{\sum A_2^i(t_e)}{A_2^0}$ – эту величину (в %) откладывали по оси ординат.

Графики на рис. 8 показывают, что из сорбента Actinide Resin, начиная с концентрации NH₄Cl 0.1 моль/л, извлекали более 90% ²²¹Fr. Из длинной колонки с сорбентом Т-5(100) извлекали не более 50% ²²¹Fr, причем кривая выходит на плато, и увеличение концентрации NH₄Cl с 1 до 2 моль/л не приводит к возрастанию количества извлекаемого ²²¹Fr.

На рис. 9 показаны зависимости общего количества ²²¹Fr, извлекаемого из длинной колонки с сорбентом Т-5(100), от скорости движения растворов NH₄Cl разных концентраций.

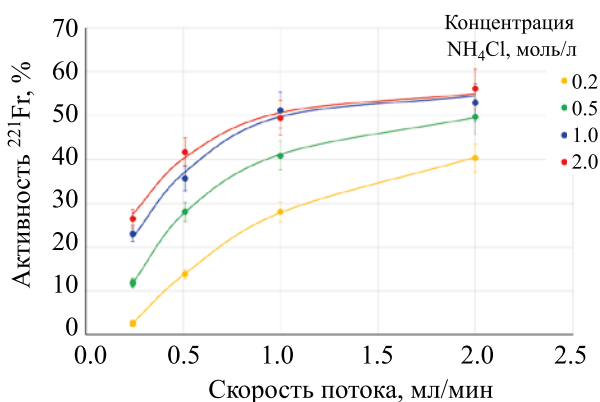


Рис. 9. Активность ^{221}Fr , извлекаемого из колонки с сорбентом Т-5(100), в зависимости от скорости движения растворов NH_4Cl различных концентраций.

Из рис. 9 видно: при низких скоростях движения раствора доля извлекаемого ^{221}Fr растет линейно с увеличением скорости потока, а при высоких скоростях рост заметно замедляется. Для растворов NH_4Cl с концентрациями 1 и 2 моль/л удвоение скорости раствора с 1 до 2 мл/мин практически не приводит к росту доли вымываемого ^{221}Fr , которая едва преодолевает отметку 50%. Тот факт, что мы собираем около половины ^{221}Fr , означает, что другая половина не успевает выйти из материнской колонки и распадается в ^{213}Bi , там же и остающийся.

Интересно сравнить, насколько отличаются количества ^{221}Fr , извлекаемые из колонок с сорбентом Т-5(100) разной длины (рис. 10).

Оказывается, при низких скоростях пропускания раствора из короткой колонки с Т-5(100) можно собрать заметно больше ^{221}Fr . Однако с ростом скорости разница в количестве извлекаемого ^{221}Fr между длинной и короткой колонками сходит на нет.

Таким образом, полученные результаты показали необходимость дальнейшего детального изучения отмеченных закономерностей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Испытаны прямоточная и циркулирующая схемы $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератора, состоящего из последовательно соединенных хроматографических колонок, заполненных неорганическими сорбентами двух типов. В качестве первого сорбента для удерживания ^{225}Ac использовали Т-5(100) на основе гидратированного диоксида титана. Второй

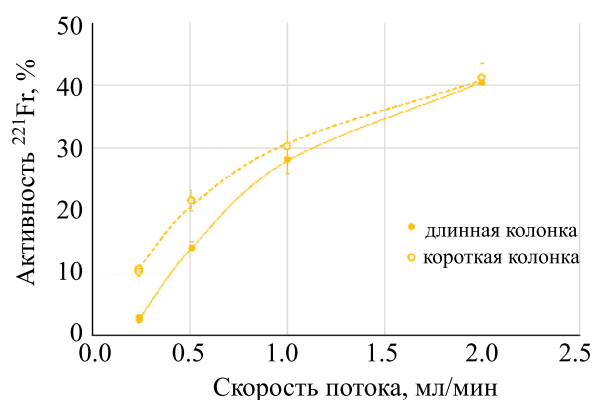


Рис. 10. Активности ^{221}Fr , извлекаемые из колонок с сорбентом Т-5(100) разной длины. Концентрация раствора NH_4Cl 0.2 моль/л.

сорбент, использованный для сорбции ^{221}Fr , представлял собой гидроксид циркония, модифицированный ферроцианидом никеля-калия (Т-35). Получение ^{213}Bi состояло из двух стадий. Сначала из первого сорбента вымывали ^{221}Fr и адсорбировали его на втором сорбенте, где происходил распад ^{221}Fr и накопление ^{213}Bi . Далее накопленный ^{213}Bi смывали со второго сорбента раствором 1 моль/л HCl . Циркулирующая схема генератора является более компактной и технологичной.

Изучена зависимость распределения ^{225}Ac в колонке с Т-5(100) от объема пропущенного через колонку элюента – раствора NH_4Cl . Степень удерживания ^{225}Ac сорбентом Т-5(100) в нейтральной среде растворов NH_4Cl вполне удовлетворяет выбранной схеме получения ^{213}Bi , требующей длительного пропускания больших количеств раствора для непрерывного вымывания ^{221}Fr .

Степень накопления ^{213}Bi в сорбенте Т-35 изучена в зависимости от скорости пропускания элюента и от длины материнской колонки с Т-5(100). Обнаружено, что выход ^{213}Bi в сорбенте Т-35 не зависит от длины материнской колонки, значения выхода растут с 42 до 52% при увеличении скорости потока элюента от 0.53 до 2.7 мл/мин. Вместе с ^{213}Bi в сорбенте Т-35 накапливалось небольшое количество ^{225}Ac , вымываемого из материнской колонки. Содержание ^{225}Ac находилось в пределах 0.02–0.11% от активности ^{225}Ac на материнской колонке.

^{213}Bi , накопленный в колонке с Т-35, смывали раствором 1 моль/л HCl . В первом миллилитре элюата извлекали около половины от накоплен-

ного количества, а выход в 10 мл достигал 96%. Вместе с ^{213}Bi в элюат попадало около трех четвертей ^{225}Ac , адсорбируемого в колонке с Т-35. Для уменьшения примеси ^{225}Ac элюат ^{213}Bi можно пропускать через небольшую дополнительную колонку с Actinide Resin.

Изучена эффективность элюирования ^{221}Fr из колонки, содержащей ^{225}Ac . Получены данные по общему количеству извлекаемого ^{221}Fr в зависимости от типа сорбента [Т-5(100) и Actinide Resin], скорости пропускания растворов NH_4Cl разных концентраций и длины материнской колонки, заполненной сорбентом Т-5(100). Обнаружено, что из колонки с Т-5(100) можно вымыть около 50% ^{221}Fr , причем с ростом концентрации NH_4Cl и скорости потока элюента зависимость извлекаемого ^{221}Fr выходит на плато.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность научному руководителю работ Б.Л. Жуйкову за постоянный интерес к работе, всяческую ее поддержку и правку рукописи статьи.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИЯИ РАН (Соглашение с Минобрнауки N 14.621.21.0014, уникальный идентификатор работ RFMEF162117X0014).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Morgenstern A., Bruchertseifer F., Apostolidis C.* // *Curr. Radiopharm.* 2011. Vol. 4. P. 2955.
2. *Ермолаев С.В., Скасырская А.К.* // *Радиохимия.* 2019. Т. 61, № 1. С. 41.
3. *Шарыгин Л.М.* Термостойкие неорганические сорбенты. Екатеринбург: УрО РАН, 2012. 300 с.
4. *Денисов Е.И., Бетенеков Н.Д.* // *Радиохимия.* 2018. Т. 60, № 4. С. 332.
5. *Бетенеков Н.Д., Денисов Е.И., Васильев А.Н., Ермолаев С.В., Жуйков Б.Л.* // *Радиохимия.* 2019. Т. 61, № 2. С. 159.
6. *Воронина А.В., Семеничев В.С., Ноговицына Е.В., Бетенеков Н.Д.* // *Радиохимия.* 2012. Т. 54, № 1. С. 66.
7. *Voronina A.V., Semenishchev V.S., Nogovitsyna E.V., Betenekov N.D.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2013. Vol. 298. P. 67.
8. *Жуйков Б.Л., Калмыков С.Н., Ермолаев С.В., Алиев Р.А., Коханюк В.М., Матушко В.Л., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф.* // *Радиохимия.* 2011. Т. 53, № 1. С. 66.
9. *Ermolaev S.V., Zhuikov B.L., Kokhanyuk V.M., Matushko V.L., Kalmykov S.N., Aliev R.A., Tananaev I.G., Myasoedov B.F.* // *Radiochim. Acta.* 2012. Vol. 100. P. 223.
10. *Aliev R.A., Ermolaev S.V., Vasiliev A.N., Ostapenko V.S., Lapshina E.V., Zhuikov B.L., Zakharov N.V., Pozdeev V.V., Kokhanyuk V.M., Myasoedov B.F., Kalmykov S.N.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2014. Vol. 32, N 5. P. 468.
11. National Nuclear Data Center, Brookhaven National Laboratory, USA. <http://www.nndc.bnl.gov/nudat2/>
12. *Бетенеков Н.Д., Букланов Г.В., Ипатов Е.Г., Короткин Ю.С.* // *Радиохимия.* 1991. Т. 33, № 5. С. 163.

МЕЧЕННЫЕ ТРИТИЕМ ПРОИЗВОДНЫЕ ДОФАМИНА, СЕРОТОНИНА И ДОКСОРУБИЦИНА, СОДЕРЖАЩИЕ НЕУСТОЙЧИВЫЕ В УСЛОВИЯХ ГИДРИРОВАНИЯ ФРАГМЕНТЫ

© 2020 г. В. П. Шевченко*, Л. А. Андреева, К. В. Шевченко, И. Ю. Нагаев, Н. Ф. Мясоедов

Институт молекулярной генетики РАН, 123182, Москва, пл. Курчатова, д. 2

**e-mail: ATRegister@mail.ru*

Получена 30.04.2019, после доработки 15.07.2019, принята к публикации 17.07.2019

Впервые синтезированы необходимые предшественники для получения меченных тритием Z-Gly-Pro-DOPA, Z-Gly-Pro-Srt, Z-Gly-Pro-Dox, Ol-Gly-Pro-DOPA, Ol-Gly-Pro-Srt (Gly – глицин, Pro – пролин, Ol – олеиновая кислота, DOPA – дофамин, Dox – доксорубин, Srt – серотонин, Z – бензилоксикарбонильная защита). С использованием меченных тритием пролина и глицина синтезированы пептидные производные DOPA, Dox и Srt с разным распределением трития.

Ключевые слова: синтез, производные дофамина, серотонина, доксорубин, тритий, пептиды

DOI: 10.31857/S0033831120040085

Для синтеза меченных тритием пептидных производных биологически активных соединений (БАС), содержащих неустойчивые в условиях гидрирования фрагменты, необходимо введение трития в соответствующий предшественник с последующим включением его в искомое соединение. Синтез и использование предшественников для получения меченных соединений могут осуществляться разными методами. Например, меченные тритием бензойные кислоты использовались для получения меченных нейротоксинов (7,8-дигидробатрахотоксин, аконитин), которые необходимы для изучения быстрых натриевых каналов электровозбудимых мембран [1]. Этим же методом получены меченные аналоги нуклеотидов и ряда других БАС [2–4]. При получении меченных производных дофамина, серотонина и доксорубина, в состав которых входили ненасыщенные жирные кислоты или бензилоксикарбонильная защита (Z), необходимо было прибегнуть к подобному подходу. При использовании $[^3\text{H}]\text{Pro}$ и $[^3\text{H}]\text{Gly}$ получены меченные соединения с разным распределением трития.

Целью данной работы являлся синтез Z-Gly- $[^3\text{H}]\text{Pro-DOPA}$, Z-Gly- $[^3\text{H}]\text{Pro-Srt}$, Z-Gly- $[^3\text{H}]\text{Pro-}$

Dox, Ol-Gly- $[^3\text{H}]\text{Pro-DOPA}$, Ol-Gly- $[^3\text{H}]\text{Pro-Srt}$, Ol- $[^3\text{H}]\text{Gly-Pro-DOPA}$, Ol- $[^3\text{H}]\text{Gly-Pro-Srt}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы, реагенты и растворители – коммерческие препараты. Нерадиоактивные стандарты синтезировали по методикам [5–8]. Тритий в глицин (27–31 Ки/ммоль) вводили по методу [9]. Исходные и конечные продукты характеризовали с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Препараты очищали методом ВЭЖХ. Анализ проводили на хроматографе Милихром А-02 с использованием колонки ProntoSIL-120-5-C18 AQ DB-2003 (2×75 мм, размер частиц 5 мкм), в градиенте метанола в 0.1%-ной уксусной кислоте (см. таблицу). Скорость подачи элюента – 0.2 мл/мин. длины волны 210 нм.

Радиоактивность измеряли на сцинтилляционном счетчике LKB1215 с эффективностью регистрации трития около 30% в диоксановом сцинтилляторе. Для сбора и обработки хроматографических данных использовали систему МультиХром 1.5 (ЗАО «Амперсенд», Россия).

Времена удерживания Z- и ОI-содержащих производных дофамина, серотонина и доксорубина

| Соединение | Времена удерживания, мин (градиент, %) |
|-----------------|--|
| Z-Gly-Pro-DOPA | 4.97 (30–100) |
| Z-Gly-Pro-Srt | 5.25 (30–100) |
| Z-Gly-Pro-Dox | 9.18 (30–100) |
| OI-Gly-Pro-DOPA | 7.80 (70–100) |
| OI-Gly-Pro-Srt | 7.76 (70–100) |

Синтез ^3H Pro. Раствор 5 мг дегидропролина (ΔPro) в 0.15 мл воды в присутствии 10 мг 5% PdO/BaSO_4 помещали в реакционную ампулу, замораживали жидким азотом и вакуумировали до 0.1 Па. Напускали 70–80%-ный газообразный тритий (давление 400 гПа), и при комнатной температуре перемешивали раствор 1.5 ч. Раствор вновь замораживали жидким азотом и удаляли избыточный тритий адсорбцией последнего на уране с последующим вакуумированием. Катализатор отфильтровывали и промывали метанолом (3×1 мл). Лабильный тритий удаляли упариванием реакционной смеси с 80%-ным водным метанолом (3×3 мл). Выход меченого пролина 95% (молярная активность 35–40 Ки/ммоль).

Синтез Z-Gly- ^3H Pro. К раствору 7.5 мг (30 мкмоль) Z-Gly в 0.5 мл диоксана прибавляли 6.2 мг (54 мкмоль) N-оксисукцинимид (Su) и 7.6 мг (37 мкмоль) N,N-дициклогексилкарбодиимида (ДЦГК). Через 7 ч 0.25 мл раствора отбирали и упаривали. Остаток растворяли в 400 мкл этанола и добавляли 15 мкл Et_3N . Реакцию с 15 мкмоль Z-Gly-Su начинали прибавлением 260 мКи (7 мкмоль) ^3H Pro в 250 мкл смеси воды и этанола (1 : 2) и вели при перемешивании 15 ч. Раствор упаривали, остаток растворяли в 4 мл этилацетата и промывали 1 мл 1 н. HCl и дважды водой. Анализ проводили на хроматографе Милихром А-02, как описано выше. Выделение меченого соединения проводили методом ВЭЖХ на колонке Kromasil 100C18 (8×150 мм, размер частиц 7 мкм). Элюент А – метанол–вода– AcOH –трифторуксусная кислота (TFA) (20 : 80 : 0.1 : 0.01); элюент В – метанол; линейный градиент от 0 до 100% В за 30 мин. Скорость подачи элюента 2 мл/мин, детектор по радиоактивности. Время удерживания 16.5 мин. Выход меченого Z-Gly- ^3H Pro 69%.

Синтез $\text{Woc-}^3\text{H}$ Gly и ^3H Gly-ProOMe. К раствору 88 мКи глицина в 1 мл воды добавляли

20 мкл Et_3N и 10 мкл ди-*трет*-бутилпирокарбоната (Woc_2O) в 0.4 мл изопропанола и перемешивали реакционную смесь 17 ч. Растворитель и летучие вещества удаляли упариванием. Остаток лиофилизировали, промывали петролейным эфиром (2×0.2 мл) и растворяли в 4 мл метанола. Выход $\text{Woc-}^3\text{H}$ Gly 90%.

77 мКи (3 мкмоль) $\text{Woc-}^3\text{H}$ Gly растворяли в 0.5 мл сухого диоксана. Затем прибавляли 1.5 мг (7.3 мкмоль) ДЦГК и 1.1 мг (10 мкмоль) N-оксисукцинимид. Через 7 ч раствор упаривали, растворяли осадок в 0.5 мл этанола и добавляли 20 мкл Et_3N и 1.0 мг (6 мкмоль) $\text{HCl} \cdot \text{ProOMe}$. Раствор перемешивали 15 ч при комнатной температуре. Раствор упаривали, остаток растворяли в 4 мл этилацетата и промывали 1 мл 1 н. HCl и дважды водой. Анализ проводили на хроматографе Милихром А-02, как описано выше. Выделение меченого соединения проводили ВЭЖХ, как описано выше. $\text{Woc-}^3\text{H}$ Gly-ProOMe растворяли в 0.3 мл смеси хлороформа с трифторуксусной кислотой и упаривали через 40 мин. Выход меченого ^3H Gly-ProOMe 69%.

Синтез OI- ^3H Gly-Pro и OI-Gly- ^3H Pro. 43 мг (0.14 мкмоль) олеата натрия обрабатывали раствором 0.1 мл хлористого тионила в 0.4 мл хлороформа. Через 2 ч упаривали и растворяли в 2 мл хлороформа.

а. Раствором 50 мкмоль хлорангидрида олеиновой кислоты (OICl) обрабатывали 9 мг (0.1 мкмоль) солянокислого метилового эфира глицина в 2 мл хлороформа с 0.1 мл триэтиламина и перемешивали 2 ч. Упаривали, растворяли в 3 мл этилацетата и промывали 2 мл 1 н. HCl , затем три раза по 0.4 мл воды. Органическую фазу упаривали, лиофилизировали. Для удаления олеиновой кислоты раствор реакционной смеси в 2 мл эфира промывали 1 мл 0.2 н. NaOH . Эфирный раствор упаривали, остаток растворяли в 4 мл метанола и добавляли 1 мл 0.2 н. NaOH . Через 1 ч образовался OI-Gly. Выход препарата 70%.

б. К раствору 18.9 мг (56 мкмоль) OI-Gly в 1 мл диоксана прибавляли 7 мг (61 мкмоль) N-оксисукцинимид и 12.0 мг (58 мкмоль) ДЦГК, перемешивали смесь 7 ч и упаривали.

25% полученного OI-GlySu (14 мкмоль) растворяли в 400 мкл этанола и добавляли 15 мкл Et_3N . Реакцию с OI-GlySu начинали прибавлением

260 мКи (7 мкмоль) [^3H]Pro в 0.2 мл смеси воды и этанола (1 : 3) и вели при перемешивании 15 ч. Раствор упаривали, остаток растворяли в 4 мл этилацетата и промывали 1 мл 1 н. HCl и дважды водой. Анализ и очистку проводили, как описано выше. Выход Ol-Gly- ^3H Pro 55%.

75% сукцинимидного производного Ol-Gly (42 мкмоль) растворяли в 400 мкл этанола и добавляли 50 мкл Et₃N. Реакцию с Ol-GlySu начинали прибавлением 10 мг (66 мкмоль) Pro·HCl в 0.2 мл смеси воды и этанола (1 : 3) и вели при перемешивании 15 ч. Продукт выделяли, как описано выше. Строение Ol-Gly-Pro подтверждено масс-спектрометрическими данными, полученными на приборе LCQ Advantage MAX (ThermoElectron, США) с ионизацией электрораспылением, прямым вводом раствора образца с концентрацией 10 мкг/мл в 0.1%-ной уксусной кислоте и дальнейшей фрагментацией молекулярного иона в анализаторе методом ионных соударений при 35 эВ.

в. К раствору OICl (5 мкмоль) в 0.1 мл хлороформа прибавляли 52 мКи (2 мкмоль) [^3H]Gly-Pro-OMe. Через 2 ч реакционную смесь обрабатывали метанолом и лиофилизировали. К раствору Ol- ^3H]Gly-ProOCH₃ в 0.5 мл метанола при перемешивании прибавляли 0.5 мл 2 н. NaOH. Через 7 ч раствор подкисляли 1 н. HCl и упаривали. Остаток растворяли в 3 мл этилацетата и промывали водой до нейтрального pH. Выход Ol- ^3H]Gly-Pro 90%.

Синтез Ol- ^3H]Gly-Pro-Srt, Ol- ^3H]Gly-Pro-DOPA. а. При перемешивании к раствору 13 мкмоль Ol- ^3H]Gly-Pro в 0.5 мл диоксана при комнатной температуре прибавляли 2.3 мг (20 мкмоль) N-оксисукцинимидом и 4 мг (19 мкмоль) ДЦГК. Через 7 ч растворитель упаривали, остаток растворяли в 1 мл этанола.

К этанольному раствору (0.5 мл) прибавляли 30 мкл Et₃N и 2.5 мг (13 мкмоль) DOPA. Перемешивание продолжали 16 ч. Этанол упаривали. Хроматографическое выделение проводили на колонке Kromasil 100C18 (8×150 мм, размер частиц 7 мкм). Элюент А – метанол–вода–AcOH–TFA (50 : 50 : 0.1 : 0.01); элюент В – метанол; линейный градиент от 0 до 100% В за 30 мин, затем 100% В в течение 5 мин. Скорость подачи элюента 2 мл/мин, детектор по радиоактивности. Выход Ol- ^3H]Gly-Pro-DOPA 45%, время удерживания 30.5 мин.

б. В аналогичных условиях проводили получение и очистку Ol- ^3H]Gly-Pro-Srt. Выход Ol- ^3H]Gly-Pro-Srt 50%, время удерживания 30.9 мин.

Синтез Ol-Gly- ^3H Pro-Srt, Ol-Gly- ^3H Pro-DOPA. К раствору 175 мКи (5 мкмоль) Ol-Gly- ^3H Pro и 1.2 мг (10 мкмоль) N-оксисукцинимидом в 0.5 мл сухого диоксана добавляли 2.3 мг (11 мкмоль) ДЦГК и перемешивали 5 ч при 23°C. Затем растворитель упаривали. Осадок растворяли в 1 мл этанола.

К 0.5 мл этанольного раствора прибавляли 15 мкл триэтиламина и 10 ммоль дофамина или серотонина. Растворы перемешивали при комнатной температуре в течение ночи. Соединения очищали, как описано выше. Выход Ol-Gly- ^3H Pro-DOPA 42%, Ol-Gly- ^3H Pro-Srt 41%.

Синтез Z-Gly- ^3H Pro-Dox, Z-Gly- ^3H Pro-Srt, Z-Gly- ^3H Pro-DOPA. К раствору 2.5 мг (8.2 мкмоль) Z-Gly- ^3H Pro и 1.2 мг (10 мкмоль) N-оксисукцинимидом в 0.5 мл сухого диоксана добавляли 2.3 мг (11 мкмоль) ДЦГК и перемешивали 7 ч при 23°C. Затем растворитель упаривали. Осадок растворяли в 1.5 мл этанола.

К 0.5 мл этанольного раствора прибавляли 15 мкл триэтиламина и 10 ммоль дофамина, доксорубина или серотонина. Растворы перемешивали при комнатной температуре 15 ч. Соединения очищали, как описано выше. Выход Z-Gly- ^3H Pro-DOPA 55%, Z-Gly- ^3H Pro-Srt 65%, Z-Gly- ^3H Pro-Dox 46%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для введения трития в пептидные производные дофамина, серотонина и доксорубина, которые содержат фрагменты, нестабильные в условиях гидрирования, метку необходимо заблаговременно вводить в аминокислоту с последующим встраиванием ее в соединение. В пролин изотоп водорода можно ввести гидрированием ΔPro [7], а в Gly – изотопным обменом [9].

При использовании [^3H]Pro, полученного из ΔPro, его конденсировали с Z-GlyOSu или с Ol-GlyOSu. Z-GlyOSu синтезировали обработкой Z-Gly N-оксисукцинимидом и ДЦГК. Для синтеза Ol-GlyOSu сначала ненасыщенную жирную кислоту превращали в хлорангидрид, который обрабатывали GlyOMe. Метилловый эфир удаляли омылением Ol-GlyOMe. Образовавшийся

OI-Gly превращали в OI-GlyOSu, который затем обрабатывали [³H]Pro. По той же методике Z-Gly-[³H]Pro и OI-Gly[³H]Pro превращали в Z-Gly-[³H]ProOSu и OI-Gly[³H]ProOSu. При использовании этих реагентов искомые соединения получали конденсацией с DOPA, доксорубицином и Srt. Недостатком такой методики является необходимость проведения большого количества стадий с мечеными предшественниками.

В результате проведенной работы получены Z-Gly-Pro-DOPA, Z-Gly-Pro-Srt, Z-Gly-Pro-Dox, OI-Gly-Pro-DOPA, OI-Gly-Pro-Srt, содержащие тритий в пролине. Молярная радиоактивность таких препаратов 35–40 Ки/ммоль.

Получение соединений, меченных по глицину, является более сложной задачей. С использованием [³H]Gly нельзя получить перечисленные выше вещества с Z-защитой. Возможно лишь получение соединений с ненасыщенными жирными кислотами. Для этого необходимо предварительно изготовить OIOSu. Затем провести реакцию с [³H]Gly.

К сожалению, данная реакция проходит с низким выходом. Более высокий выход удалось получить, конденсируя OIcI с [³H]Gly-ProOMe. Но для реализации этого подхода необходимо сначала синтезировать Вос-[³H]Gly, затем сконденсировать его с ProOMe и снять Вос-защиту. Удалить метильную группу с пролина оказалось намного труднее, чем с глицина. Следующие стадии проводили аналогично синтезам пептидных производных дофамина и серотонина. Молярная радиоактивность препаратов 26 Ки/ммоль.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа проведена при частичной поддержке Программ фундаментальных исследований Пре-

зидиума РАН «Инновационные разработки в биомедицине» и «Постгеномные технологии и перспективные решения в биомедицине».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нагаев И.Ю., Шевченко В.П., Мясоедов Н.Ф.* // Радиохимия. 1999. Т. 41, № 4. С. 289.
2. *Coombs M.E., Kingston L.P., Lockley W.J.S., Mather A.N., Wilkinson D.J.* // Seventh Int. Symp. «The Synthesis and Applications of Isotopically Labelled Compounds»: Abstracts., Dresden, Germany, 2000, P. 147.
3. *Gibbs A.R., Morimoto H., VanBrocklin H.F., Williams Ph.G., Biegon A.* // J. Label. Compd. Radiopharm. 2002. Vol. 45, N 5. P. 395.
4. *Shevchenko V.P., Nagaev I.Yu., Myasoedov N.F., Susan A.B., Switek K.-H., Braunger H.* // J. Label. Compd. Radiopharm. 2006. Vol. 49, N 5. P. 421.
5. *Шевченко К.В., Андреева Л.А., Нагаев И.Ю., Шевченко В.П., Мясоедов Н.Ф.* // Биомед. хим. 2019. Т. 65, № 6. С. 498
6. *Шевченко В.П., Андреева Л.А., Нагаев И.Ю., Мясоедов Н.Ф.* // Докл. АН. 2019. Т. 485, № 2. С. 182.
7. *Шевченко В.П., Андреева Л.А., Нагаев И.Ю., Мясоедов Н.Ф.* // Докл. АН. 2019. Т. 487, № 1. С. 41.
8. *Гершкович А.А., Кибирев В.К.* Химический синтез пептидов. Киев: Наук. думка, 1992. 360 с.
9. *Шевченко В.П., Андреева Л.А., Нагаев И.Ю., Мясоедов Н.Ф.* // Докл. АН. 2018. Т. 483, № 2. С. 159.

УДК 553.495.068.1

ЧЕРНЕВЫЕ ФОСФАТНЫЕ УРАНОВЫЕ РУДЫ ВИТИМСКОГО ПЛАТО (БУРЯТИЯ)

© 2020 г. О. А. Дойникова*, Н. Н. Тарасов, П. М. Карташов, В. А. Петров

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
119017, Москва, Старомонетный пер., д. 35*

**e-mail: doa@igem.ru*

Получена 05.06.2019, после доработки 02.12.2019, принята к публикации 05.12.2019

Дисперсная радиоактивная рудная минерализация (урановые черни) на палеодолинных месторождениях Витимского урановорудного района (Республика Бурятия) изучена комплексом методов аналитической электронной микроскопии (SEM, TEM). Рудный компонент – фосфат четырехвалентного урана нингиоит – в виде микронных кристаллических и минералоидных выделений представлен во всех типах вмещающих пород (пески, граниты фундамента, перекрывающие базальты). Фосфатно-черневые урановые руды, малоизвестные ранее, представляют новый для России тип промышленных руд.

Ключевые слова: урановые черни, нингиоит, черневая урановая руда, палеорусловые месторождения

DOI: 10.31857/S0033831120040097

В мировой добыче урана преобладают месторождения урана песчаникового типа. Они наиболее экономически выгодны для отработки методами выщелачивания *in situ* (ISL). В 2015 г. более 55% мировой добычи урана было извлечено из месторождений песчаникового промышленного типа [1]. Эти экзогенные месторождения формируются в самых верхних слоях земной коры. Руды урана здесь образуются в результате окисления осадочных отложений кислородсодержащими грунтовыми/пластовыми водами. По классификации МАГАТЭ 2013 г. среди песчаниковых месторождений урана наиболее широко представлены три подтипа: таблитчатые (*tabular*), ролловые (*roll-front*) и базально-русловые (*basal channel*). Их типичные примеры соответственно: Чехия (Страж) и Болгария (Маришское рудное поле); Казахстан (Чу-Сарьсуйская урановорудная провинция); Япония (Нингио-Того, Тоно), Канада (Британская Колумбия), Аргентина (Мендоса) и др. В России известны базально-русловые месторождения со средними запасами. Отечественные геологи обычно называют их палеодолинные/палеорусловые.

Два из трех действующих российских предприятий по добыче урана – АО «Далур» и АО «Хиагда» – разрабатывают палеорусловые месторождения песчаникового типа. Промышленная эксплуатация ведется экологически чистым способом скважинного подземного выщелачивания ISL. АО «Далур»

(Далматовский район, Курганская обл.) ведет промышленную эксплуатацию и разработку урановых месторождений Зауральского района. Сюда входят месторождения в обрамлении Западно-Сибирской плиты со средними запасами: Далматовское (12000 т), Хохловское (11000 т) и Добровольное (8000 т) [2]. В 2017 добыча урана составила 592 т. Кроме того, в Мариинском районе Зауралья известны небольшие месторождения и рудопроявления такого же типа – Малиновское, Новое, Пригородное, Ледашевское и др. [3]. АО «Хиагда» в Забайкалье (Республика Бурятия) ведет промышленную эксплуатацию и разведку урановых месторождений Витимского рудного района. Основная ресурсная база – Хиагдинское рудное поле (ХРП) – расположена на Витимском плато (Северо-Восточное Забайкалье). Это группа разведанных палеодолинных месторождений в районе р. Витим: Дыбырн, Намару, Коретконде, Тетрах, Хиагда, Вершинное, Источное, Количикан. Месторождение ХРП были открыты в 1980-е гг. Месторождение Хиагда изучалось первым из этой группы, по его имени в дальнейшем было названо все рудное поле. Все месторождения ХРП локализованы в палеодолинах, врезаемых в кристаллический фундамент (рис. 1). Кроме того, в северной и южной частях Витимского рудного района (за пределами ХРП) расположено несколько небольших месторождений и рудопроявлений такого же типа (Джи-



Рис. 1. Схематическая геологическая карта Хиэгдинского рудного поля (по данным работы [3]). 1, 2 – N-Q отложения: 1 – терригенные, вулканогенно-осадочные, 2 – платобазальты; 3 – породы фундамента (граниты); 4 – проекции урановорудных залежей на поверхность; 5 – разрывные нарушения; 6 – оси палеодолин; 7 – ось Байсыханского поднятия; 8 – контуры палеооврагов.

линдинское и др.). В настоящее время в северной части региона ведутся геологоразведочные работы. На территории России (Республика Калмыкия) в миоценовых палеодолинных отложениях р. Дон известно также песчаниковое базально-руслевое месторождение Балковское (запасы 15 000 т) [2].

Детальная геологическая разведка группы месторождений ХРП началась с 2009 г. дочерней компанией урановой холдинговой компании «Атомредметзолото» (АРМЗ), которая входит в состав Российской государственной корпорации «Росатом». Большая часть разведочных и буровых работ была проведена через геологоразведочную компанию ARMZ, Rusburmash. В 2014 г. завершена основная разведка и оценка ресурсов для группы урановых месторождений ХРП с общими запасами более 45 тыс. т. Объем добычи урана в 2017 г. 693 т. Выход на мощность добычи 1000 т/год ожидается в 2019 г. [1]. В настоящее время разрабатываются месторождения Хиагда и Источное, идет подготовка к эксплуатации Вершинного [3]. Результаты геологического изучения ряда месторождений ХРП опубликованы ранее [3, 6, 7]. Порошковые черневые руды ХРП считались настуран-коффинитовыми до начала детальной разведки в 2009 г., когда методы аналитической электронной микроскопии (АЭМ) были привлечены в минералогическую практику. Наше первое оценочное изучение руд Хиагды в начале 1980-х гг. диагностировало преобладающий рудный компонент как Ca-U⁴⁺-фосфат нингиоит. Другими исследователями этот минерал до последнего времени отмечался как подчиненный по значимости

в составе настуран-коффинитовых руд как этого, так и других месторождений ХРП. Первые публикации о фосфатном составе U-руд были в 2014 г. [8, 9]. Наши исследования подтвердили дисперсность рудного материала (микронные размеры) и преобладающий фосфатный состав черневых руд, что характерно для всех месторождений ХРП. Результаты выявили новый для России промышленный тип урановых руд – фосфатные черневые [8]. Месторождения с нингиоитовыми рудами относятся к пластово- и грунтово-инфильтрационному генетическому типу по классификации [10].

Все палеодолинные месторождения России относятся к песчаниковому промышленному типу. Дисперсные рыхлые руды таких месторождений сложены минералами четырехвалентного урана: уранинитом UO₂, коффинитом USiO₄, нингиоитом CaU(PO₄)₂·2H₂O [4, 5]. В практике российских геологов такие руды называются «черневые», а их рудное вещество – «урановые черни». В зарубежной геологии, несмотря на установленный нами ранее полиминеральный состав таких руд, используют термин «sooty uraninite» – сажистый уранинит. Наш опыт многолетнего изучения таких рыхлых черневых руд показывает, что для их эффективного изучения требуется привлечение локальных методов АЭМ. Детальное минералогическое АЭМ-исследование урановых руд ХРП составляет основу данной работы. Данные о минеральном составе руд важны для выбора оптимальной технологии их отработки.

Образцы и методы. Получены минералогические данные о рудах месторождений: Дыбрын, Намару, Коретконде, Хиагда, Вершинное, Источное, Количакан. Изучались образцы наиболее богатых рудных проб из керна скважин, различные литологические разновидности рудовмещающих пород, среди которых преобладали терригенно-осадочные. На первых шести месторождениях были изучены все виды рудовмещающих пород: светлые и темные пески, алевролиты, граниты, базальты. На последнем – только несколько образцов из песчаника.

Изученные рудные образцы представляют собой рыхлый слабосцементированный материал. Сыпучий характер образцов, их мелкая зернистость и дисперсность рудных минералов обусловили выбор метода АЭМ для изучения минерального состава уранового рудного вещества. Радиография использовалась как метод предварительного просмотра образцов. Оснащение АЭМ: JSM-5610LV + INCA-450, 25 кВ; JEM-2100 +

ИТЕМ INCA-250, 100 кВ. Диагностика рудных минералов выполнена комплексом методов сканирующей и просвечивающей АЭМ – микродифракция (SAED), элементный состав (EDS), морфология (BSE-изображение).

Использовались различные препараты образцов: изучались отдельные, отобранные вручную зерна, прозрачно-полированные шлифы и полированные срезы (аншлифы).

Геологическая обстановка. Хиагдинское рудное поле расположено на левобережье р. Витим в пределах обширного Амалатского плато базальтов, приурочено к Байсыханскому поднятию, которое прослеживается по выходам гранитоидов фундамента в поле базальтового покрова (рис. 1). Положение месторождений контролируется крупными палеодолинами и их притоками, которые врезаются в породы кристаллического фундамента на склонах поднятия и перекрыты мощным базальтовым покровом. Рудные залежи приурочены к палеорудовым отложениям палеодолин и их притоков.

Общие черты геологического строения для всех месторождений ХРП: структурные условия локализации оруденения, литолого-фациальный состав рудовмещающих пород, минеральный состав руд. Различия: размер палеоруд и рудных залежей в них. Оруденение на всех месторождениях локализуется преимущественно в терригенных и вулканогенно-осадочных отложениях, реже в перекрывающих базальтах и гранитоидных породах фундамента. Породы фундамента имеют повышенные содержания урана [в среднем $(5.5-6.0) \times 10^{-4}$] и большинством исследователей рассматриваются как источник урана для данных месторождений [2].

Вмещающие оруденение породы – неоген-четвертичные отложения. Это делювиально-пролювиальные буроватые щебни, сероцветные песчано-глинистые породы, а также аллювиальные пески, озерно-болотные глинистые алевриты, глины и торфяники. Породы обогащены органическим веществом в виде растительных остатков и тонко рассеянного углистого детрита. Среднее содержание $C_{орг}$ в осадках 0.1–0.3%, в обогащенных участках – первые проценты. В верхней части разреза осадки содержат примесь вулканогенного материала: пепел, лапилли, обломки вулканитов. Осадочные породы на всей площади практически полностью перекрыты мощными покровами (до 200 м) базальтов и туфо-базальтов (Амалатское плато); отдельные выходы фундамента есть на водоразделах.

Как во всех инфильтрационных месторождениях урана песчаникового типа, на ХРП проявлены классические закономерности формирования ролловых рудных тел на редокс-границе в проницаемых осадочных толщах. Это граница неизменных сероцветных пород с эпигенетически измененными, обеленными (белесая окраска бывших сероцветных пород является результатом прохождения по ним фронта эпигенетических редокс-процессов). Предполагается, что оруденение формировалось на геохимическом восстановительном барьере, который создавался при участии бактериального разложения органического вещества рудовмещающих пород. Положение и морфология редокс-границы в разрезе и в плане определяется литологическим составом рудовмещающих пород, их эффективной пористостью и проницаемостью.

Рудные залежи линзовидной и более сложной формы приурочены к осевым частям палеоруд. В терригенных и вулканогенно-осадочных породах рудные тела расположены обычно в первичных сероцветных породах вблизи контакта с обеленными, реже в самих обеленных. Лентообразные в плане и линзовидные в поперечном сечении (мощность $n \approx 20$ м) рудные тела преобладают. Они объединяются в залежи (от сотен метров до 8 км). Реже – рудные тела неправильной столбообразной формы, которые прослеживаются на всю мощность осадочной толщи, захватывая частично породы фундамента и перекрывающих базальтов. Предполагается, что локализация таких тел обусловлена поступлением из фундамента в рудовмещающую толщу углекислых вод в зонах крупных разломов [7, 11].

Ураново-рудная минерализация месторождений ХРП. Общий баланс урана в песчаниковых урановых рудах складывается из минералов урана, акцессорных минералов и минералов сорбентов. На всех изученных месторождениях урановая минерализация однотипна. Визуально, по морфологии выделений руды характеризуется как урановые черни. Рудовмещающие породы различные: светлые пески, темные пески и алевриты, граниты, базальты. Изученные рудные образцы из терригенных осадочных пород представляют собой песок или песчано-глинистый слабо сцементированный, рыхлый материал серого и темно-серого цвета, что связано с углефицированными растительными остатками. Оруденелые вулканиты представлены измененными пористыми базальтами и их туфами. Рудные образцы из фундамента – выветрелые

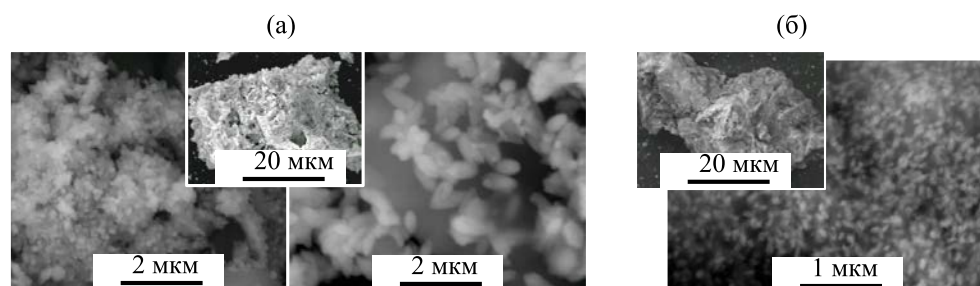


Рис. 2. Зерна рудного песка (на врезках) и увеличенные их участки: а – корки и агрегаты веретеновидных кристаллов нингиюита (светлое, белое), б – игольчатый субмикронный нингиюит в Al,Si-массе (здесь и далее BSE-изображения).

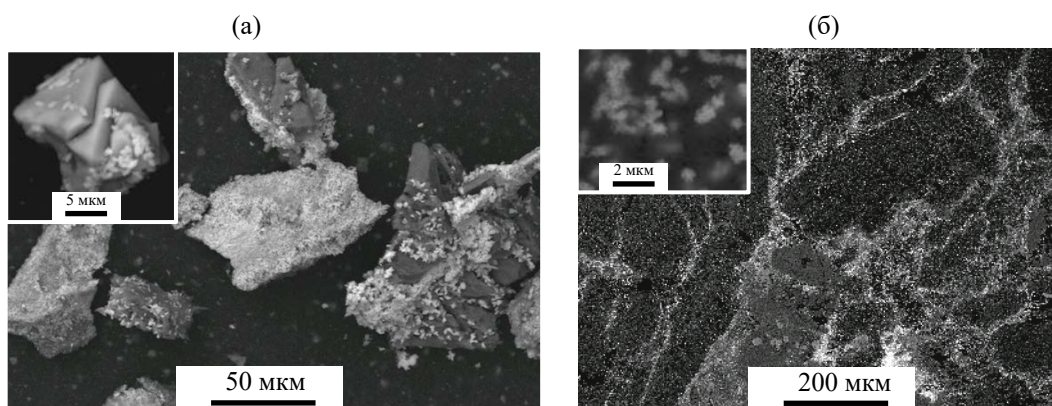


Рис. 3. Характер выделения урановой минерализации (яркое, светлое): а – в богатой руде гранитов, кристаллы нингиюита на поверхности минеральных агрегатов и зерен, на пирите (врезка); б – в базальте нингиюит-сульфидные выделения (светлые) декорируют пути поступления растворов, на врезке – сростки субмикронных кристаллов нингиюита в стекловидном материале (светлый «поток» в центре шлифа).

граниты. Урановая минерализация в базальтах и гранитах выполняет трещины и пустоты, отмечена также в прожилках с хлоритом и глинистыми минералами.

Общие характеристики рудного вещества месторождений ХРП: фосфатный состав урановой U^{IV} -минерализации, высокая дисперсность и цементирующий характер рудных выделений (рис. 2–4), который проявлен во всех разностях рудовмещающих пород, и тесная ассоциация с сульфидами (рис. 5). В песках рудный минерал образует каймы и «рубашки» на обломочных зернах, развивается по трещинам измененных полевых шпатов. По данным радиографии, более 50% оруденения в осадочных породах приурочено к глинистому цементу песчаников, меньше – присутствует в виде пленок на обломочных породообразующих минералах; наиболее контрастное рудное проявление приурочено к растительным остаткам.

В составе руд ХРП существенно преобладает фосфатная минерализация четырехвалентного

урана. Во всех разностях вмещающих пород рудный компонент диагностирован как минерал U^{4+} нингиюит $CaU(PO_4)_2 \cdot (1-2)H_2O$ минеральной группы рабдофана и его изоморфные разновидности, содержащие Fe и S [7]. Преобладает разновидность нингиюита с идеализированной формулой $(Ca,U,Fe) \cdot [(P,S)O_4] \cdot (1-2)H_2O$. В составе минерала часто присутствуют Ce, La, Nd, реже примеси Sr, Y, Zr и Ti. В крупных кристаллах 2% Ce, 1% La, 1% Sr.

Кристаллическая форма U^{IV} -фосфата представлена наравне с минералоидной. Размер сплошных скоплений нингиюита редко достигает $n \cdot 100$ мкм. Характерная особенность этого фосфата – микронная размерность кристаллов (рис. 6). Самые крупные кристаллы нингиюита (7–8 мкм) найдены в микрополостях крупного углистого обломка из глинистого прослоя (рис. 4, а). Здесь определена ранее неизвестная отражательная способность нингиюита, близкая значениям кварца. Обычные размеры кристаллов этого фосфата – не

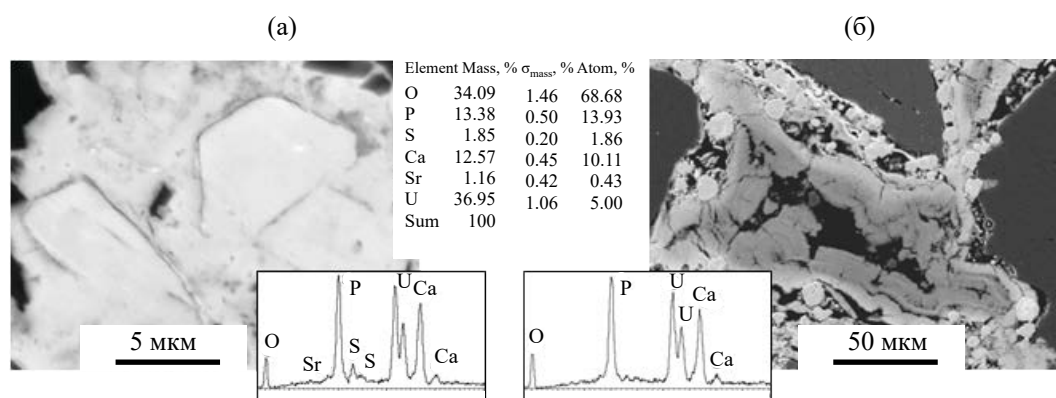


Рис. 4. Минералоидная форма нингиюита: а – уран-сульфидная масса (светло-серое) с крупными кристаллами нингиюита внутри (светлое), спектр состава и результат анализа кристалла; б – нингиюитовая оторочка (спектр состава внешнего слоя) и фрамбонды пирита (округлые) в цементе богатых песков.

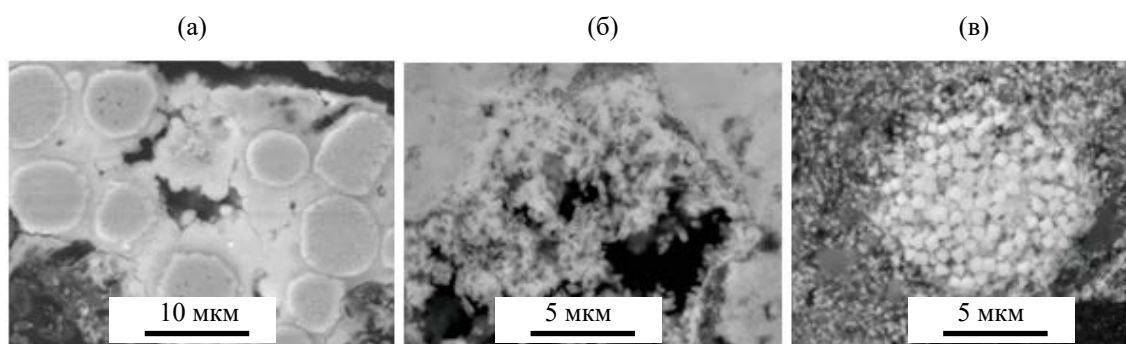


Рис. 5. Нингиюит (светлое) в участках пиритизации: а – вокруг фрамбондов пирита (серое); б – скопления и корки микрокристаллов в интерстициях; в – цементирующая масса (светло-серое) внутри фрамбонда из кристаллов пирита (яркое) и субмикронная вкрапленность в окружающей массе.

более нескольких микрон (рис. 2, а; 3, а; 5, а, б). Вкрапления микронных кристаллов нингиюита встречаются в сильно измененных зернах титаната (рис. 7). Субмикронные кристаллы нингиюита (рис. 2, б; 3, б; 5, в) установлены в цементирующей Al,Si-массе рудных песков (каолинит – гидрослюдястый материал), в углистых обломках.

Минералоидная форма нингиюита – твердый урановорудный минеральный гель – часто присутствует в изученных рудах. Морфология таких выделений – их изогнутый характер – указывает на первичную пластичность рудного материала (рис. 4, б). Они образуют самостоятельные выделения или выполняют фито- и псевдоморфозы. Часто встречаются бесформенные минералоидные образования слабо дифференцированной минеральной массы. Размер выделений редко превышает $n \cdot 10$ мкм. Их состав U–P–Ca–Fe–S (нередко с Al и Si) обычно неоднороден. Участки с различным соотношением нингиюитового и пиритового компонента представлены в колломорфной руд-

ной массе без видимых фазовых границ. Минералоидная форма «чистого» беспримесного нингиюита встречается как редкое исключение. Анализ достаточно крупных минералоидных выделений (где нет вклада ассоциирующих сульфидных минералов) показывает относительное постоянство «сульфидного вклада» в состав, подтверждая преобладание Fe,S-содержащей разновидности нингиюита. Вклад Al,Si-компонента в состав минералоида всегда различен.

TR-нингиюит (содержащий Y и редкоземельные элементы REE) встречается во всех типах рудных толщ (пески, граниты, базальты). Это агрегаты игольчатых микрокристаллов размером от нескольких десятых микрона до нескольких микрон или сульфидно-нингиюитовая масса. Сумма REE достигает 10%; иногда отмечается до 1% Sr. В кристаллах нингиюита $\sum TR(REE+Y) \approx 2-13$ мас % (Ce – максимум 6%); соотношение REE: Ce > Y > La > Nd > Pr. Размер наиболее крупных агрегатов из кристаллов TR-нингиюита $n \cdot 10$ мкм (Дыбрын).

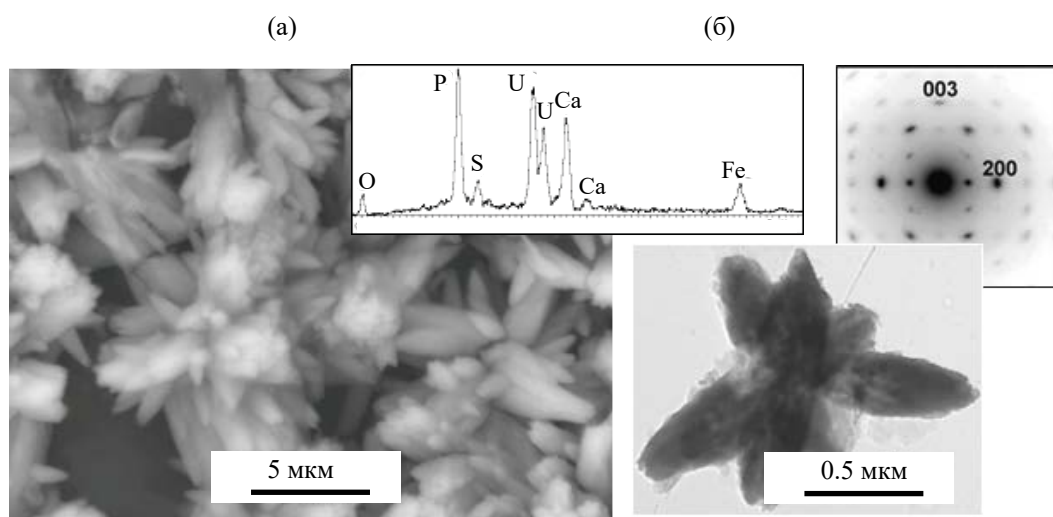


Рис. 6. Сrostки кристаллов нингюита: а – BSE-изображение и спектр состава, б – ТЕМ-изображение и характерная картина микродифракции, плоскость (010).

Состав $(Ca_{0.67}U_{0.25}TR_{0.08})PO_4 \cdot nH_2O$. Идеализированная формула $(Ca, TR, U)[PO_4] \cdot nH_2O$, где TR = Ce, Y, La, Nd.

В рудных песках среди продуктов изменения темноцветных минералов гранита (хлоритизированный биотит) встречен рудный метакolloид, в составе которого присутствует Th (брокитовая составляющая). Состав такого вещества нингюит-брокит-сульфидный. Подобные фазы более сложного состава в виде натечных почковатых скоплений $n \cdot 10$ мкм присутствуют в гранитах (в гранитной гальке песков).

Сорбированная форма урана, помимо минеральной и минералоидной формы, установлена в

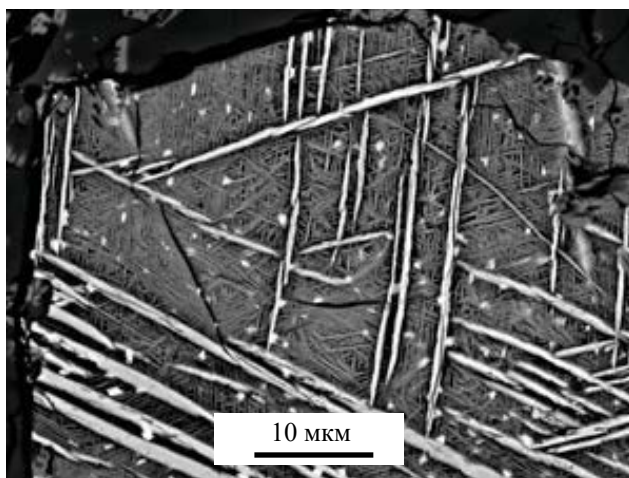


Рис. 7. Микронные кристаллы нингюита (яркие точки) среди сагенитовой решетки измененного зерна титаната, крупные ламели – титаномagnetит(?); аншлиф.

рудных образцах с обильным гетитовым цементом. Тщательные поиски урановых фаз методами ЭМ в таких образцах с повышенным (!) содержанием урана были безуспешными. Присутствие урана в гетите в сорбированной форме было выявлено только по данным цифровой автордиографии (альфа-детектирование) (рис. 8). В такой же форме уран присутствует, вероятно, на глинистом и углистом материале. Наличие сорбированной формы урана во вмещающих породах проявляется в образовании желтых налетов (уранильные фазы) на поверхности рудного зерна после его высыхания.

Уранильная минерализация встречается в резко подчиненном количестве; минеральные частицы имеют явно выраженную слоистость или волокнистую морфологию (рис. 9), характеризующую U^{VI} -минералы. В спектрах состава таких

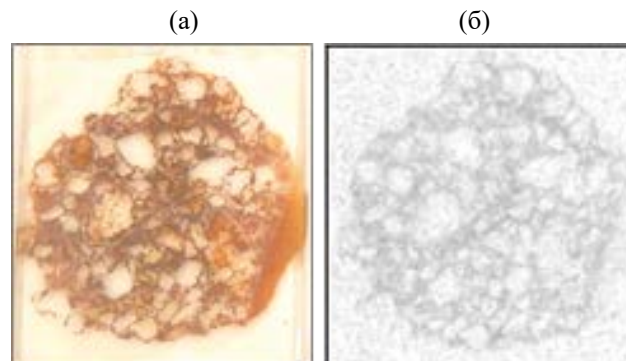


Рис. 8. Шлиф рудного образца с гетитовым цементом и цифровая автордиография, показывающая присутствие сорбированного урана.

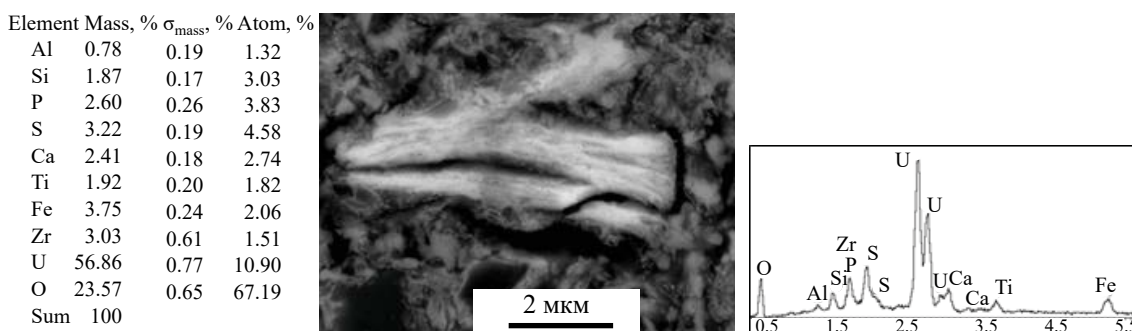


Рис. 9. Кристалл уранильного минерала (светлое) с четко выраженной слоистостью, результат анализа и спектр состава.

частиц соотношение пиков $U > P \gg Ca$. По волокнистой морфологии минерал предположительно диагностирован как скупит; допускается наличие в смеси отенита.

U-содержащая минерализация часто встречается на измененных в разной степени зернах титанатов помимо уже отмеченных вкраплений микрокристаллов нингиюита. Это урансодержащая Ti-оксидная фаза (гидроанатаз?) в виде колломорфных образований – тонких корочек. В их составе переменные количества U (до 2%), до 4% Fe, 1–2% P, 0.1–0.3% Ca; редко 1.5–2% Zr (при наличии обломочного циркона в песках). Такая фиксация U, Ca и P в составе аморфной урансодержащей Ti фазы рассматривается как начальная стадия уран-фосфатного минералообразования. Такое же содержание примесей «рудных» компонентов U, Ca, P ($\approx 1\%$) довольно стабильно в составе измененных зерен циркона.

Сопутствующая минерализация урановых руд ХРП. Присутствие REE-минерализации (иногда с примесью U и Th) в рудах изученных месторождений четко проявлено во всех типах рудовмещающих пород. Она также была рассмотрена, поскольку попутное извлечение REE из промышленных растворов снижает себестоимость добычи урана. Выявлено 3 типа концентрирования REE: 1) собственные минералы – монацит $CePO_4$ и ксенотим YPO_4 (обломочные зерна акцессорных минералов гранита), 2) новообразования гипергенных TR-минералов – рабдофан (монацит?), 3) значительные примеси REE в составе рудных фаз. Обломочные зерна монацита (до $n \cdot 10$ мкм) в богатых рудных образцах, часто растрескавшиеся со следами растворения, изменены в разной степени. В зернах первичного (из гранита) акцессорного монацита наблюдаются признаки позднего изменения с привнесом Ca, Th и U (до 10%). Зерна ксенотима более мелкие ($n \cdot$ мкм), встречаются

реже, степень их сохранности выше. По А.И. Перельману [12–14], такая различная устойчивость Ce- и Y-фосфатов указывает на сильноокислую среду преобразующих гипергенных процессов, в которой подвижны LREE + Y и не мигрируют HREE.

Новообразованные **TR-содержащие минералы** группы рабдофана представлены редкими вкраплениями в песках (рис. 10). Присутствие этих минералов в рудах указывает на вынос REE рудоносными растворами вместе с ураном из гранитоидных пород фундамента (открытых денудацией в верховьях оврагов), их перенос и фиксацию в условиях, близких к образованию нингиюита.

Сульфиды Fe, Zn, (Cu) тесно ассоциируют с урановой минерализацией. Следует отметить преимущественное развитие нингиюита в участках обильной пиритизации (рис. 5). Это служит своеобразным поисковым признаком урановой фазы под ЭМ. Часто это фрамбоиды пирита, пирит-грейгита, марказита, пирит-марказита. Найдены новообразованные идиоморфные микрокристаллы сульфидов: пирита, марказита, грейгита, сфалерита, галенита, пирротина. Кроме того, в составе руд встречаются минералы: иордизит (колломорфная разновидность молибденита), ильменит, рутил, фтор-апатит, циркон, титанит, самородная медь и медно-оловянные интерметаллиды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Природа формирования черневых U-руд. Наш многолетний опыт изучения черневых урановых руд доказал их полиминеральный характер: в составе в разных пропорциях могут встречаться нингиюит, уранинит (настуран) и коффинит [4, 5]. Все три минеральные формы урана – фосфатная, оксидная и силикатная – образованы в сходной среде, что позволяет обобщать условия образования черневых урановых (U^{IV}) руд в месторождениях песчаникового типа. Ролловые формы рудных

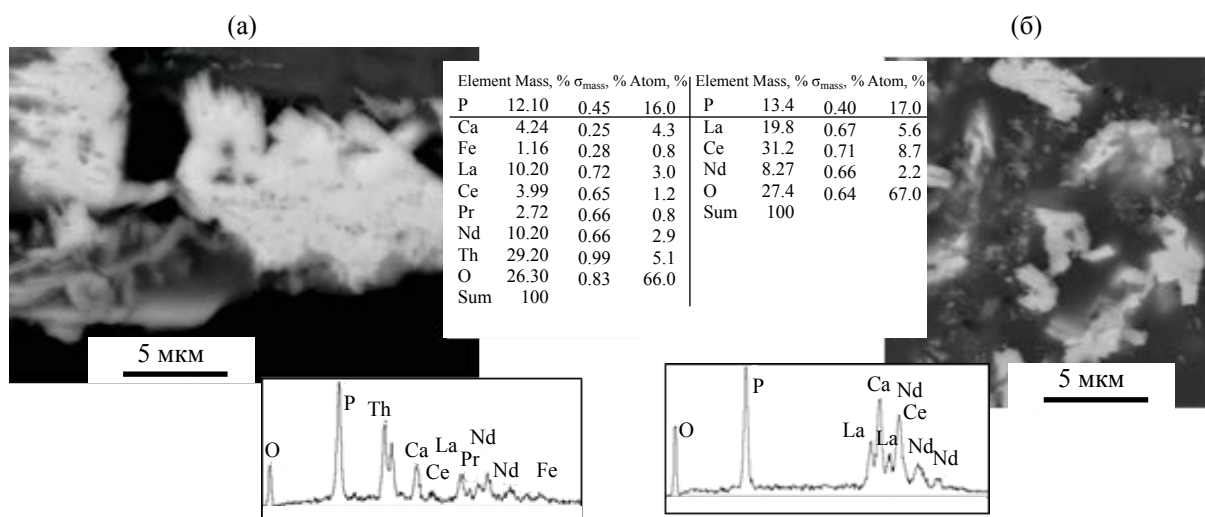


Рис. 10. Новообразования TR-минералов: а – кристаллы REE-брокита (яркое) в межзерновой полости гранитной гальки из песков, результат анализа и спектр состава; б – рабдофан (белое) в кварц-карбонатной массе, результат анализа и спектр состава (образец околорудного сидерита).

тел подчеркивают общие закономерности рудоотложения урана.

Черневые руды формируются в восстановительных условиях из кислородсодержащих ураноносных пластовых вод за счет восстановления урана и осаждения его на восстановительном геохимическом барьере [12–14], на фронте деятельности редокс-процессов выветривания. Западные исследователи [15] также рассматривают ролло-вые залежи урана в гипергенных системах как латеральное развитие гипергенных процессов от аэробного выветривания до анаэробного обогащения, принимая микробную деятельность как несомненный стимул выветривания.

Известно, что аэробное окисление органического вещества создает благоприятную среду для размножения анаэробных микроорганизмов, продолжающих окисление органики. Анаэробная восстановительная обстановка возникает как результат суммарного действия микробиологических процессов в пространстве редокс-барьера, где совместно существуют аэробные и анаэробные микроорганизмы. Следовательно, зона окисления по сути является неотъемлемой частью структуры рудообразующего барьера. В работах [16, 17] предполагается, что продвижение такого биогеохимического редокс-барьера происходит по мере расходования питательной базы бактериального сообщества, а микронная размерность U^{IV} -минералов рассматривается как следствие подвижности среды минералообразования (барьера).

Фосфатная черневая минерализация. Для минералогического изучения всех известных в

природе проявлений нингиоита применялся метод АЭМ, что обусловлено характерной микронной размерностью этого минерала в составе дисперсных черневых урановых руд. К 2000-м гг. стало очевидно, что месторождения с нингиоитовыми рудами не являются редкостью, как считалось ранее, а представляют собой новый фосфатный тип черневой урановой минерализации. Наши данные и литературный обзор [18] показали, что мононингиоитовый состав руд характерен для палеорусловых месторождений палеодолинного типа: Нингио-Тогэ, Япония; Близард, Тайи, Канада; Момино, Хасково, Болгария. Сюда же относятся руды месторождений Хиагдинского рудного поля [8]. Кроме нингиоита, в месторождениях пластово- и грунтово-инфильтрационного типа в подчиненном количестве присутствует коффинит и аморфный уранинит. Пример – промышленные вторичные руды Грачевского рудного поля (Косачино), руды стратиформных месторождений Чешско-Богемского массива, рудные тела в туфогенно-осадочных толщах Болгарии (Навысен, Марица, Момино). В случае преобладания уранинита над нингиоитом в составе руд (Сугралы, Кызыл-кум) углистые остатки нами не встречены.

Биогенный аспект формирования U^{IV} -минералов в месторождениях песчаникового типа, в том числе на месторождениях ХРП, рассмотрен при анализе современных литературных данных по экологической (environmental) минералогии и геомикробиологии [16]. Обзор публикаций по проблемам иммобилизации радионуклидов в приповерхностной среде [19–21] показал решающую

роль бактерий в их осаждении и создании восстановительной глеевой среды, необходимой для образования нингиоита. Бактериальное восстановление урана [22, 23] демонстрирует, что образование U^{IV} -минералов (уранинит, нингиоит) в природных водах, насыщенных органическим веществом, вызвано деятельностью микроорганизмов. На примере урана микробиологические эксперименты показали, что разложение растительных остатков всегда сопровождается бактериальным восстановлением U^{VI} , обеспечивая подвижность урана в виде органических комплексов и коллоидов. При этом источником фосфора в природных растворах являются органические клетки – продукты распада органического (растительного) вещества [20].

Главной причиной появления фосфатно-черневой минерализации представляется значительное преобладание в осадочной толще растительных остатков (палеорусловой аллювий) и/или продуктов их микробного преобразования – гумусовых органических веществ, например, в сильно проработанной коре выветривания с обилием гумуса, где образованы нингиоитовые руды месторождения Косачиное, северный Казахстан [18]. Из этой обзорной публикации следует характерное наличие озерно-болотных отложений во вмещающих толщах, что обеспечивает повышенное поступление в раствор фосфат-ионов при разложении растительных остатков. Биогенная природа фосфора указывает на повышенную активность PO_4 -иона при формировании U^{IV} -фосфатных руд, что подтверждают как геологические наблюдения (присутствие биологически активных озерно-болотных отложений), так и минералогические данные (фосфатный состав урановых руд).

Причины различия состава черневых руд. Различие климатических условий осадконакопления и дальнейшего формирования рудных толщ рассматриваются нами как причина формирования различного состава черневых урановых руд. Согласно учению А.И. Перельмана [12, 14] о геохимических барьерах и подвижности элементов, повышенное поступление в раствор фосфат-ионов характерно для гумидного климата. Климат является внешним фактором гипергенных процессов, формирующих, в том числе, и песчаниковые месторождения урана.

Палеодолинные месторождения ХРП с фосфатными рудами сформированы в аллювиальных отложениях в условиях умеренно теплого и влажного климата [6]. Крупные ролловые песчаниковые месторождения Притяньшанской мегапровинции

(чу-сарысуйский тип) с черневыми уранинит-коффиновыми рудами приурочены к областям аридного климата и сформированы в отложениях прибрежного морского бассейна [1]. Обусловленное климатом, преобладание растительного детрита в витимских толщах обеспечило преобладающее образование здесь фосфатной U^{4+} -минерализации, в отличие от черневых U руд Средней Азии.

Различие состава черневых U -руд среди однотипных (палеодолинных) месторождений мы рассматриваем как результат воздействия внешнего «около-климатического» фактора. Например, фосфатные руды ХРП и настуран-коффиновы – в Зауралье (Далматовское, Хохловское и др.). Такое различие состава сложилось, вероятно, благодаря внешнему термическому воздействию – региональному прогреву рудовмещающих витимских толщ мощными покровами базальтов. Прогрев активизировал жизнедеятельность бактериального сообщества, что привело к более глубокой терминальной (окончательной) переработке биомассы и повышенной активности фосфат-ионов в рудообразующей водной среде. По данным работы [24], при терминальном разрушении органического вещества в иловых отложениях (заиленных грунтах) сульфатредукция является доминирующим анаэробным процессом; это объясняет тесную ассоциацию нингиоита с пиритом в толщах с озерно-болотными отложениями, где локализованы нингиоитовые руды.

Совокупность наших результатов, микробиологических и геологических данных [25–27] указывает на ведущую роль биогенного фактора в формировании черневых руд в песчаниковых месторождениях урана. Таким образом, образование месторождений черневых урановых руд является частным примером формирования руд в результате природной бактериальной деятельности, что уже известно для ряда месторождений Fe, Mn, Au, Cu [15, 28, 29]. Жизнедеятельность бактериального сообщества, задающая в рудных осадочных толщах как подвижность урана, так и восстановительную геохимическую обстановку, рассматривается нами как фактор рудонакопления урана. Рыхлый характер черневых урановых руд и микронные размеры выделений радиоактивного вещества косвенно подтверждают участие микроорганизмов в процессах рудообразования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение черневых фосфатных урановых руд семи палеодолинных месторождений Витимского плато (ХРП) комплексом методов АЭМ показало,

что состав их высокодисперсного радиоактивного компонента – Са-U^{IV}-фосфат нингиоит и его изоморфная Fe,S-содержащая разновидность. Эта минерализация, представленная на всех месторождениях ХРП и проявленная во всех разностях рудовмещающих пород (пески, перекрывающие базальты, подстилающие граниты), сложена микросталлами, их сростками и колломорфными образованиями. Урановая минерализация носит цементирующий характер и тесно ассоциирует с пиритом. Результаты нашего изучения палеодолонных месторождений Витима открыли ранее не известный в России тип промышленных урановых руд – фосфатные черневые.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Статья подготовлена по Государственному заданию НИР ИГЕМ РАН (тема № 0136-2018-0017).

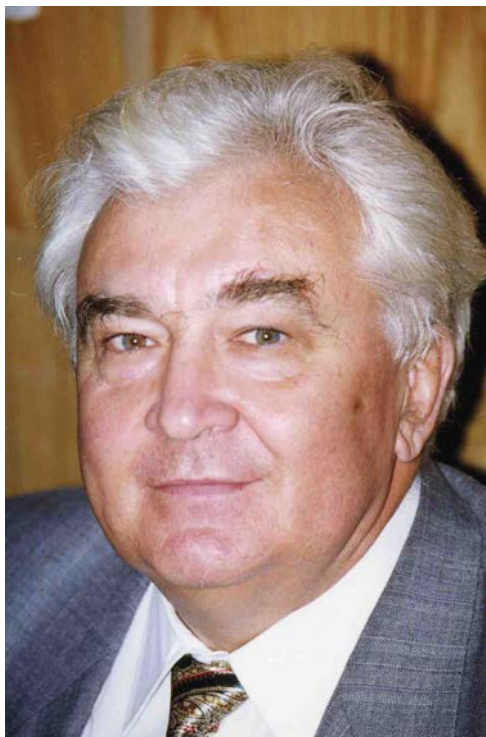
КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Uranium 2016: Resources, Production and Demand*. OECD (2016) NEA/IAEA/7301.
2. *Машиковцев Г.А., Константинов А.К., Мизута А.К., Шумилин М.В., Щеточкин В.Н.* Уран российских недр. М: ВИМС, 2010. 850 с.
3. *Тарасов Н.Н., Кочкин Б.Т., Величкин В.И., Дойникова О.А.* // Геология руд. месторождений. 2018. Т. 60, № 4. С. 392.
4. *Дойникова О.А., Белова Л.Н., Горшков А.И., Сивцов А.В.* // Геология руд. месторождений. 2003. Т. 45, № 6. С. 514.
5. *Дойникова О.А.* Минералогия урана восстановительной зоны гипергенеза (по данным электронной микроскопии). М.: Физматлит. 2012. 216 с.
6. *Кочкин Б.Т., Тарасов Н.Н., Андреева О.В., Асадулин Э.Э., Голубев В.Н.* // Геология руд. месторождений. 2017. Т. 59, № 2. С. 124.
7. *Кочкин Б.Т., Солодов И.Н., Ганина Н.И., Рекун М.Л., Тарасов Н.Н., Шугина Г.А., Шулик Л.С.* // Геология руд. месторождений. 2017. Т. 59, № 5. С. 349. doi 10.7868/S0016777017050033
8. *Дойникова О.А., Тарасов Н.Н., Мохов А.В.* // Докл. АН. 2014. Т. 457, № 4. С. 1.
9. *Тарханова Г.А., Дубинчук В.Т., Чистякова Н.И., Никитина Е.С., Прохоров Д.А., Нечелюстов Г.Н., Ружижский В.В.* // Разведка и охрана недр. 2014. № 6. С. 7.
10. *Кисляков Я.М., Щеточкин В.Н.* Гидрогенное рудообразование. М.: Геоинформмарк, 2000. 608 с.
11. *Кочкин Б.Т., Новгородцев А.А., Тарасов Н.Н., Мартыненко В.Г.* // Геология руд. месторождений. 2014. Т. 56, № 6. С. 539.
12. *Перельман А.И.* Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). М.: Недра. 1968. 331 с.
13. *Гидрогенные месторождения урана.* Основы теории образования / Под ред. А.И. Перельмана. М.: Атомиздат. 1980. 270 с.
14. *Перельман А.И., Касимов Н.С.* Геохимия ландшафта. М.: Астрей-2000, 1999. 768 с.
15. *Erlich H.L., Newman D.K.* Geomicrobiology. Boca Raton: CRC, 2008. 628 p.
16. *Дойникова О.А.* // Геология и разведка. Изв. вузов. 2016. № 5. С. 17.
17. *Дойникова О.А.* // Геохимия ландшафтов. К 100-летию А.И. Перельмана. М.: АПР, 2017. С. 524.
18. *Дойникова О.А.* // Геология руд. месторождений. 2007. Т. 49, № 1. С. 89.
19. *Lovley D.R., Phillips E.J.P., Gorby Y.A., Landa E.R.* // Nature. 1991. Vol. 350. P. 413
20. *Suzuki Y., Kelly S.D., Kemner K.M., Banfield J.F.* // Appl. Environ. Microbiol. 2005. Vol. 71, N 4. P. 1790.
21. *Sivaswamy V., Boyanov M.I., Peyton B.M., Viamajala S., Gerlach R., Apel W.A., Sani R.K., Dohnalkova A., Kemner K.M., Borch T.* // Biotechnol. Bioeng. 2011. Vol. 108, N 2. P. 264.
22. *Behrends T., Cappellen P.* // Chem. Geol. 2005. Vol. 220. P. 315.
23. *Cerrato J.M., Ashner M.N., Alessi D.S., Lezama-Pacheco J.S., Bernier-Latmani R., Bargar J.R., Giammar D.E.* // Environ. Sci. Technol. 2013. Vol. 47. P. 9756.
24. *Слободкин А.И.* Дис. ... д.б.н. М.: Ин-т микробиологии РАН, 2008. 336 с.
25. *Min M., Xu H., Chen J., Fayek M.* // Ore Geol. Rev. 2005. Vol. 26. P. 198.
26. *Wülser P.-A., Brugger J., Foden J., Pfeifer H.-R.* // Econ. Geol. 2011. Vol. 106. P. 835.
27. *Cai C., Li H., Qin M., Luo X., Wanf F., Ou G.* // Ore Geol. Rev. 2007. Vol. 32. P. 262.
28. *Zammit C.M., Shuster J.P., Gagen E.J., Southam G.* // Elements. 2015. Vol. 11. P. 337.
29. *Southam G., Sanders J.A.* // Econ. Geol. 2005. Vol. 100. P. 1067.

Памяти Александра Михайловича Чекмарева



27.08.1937–7.06.2020

7 июня 2020 года ушел из жизни один из старейших сотрудников Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН Александр Михайлович Чекмарев.

А.М. Чекмарев окончил Московский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева (сейчас – РХТУ им. Д.И. Менделеева) в 1960 г. и поступил в аспирантуру на кафедру технологии редких, рассеянных и радиоактивных веществ. В 1963 г. успешно защитил кандидатскую диссертацию по химии и технологии циркония и гафния и продолжил свою научно-педагогическую деятельность на этой же кафедре Инженерного физико-химического факультета (ИФХ). С 1968 по 1972 г. работал заместителем декана, а с 1973 по 1983 г. – деканом ИФХ факультета. Именно в это время особенно ярко проявился организаторский талант Александра Михайловича, позволивший факультету занимать ведущие позиции среди всех других подразделений института. В 1979 г. А.М. Чекмарев защищает докторскую диссертацию по химии и технологии циркония и гафния и в 1980 г. становится профессором кафедры. Научная деятельность А.М. Чекмарева связана с разработкой фундаментальных проблем химии и технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов, среди которых основное место занимает химия и технология циркония и гафния. За работы в этом направлении в 1981 г. А.М. Чекмарев в составе коллектива исследователей был удостоен Государственной премии СССР. В 1983 г. он становится заведующим кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе (современное название), которой руководит в течение 30 лет, а с 2013 года становится Советником ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева по науке и одновременно остается профессором кафедры ТРЭН. В 1994 г. А.М. Чекмарев был избран членом-корреспондентом РАН, оставаясь заведующим кафедрой в РХТУ им. Д.И. Менделеева, а в 2014 году ему было присвоено звание «Заслуженный работник высшей школы». Его научно-педагогическая деятельность связана с подготовкой специалистов и кадров высшей квалификации в области химии и технологии редких элементов. Под его руководством защищены 22 кандидатские диссертации. Как консультант участвовал в подготовке

и защите 5 докторских диссертаций. В 1993 году был избран членом Международной академии наук высшей школы, в 1997 году – членом Академии инженерных наук и Соросовским профессором.

В разные годы А.М. Чекмарев являлся председателем двух диссертационных советов в РХТУ и членом совета в Ведущем научно-исследовательском институте химической технологии (АО «ВНИИХТ»), членом Специализированного экспертного совета №1 при Агентстве по атомной энергии РФ, членом экспертного совета по химии, секции химической технологии ВАК РФ. В РХТУ им. Д.И. Менделеева долгие годы являлся членом большого Ученого Совета университета, и Ученого Совета ИМСЭН-ИФХ.

А.М. Чекмарев автор и соавтор 4 научных монографий, 6 учебников и учебных пособий, более 350 научных публикаций, более 60 изобретений.

Являлся членом редколлегий научных журналов «Радиохимия», «Химическая технология», «Химическая промышленность сегодня», «Известия вузов. Цветная металлургия», членом ряда Научных обществ и Советов, председателем Секции Учебно-методического Совета по химико-технологическому образованию.

Заслуги А.М. Чекмарева в области науки и образования были отмечены государственными наградами – в 1981 году он становится Лауреатом Государственной премии СССР и награждается орденом «Знак Почета», в 1986 г. удостоивается Медали «Ветеран Труда», а в 1997 г. – Медали «В память 850-летия Москвы».

Большая научная работа А.М. Чекмарева в области атомной отрасли была отмечена наградами Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом» – Медалью «Академик И.В. Курчатов, II степени» (2009 г.), Медалью «65-летие атомной промышленности России» (2010 г.), Нагрудным знаком «За вклад в развитие атомной отрасли, I степени» (2012 г.).

Александр Михайлович был неординарным человеком. Его выступления на конференциях, заседаниях, лекциях были яркими и незабываемыми. При проведении заседаний диссертационных советов он всегда принимал сторону защищающегося, с присущей ему доброжелательностью он мог с легким юмором покритиковать недостатки, не забывая при этом отметить положительные качества работы и дать отеческое напутствие по ее развитию. А.М. Чекмарева любили студенты, уважали коллеги, перед ним преклонялись соискатели. Он был прекрасным популяризатором науки – с удовольствием читал лекции для студентов-первокурсников, писал научно-популярные статьи об атомной промышленности и радиохимии. До последних дней жизни А.М. Чекмарев оставался «в строю» – читал лекции студентам, писал статьи, вел научную работу. Прекрасная эрудиция, широкий круг интересов, тонкий юмор, дипломатичность делали его одним из лучших представителей советской и российской науки и образования.

Память об Александре Михайловиче Чекмареве навсегда останется в сердцах друзей, коллег и учеников.