

УДК:539.211

ISSN 1729-4428

Т.С. Мисакович, Р.Я. Стеців

Дослідження карбонатних комплексів уранілу у водних розчинах та їх адсорбції на поверхні силікатів

Інститут фізики конденсованих систем НАН України,
вул. Свенціцького 1, 79011 Львів, Україна, тел. 2761054, E-mail: mtaras@icmp.lviv.ua

Використовуючи квантово-хімічні розрахунки в рамках методу ab-initio досліджено структуру карбонатних комплексів уранілу у водних розчинах та їх адсорбцію поверхні SiO₂. На основі розрахованих даних проаналізовано зміни вихідних структур при комплексоутворенні та адсорбції, знайдено розподіл зарядів в комплексах та енергії адсорбції.

Ключові слова: квантово-хімічні розрахунки, адсорбція, ураніл.

Стаття поступила до редакції 14.06.2008; прийнята до друку 15.09.2008.

Вступ

Теоретичні дослідження різних комплексів з уранілом інтенсивно проводяться останнім часом в зв'язку з появою потужної обчислювальної техніки та відповідних програм (тут слід окремо відзначити квантово-хімічні розрахунки), хоча пряме порівняння з експериментальними результатами є складним для розчинів, оскільки необхідно враховувати гідратні оболонки. Слід зазначити, що такі дослідження є актуальними, оскільки на даний момент не існує повної картини взаємодії лавоподібних паливовмісних матеріалів (ЛПВМ) об'єкту "Укриття" з водним середовищем та іонами радіонуклідів, а дослідження такого типу дозволяють прогнозувати поведінку ЛПВМ. Відзначимо, що у "блочних" водах об'єкту "Укриття" містяться багато різних аніонів, зокрема карбонатів, тому іони актинідів (ураніл, плутоніл на інші) можуть формувати різноманітні комплекси, зокрема з карбонатами та бікарбонатами (які є у значній кількості у природних ґрунтових водах завдяки великій кількості CO₂ у середовищі). Радіоактивні іони можуть переноситися у водних розчинах за допомогою їх приєднання до колоїдних частинок. Карбонатні комплекси актинідів можуть бути досить складними за своєю структурою, що утруднює інтерпретацію експериментальних даних по таких комплексах, тому теоретичні дослідження тут були б доцільними, в певній мірі вони дозволяють замінити експеримент. Зазначимо, що до цього часу в основному досліджувалися гідратні оболонки актинідів та процеси гідролізу [1,2].

1. Розрахунки

За допомогою версії PC GAMESS ([3]) пакету

квантово-хімічних розрахунків GAMESS (US) ([4]) з використанням методу ab-initio розраховувалися карбонатні комплекси уранілу та досліджено адсорбцію таких комплексів на силікатах. Для атомів O,H використовувався базис 6-31G, для атома урану використано базис LANL2DZ ECP (електрони внутрішніх оболонок замінено ефективним потенціалом ядра). При розрахунках використовувався RHF(restricted Hartree-Fock) метод, який дає добрі результати для закритих оболонок, сумарний спін системи брався рівним нулю.

На рис. 1 зображено карбонатний комплекс уранілу UO₂CO₃, структура якого була отримана в результаті геометричної оптимізації, у таблиці наведено інформацію про заряди та відстані у цьому комплексі, відстані приведені у ангстремах, заряди-по відношенню до заряду електрона. Як бачимо, площина CO₃ лежить у екваторіальній площині

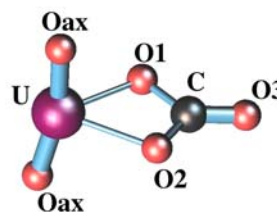


Рис. 1, Комплекс UO₂CO₃.

D(U-Oax)=1,726	Q(U)=2,03
D(U-O1,2)=2,21	Q(Oax)=-0,41
D(U-C)=2,75	Q(C)=1,02
D(C-O1,2)=1,37	Q(O1,2)=-0,85
D(C-O3)=1,2	Q(O3)=-0,54

уранілу, сам ураніл є дещо вигнутим та утворює досить сильні зв'язки з киснями O1, O2, що належать

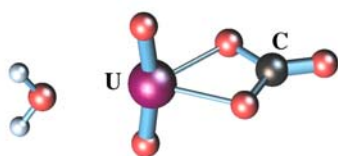


Рис. 2, Комплекс $\text{UO}_2\text{CO}_3\text{H}_2\text{O}$.

$D(\text{U}-\text{O}_{\text{ax}})=1,735$	$Q(\text{U})=2,09$
$D(\text{U}-\text{O}_{1,2})=2,23$	$Q(\text{O}_{\text{ax}})=-0,45$
$D(\text{U}-\text{C})=2,76$	$Q(\text{C})=1,02$
$D(\text{C}-\text{O}_{1,2})=1,365$	$Q(\text{O}_{1,2})=-0,86$
$D(\text{C}-\text{O}_3)=1,2$	$Q(\text{O}_3)=-0,57$
$D(\text{U}-\text{O}_{ \text{H}_2\text{O}})=2,54$	$Q(\text{O}_{ \text{H}_2\text{O}})=-0,91$

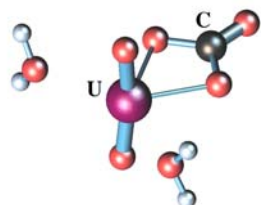


Рис. 3, Комплекс $\text{UO}_2\text{CO}_32\text{H}_2\text{O}$.

$D(\text{U}-\text{O}_{\text{ax}})=1,745$	$Q(\text{U})=2,14$
$D(\text{U}-\text{O}_{1,2})=2,26$	$Q(\text{O}_{\text{ax}})=-0,49$
$D(\text{U}-\text{C})=2,79$	$Q(\text{C})=1,02$
$D(\text{C}-\text{O}_{1,2})=1,359$	$Q(\text{O}_{1,2})=-0,87$
$D(\text{C}-\text{O}_3)=1,21$	$Q(\text{O}_3)=-0,596$
$D(\text{U}-\text{O}_{ \text{H}_2\text{O}})=2,5$	$Q(\text{O}_{ \text{H}_2\text{O}})=-0,9$

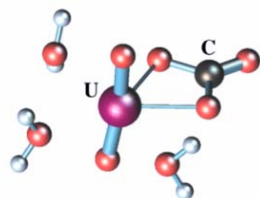


Рис. 4, Комплекс $\text{UO}_2\text{CO}_33\text{H}_2\text{O}$.

$D(\text{U}-\text{O}_{\text{ax}})=1,75$	$Q(\text{U})=2,15$
$D(\text{U}-\text{O}_{1,2})=2,296$	$Q(\text{O}_{\text{ax}})=-0,61$
$D(\text{U}-\text{C})=2,82$	$Q(\text{C})=1,02$
$D(\text{C}-\text{O}_{1,2})=1,353$	$Q(\text{O}_{1,2})=-0,895$
$D(\text{C}-\text{O}_3)=1,21$	$Q(\text{O}_3)=-0,61$
$D(\text{U}-\text{O}_{ \text{H}_2\text{O}})=2,54$	$Q(\text{O}_{ \text{H}_2\text{O}})=-0,9;-0,88;-0,88$

групі CO_3 (тобто як вже зазначалося, карбонатний комплекс уранілу UO_2CO_3 є досить стійкий). Зазначимо, що такий комплекс володіє досить великим дипольним моментом: $D = 12,4$ DEBYE.

На наступному етапі розглядалося 1,2,3 молекули води навколо карбонатного комплексу уранілу і проводилася геометрична оптимізація структури, розрахунки не були обмеженими нав'язаною зовні симетрією (рис. 2,3,4). В результаті розрахунків виявилось, що молекули води розташовуються в екваторіальній площині плутонілу, дані про відстані та заряди приведено у таблицях. Найбільш стійким є карбонатний комплекс уранілу з гідратною оболонкою, зображений на рис. 4. Як бачимо, під впливом молекул води структура карбонатного

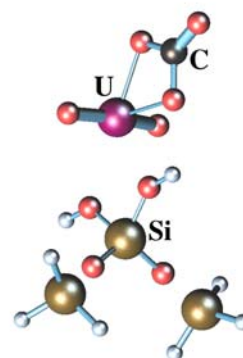


Рис. 5, Комплекс $\text{UO}_2\text{CO}_3\text{Si}_3\text{O}_4\text{H}_8$.

$D(\text{U}-\text{O}_{\text{ax}})=1,74$	$Q(\text{U})=2,14$
$D(\text{U}-\text{Si})=3,47$	$Q(\text{C})=1,03$
$D(\text{U}-\text{C})=2,8$	$Q(\text{Si})=2,32$
$D(\text{U}-\text{O}_{ \text{OH}})=2,47,2,67$	$Q(\text{O}_{\text{ax}})=-0,46$
	$Q(\text{O}_{ \text{OH}})=-1,13,-1,06$

$$DE = E(\text{UO}_2\text{CO}_3\text{Si}_3\text{O}_4\text{H}_8) - E(\text{UO}_2\text{CO}_3) - E(\text{Si}_3\text{O}_4\text{H}_8) = -2,43 \text{ eV}$$

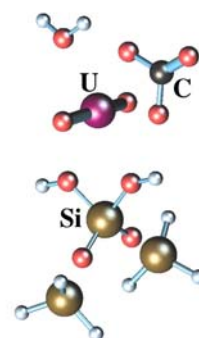


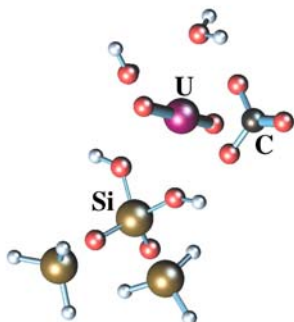
Рис. 6, Комплекс $\text{UO}_2\text{CO}_3\text{H}_2\text{OSi}_3\text{O}_4\text{H}_8$.

$D(\text{U}-\text{O}_{\text{ax}})=1,74$	$Q(\text{U})=2,19$
$D(\text{U}-\text{Si})=3,47$	$Q(\text{C})=1,05$
$D(\text{U}-\text{C})=2,85$	$Q(\text{Si})=2,33$
$D(\text{U}-\text{O}_{ \text{OH}})=2,5,2,67$	$Q(\text{O}_{\text{ax}})=-0,475;-0,478$
$D(\text{U}-\text{O}_{ \text{H}_2\text{O}})=2,51$	$Q(\text{O}_{ \text{OH}})=-1,13,-1,07$
	$Q(\text{O}_{ \text{H}_2\text{O}})=-0,95$

$$DE = E(\text{UO}_2\text{CO}_3\text{H}_2\text{OSi}_3\text{O}_4\text{H}_8) - E(\text{UO}_2\text{CO}_33\text{H}_2\text{O}) - E(\text{Si}_3\text{O}_4\text{H}_8) + 2\text{H}_2\text{O} = 0,38 \text{ eV}$$

комплексу помінялася слабо, хоча можна відмітити деяке послаблення зв'язку між уранілом та групою CO_3 (це зокрема проявляється у видовженні зв'язку ураніл-кисень з групи CO_3), відбувається перерозподіл заряду (зокрема збільшується заряд на урані).

Досліджувалася адсорбція таких карбонатних комплексів на поверхні силікату (рис. 5,6,7). Поверхня силікату моделювалася комплексом $\text{Si}_3\text{O}_4\text{H}_8$, причому шість крайніх атомів водню під час адсорбції карбонатного комплексу уранілу були зафіксованими, таким чином ми імітуємо подальше оточення. В таблицях приведені геометричні та зарядові характеристики, а також енергії реакцій (в певному наближенні це енергії адсорбції). При

Рис. 7, Комплекс $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Si}_3\text{O}_4\text{H}_8$.

$D(\text{U}-\text{O}_{\text{ax}})=1,742; 1,746$	$Q(\text{U})=2,22$
$D(\text{U}-\text{Si})=3,5$	$Q(\text{C})=1,056$
$D(\text{U}-\text{C})=2,9$	$Q(\text{Si})=2,34$
$D(\text{U}-\text{O}_{ \text{OH}})=2,53, 2,68$	$Q(\text{O}_{\text{ax}})=-0,48; -0,5$
$D(\text{U}-\text{O}_{ \text{H}_2\text{O}})=2,6$	$Q(\text{O}_{ \text{OH}})=-1,14, -1,07$
	$Q(\text{O}_{ \text{H}_2\text{O}})=-0,93; -0,89$

$$DE = E(\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Si}_3\text{O}_4\text{H}_8) - E(\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) - E(\text{Si}_3\text{O}_4\text{H}_8) + \text{H}_2\text{O} = -0,55 \text{ eV}$$

врахуванні гідратної оболонки уранілу енергія адсорбції понижується за модулем (з $-2,43 \text{ eV}$ до $-0,55 \text{ eV}$), при цьому на рис. 6 зображено комплекс, для якого енергія адсорбції є додатною ($0,38 \text{ eV}$). Такий комплекс не адсорбується, тобто карбонатному комплексу уранілу вигідно сидати на поверхню силікату лише з повною гідратною оболонкою (самі зарядові та геометричні характеристики при врахуванні гідратної оболонки міняються слабо). При адсорбції ураніл підходить таким чином до поверхні, що гідроксогрупи поверхні знаходяться в його екваторіальній площині. Порівняно з адсорбцією уранілу UO_2 можна стверджувати що адсорбція карбонатного комплексу

уранілу відбувається значно гірше (при адсорбції уранілу енергії були $-6,3 \text{ eV}$ та $-1,2 \text{ eV}$ при відсутності та присутності гідратної оболонки відповідно [5]), карбонатний комплекс уранілу має тенденцію до мігрування у водних розчинах (особливо якщо врахувати, що ураніл міг би з'єднатися з кількома групами CO_3 і утворити більший комплекс). Також при адсорбції відбувається незначне видовження та послаблення зв'язків між кремнієм та приповерхневими атомами кисню, які підходять ближче до уранілу.

Висновки

За допомогою квантово-хімічних розрахунків в рамках методу ab-initio було досліджено структуру карбонатних комплексів уранілу у водних розчинах та адсорбцію таких комплексів на поверхні силікатів. Оптимізована структура комплексу UO_2CO_3 , отримані дані про заряди і відстані в цьому комплексі. Встановлено, що карбонатний комплекс уранілу є достатньо стійкий і володіє досить великим дипольним моментом. Встановлено, що при адсорбції карбонатний комплекс уранілу UO_2CO_3 слабше зв'язаний з поверхнею порівняно з адсорбцією уранілу на поверхні силікату (енергії адсорбції у останньому випадку є значно більшими). Таким чином карбонатні комплекси уранілу слабше осідають на поверхнях силікатів і можуть мати тенденцію до мігрування у водних розчинах.

Мисакович Т.С. – кандидат фіз.-мат. наук, науковий співробітник;

Стеців Р.Я. – кандидат фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник.

- [1] S. Tsushima, T. Yang, A. Suzuki. Theoretical Gibbs free energy study on $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ and its hydrolysis products // *Chemical Physics Letters*, 334, pp.365-373 (2001).
- [2] Т.С. Мисакович. Гідроліз за участю іонів уранілу у водних розчинах // *Проблеми Чорнобиля*, 11, сс. 111-116 (2002).
- [3] A.A. Granovsky. PC GAMESS, див. на: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
- [4] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. The General Atomic and Molecular Electronic Structure System // *J.Comput. Chem.*, 14(11), pp.1347-1363 (1993).
- [5] І.В. Стасюк, Т.С. Мисакович, Р.Я. Стеців, В.О. Краснов. Дослідження адсорбції стронцію, цезію та уранілу на поверхні силікатів та алюмосилікатів // *Проблеми безпеки атомних електростанцій і Чорнобиля*, 8, сс.132-138 (2007).

T.S. Mysakovych, R.Ya. Stetsiv

Investigation of Uranyl Carbonate Complexes in Water Solutions and Their Adsorption on Silicate Surface

Institute for Condensed Matter Physics of NAS of Ukraine,
1Sviientsitskii Str., UA 79011 Lviv, Ukraine, tel. 2761054, E-mail: mtaras@icmp.lviv.ua

Using quantum-chemical calculations in the framework of the ab-initio method the structure of uranyl carbonate complexes in water solutions and their adsorption on the SiO_2 surface was investigated. On the base of the calculated data the changes of the basic structure at the complexation and adsorption were analysed and charge distribution and adsorption energy were found.