

АДСОРБЦІЯ РАДІОНУКЛІДІВ НА ФЕРОЦІАНІДАХ**І. В. Стасюк¹, Р. Я. Стеців¹, І. М. Кріп², Т. С. Мисакович¹, В. О. Краснов¹**¹*Інститут фізики конденсованих систем НАН України, Львів*²*Національний університет "Львівська Політехніка", Львів*

На основі квантово-хімічних розрахунків (метод ab-initio) досліджено адсорбцію іонів цезію, стронцію, уранілу на фероціанідах. При розрахунках ураховано присутність гідратної оболонки. Знайдено рівноважні конфігурації та розподіл зарядів у системі.

Вступ

Однією з головних екологічних проблем у 30-кілометровій зоні відчуження Чорнобильської АЕС є процеси переносу (міграції) радіонуклідів ґрунтовими та підземними водами. Активним джерелом радіоактивних ізотопів у ґрунтових водах зони відчуження (цезію, стронцію, уранілу, плутонію та америцію) є пункти тимчасової локалізації радіоактивних відходів (ПТЛРВ) - могильники частин будівель, металоконструкцій, радіоактивного ґрунту, лісу тощо. Одними з ефективних матеріалів для створення протифільтраційних бар'єрів за технологією "стіна в ґрунті" є глинисті мінерали класу бентонітів. Відомо, що природні глинисті мінерали можуть бути використані як ефективні сорбенти широкого призначення, зокрема для сорбції радіонуклідів. З урахуванням значних запасів наявної сировини перспективним є їх використання для створення водозапірних земляних конструкцій - радіоекологічних бар'єрів - для запобігання забрудненню водонесних шарів, річок, водоймищ та ґрунту в районах радіоактивного забруднення зони відчуження. Серед природних мінералів найчастіше для сорбції радіонуклідів використовувалися кліноптилоліт, вермикуліт та монтморилоніт, але основним їх недоліком є порівняно низька сорбційна ємність.

Сорбційні властивості природних мінералів можна суттєво покращити хімічним модифікуванням їх поверхні, коли глинисті матеріали є матрицею для нанесення синтетичних матеріалів високої ефективності. Найбільш ефективними сорбентами для сорбції радіоізотопів цезію та стронцію, котрі є основним джерелом забруднення в Чорнобильській зоні, є фероціанідні сорбенти [1] (синтетичні матеріали на основі фероціанідів заліза (III), нікелю (II), міді (II) та інших металів або їх сумішей). За сорбційними параметрами вони багатократно переважають відомі синтетичні сорбенти на основі силікагелю та кремнезему. Дослідженню адсорбції на таких матеріалах і присвячена дана робота.

Поява в останні роки потужної обчислювальної техніки та відповідних квантово-хімічних програм дають змогу з "перших принципів" досліджувати взаємодію радіонуклідів із поверхнею сорбентів. Проведення таких досліджень дасть можливість обґрунтованого відбору сорбентів, а також можливість прогнозувати напрями їх модифікування з метою підвищення ефективності поглинання ними радіоактивних іонів. Використовуючи такі квантово-хімічні програми, у даній роботі досліджено адсорбцію стронцію, цезію, уранілу з гідратною оболонкою на фероціанідах і фероціанідах міді. Оптимізовано структуру системи „адсорбат – адсорбент”, встановлено місця локалізації радіонуклідів, розраховано заряди на них, а також заряди на власних атомах поверхні.

Комплекси радіонуклідів з фероціанідом із врахуванням процесів гідролізу

Комплекс $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, присутній у сорбційно-бар'єрних матеріалах на глинистій основі, є досить стійкий. Такий комплекс досліджувався нами за допомогою квантово-

хімічних методів розрахунку (метод *ab-initio*) з використанням пакета GAMESS [2, 3]. При геометричній оптимізації комплексу $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ми зафіксували два атоми азоту (N1 та N2, рис. 1), що імітувало розміщення фероціаніду на поверхні глинистої матриці - силікату чи алюмосилікату (див. рис. 1, одиниця відстані – Å, заряд вимірюється в одиницях заряду електрона). До решти атомів азоту було додано водні, це в певній мірі враховує оточення. Розрахунки проводили за допомогою методу RHF, для урану використано базис LANL2DZ ECP, для решти атомів використано базис MINI.

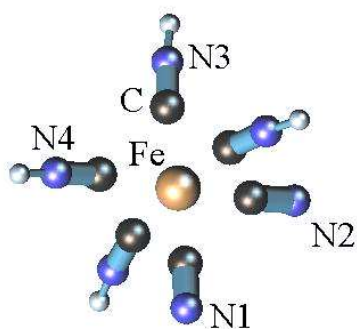


Рис. 1. Фероціанід.

Характеристика комплексу

$D(\text{Fe}-\text{N}3,\text{N}4) = 3,24$	$Q(\text{Fe}) = 1,3$
$D(\text{Fe}-\text{N}1,\text{N}2) = 3,1$	$Q(\text{N}3,\text{N}4) = -0,41$
$D(\text{C}-\text{N}1,\text{N}2) = 1,17$	$Q(\text{N}1,\text{N}2) = -0,38$
$D(\text{C}-\text{N}3,\text{N}4) = 1,18$	$Q(\text{C} _{\text{N}1,\text{N}2}) = -0,35$
$\angle \text{N}3-\text{Fe}-\text{N}4 = 98,4^\circ$	$Q(\text{C} _{\text{N}3,\text{N}4}) = 0,1$

Спершу було досліджено адсорбцію стронцію Sr^{2+} на фероціаніді без урахування присутності молекул води, однак при цьому було враховано присутність гідроксогруп OH^- (рис. 2). При цьому енергія реакції

$$dE = E(\text{Sr}(\text{OH})_2 \text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4) - E(\text{Sr}(\text{OH})_2) - E(\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4) = -6,68 \text{ eV}.$$

При врахуванні присутності молекул води (рис. 3) енергія реакції знижується:

$$dE = E(\text{Sr}(\text{OH})_2 4\text{H}_2\text{O} \text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4) - E(\text{Sr}(\text{OH})_2 4\text{H}_2\text{O}) - E(\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4) = -3,85 \text{ eV}.$$

Порівнюючи дані рис. 2 та 3, бачимо, що розподіл зарядів та відстаней при адсорбції радіонуклідів на комплексах з фероціанідом не зазнає значних змін при появі гідратної оболонки, тоді як величина енергії реакції при цьому міняється суттєво. Тому надалі при дослідженні адсорбції цезію та уранілу враховуємо присутність молекул води.

Для випадку адсорбції цезію Cs^+ (рис. 4) отримано таку енергію реакції:

$$dE = E(\text{Cs}(\text{OH})5\text{H}_2\text{O} \text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4) - E(\text{Cs}(\text{OH})5\text{H}_2\text{O}) - E(\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4) = -2,35 \text{ eV}.$$

При адсорбції уранілу (рис. 5) UO_2^{2+} (враховано присутність гідратної оболонки [4 - 6]) енергія реакції є наступною:

$$dE = E(\text{UO}_2 (\text{OH})_2 3\text{H}_2\text{O} \text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4) - E(\text{UO}_2 (\text{OH})_2 3\text{H}_2\text{O}) - E(\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4) = -1,25 \text{ eV}.$$

Ця енергія є меншою в порівнянні з енергією реакції стронцію та цезію, тобто ураніл слабше зв'язується з фероціанідом.

При адсорбції фероціанід дещо деформується, відбувається зменшення кута (N3-Fe-N4), перерозподіляються заряди в системі, заряд на атомі заліза дещо зменшується (з 1,3 до 1,26 - 1,28), заряд на крайніх атомах азоту (N3, N4) стає більш від'ємним. При адсорбції уранілу зміна відстані U-O_{ax} є незначною, порядку 0,01 Å, також незначною є зміна відстані C-N та Fe-N. При адсорбції стронцію атоми водню при азотах N3, N4 відходять від фероціанідної групи і формують молекули води з гідроксогрупами з оточення стронцію. Подібний ефект має місце при адсорбції цезію (це стосується атома водню при азоті N3). При адсорбції уранілу такий ефект не спостерігається.

Характеристика комплексу

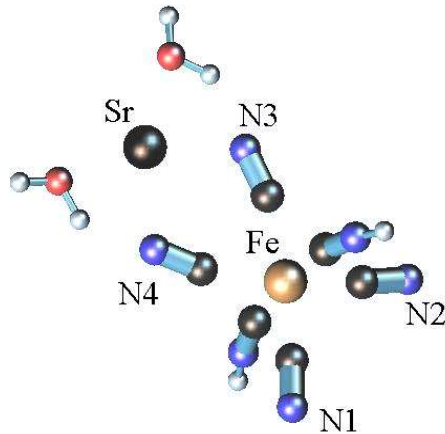


Рис. 2. Фероціанід зі стронцієм.

$D(\text{Sr-Fe}) = 4,39$	$Q(\text{Sr}) = 1,81$
$D(\text{Sr-N3,N4}) = 2,535$	$Q(\text{Fe}) = 1,26$
$D(\text{Sr-O} _{\text{H}_2\text{O}}) = 2,49; 2,49$	$Q(\text{N3,N4}) = -0,6$
$D(\text{Fe-N3,N4}) = 3,26$	$Q(\text{N1,N2}) = -0,41$
$D(\text{Fe-N1,N2}) = 3,12$	$Q(\text{C} _{\text{N1,N2}}) = -0,34$
$D(\text{C-N1,N2}) = 1,17$	$Q(\text{C} _{\text{N3,N4}}) = -0,19$
$D(\text{C-N3,N4}) = 1,18$	
$\angle \text{N3-Fe-N4} = 69,8^\circ$	

Характеристика комплексу

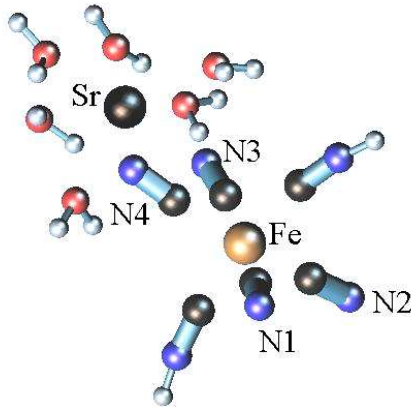


Рис. 3. Фероціанід зі стронцієм із гідратною оболонкою.

$D(\text{Sr-Fe}) = 4,37$	$Q(\text{Sr}) = 1,81$
$D(\text{Sr-N3,N4}) = 2,63$	$Q(\text{Fe}) = 1,27$
$D(\text{Sr-O} _{\text{H}_2\text{O}}) = 2,5; 2,5; 2,55; 2,55; 3,85; 3,85$	$Q(\text{N3,N4}) = -0,58$
$D(\text{Fe-N3,N4}) = 3,23$	$Q(\text{N1,N2}) = -0,42$
$D(\text{Fe-N1,N2}) = 3,12$	$Q(\text{C} _{\text{N1,N2}}) = -0,34$
$D(\text{C-N1,N2}) = 1,17$	$Q(\text{C} _{\text{N3,N4}}) = -0,2$
$D(\text{C-N3,N4}) = 1,18$	
$\angle \text{N3-Fe-N4} = 73,2^\circ$	

Характеристика комплексу

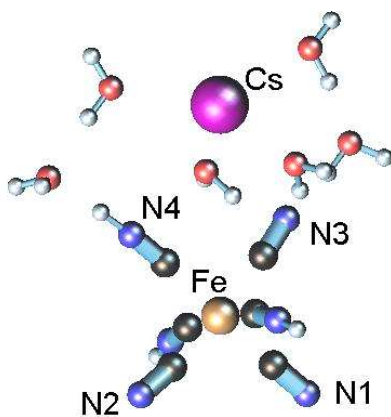
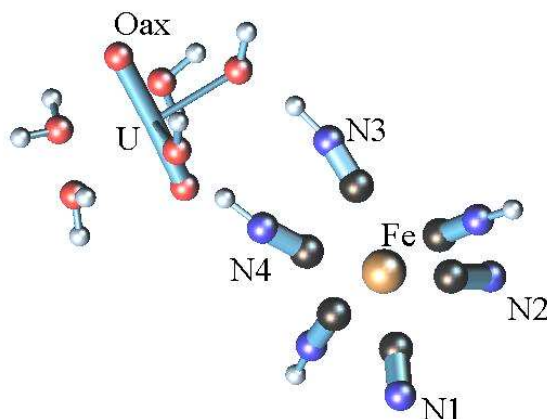


Рис. 4. Фероціанід із цезієм із гідратною оболонкою.

$D(\text{Cs-Fe}) = 5,44$	$Q(\text{Cs}) = 0,96$
$D(\text{Cs-N3}) = 3,50$	$Q(\text{Fe}) = 1,28$
$D(\text{Cs-N4}) = 4,23$	$Q(\text{N3}) = -0,51$
$D(\text{Cs-O} _{\text{H}_2\text{O}}) = 3,04; 3,08; 3,08; 3,16; 3,94; 5,26$	$Q(\text{N4}) = -0,45$
$D(\text{Fe-N1,N2}) = 3,11; 3,13$	$Q(\text{N1,N2}) = -0,41$
$D(\text{Fe-N3,N4}) = 3,20; 3,23$	$Q(\text{C} _{\text{N1}}) = -0,33$
$D(\text{C-N1,N2}) = 1,17$	$Q(\text{C} _{\text{N2}}) = -0,35$
$D(\text{C-N3,N4}) = 1,18$	$Q(\text{C} _{\text{N3}}) = -0,22$
$\angle \text{N3-Fe-N4} = 88,4^\circ$	$Q(\text{C} _{\text{N4}}) = 0,08$

Характеристика комплексу



$D(U-Fe) = 6,11$	$Q(U) = 1,28$
$D(U-N3,N4) = 3,95$	$Q(Oax) = -0,38$
$D(U-Oax) = 1,75; 1,75$	$Q(Fe) = 1,28$
$D(U-O _{OH}) = 2,22; 2,22$	$Q(N3,N4) = -0,44$
$D(U-O _{H2O}) = 2,56;$	$Q(N1,N2) = -0,4$
$2,51; 2,56$	$Q(C _{N1,N2}) = -0,34$
$D(Fe-N3,N4) = 3,27$	$Q(C _{N3,N4}) = 0,02$
$D(Fe-N1,N2) = 3,11$	
$D(C-N1,N2) = 1,17$	
$D(C-N3,N4) = 1,18$	
$\angle N3-Fe-N4 = 64,6^\circ$	
$\angle Oax-U-Oax = 176,9^\circ$	

Рис. 5. Фероціанід з уранієм із гідратною оболонкою.

Висновки

На основі квантово-хімічних розрахунків із використанням методу *ab-initio* проведено аналіз процесів, що відбуваються при адсорбції стронцію, цезію та уранілу на фероціаніді при врахуванні присутності молекул води та гідроксогруп. Знайдено величини зарядів атомів у комплексах та досліджено їх структурні характеристики. Отримані на квантово-хімічному рівні результати можуть бути використані при проведенні досліджень адсорбції радіонуклідів на фероціанідах за допомогою методу молекулярної динаміки, зокрема може бути використана інформація про перерозподіл зарядів та відстаней у фероціанідному комплексі при адсорбції. Також отримані нами результати є корисними при описі кінетики радіонуклідів у водних середовищах та при розробці методів їх утилізації.

Роботу виконано за фінансової підтримки Науково-технологічного центру в Україні, проект № 1706.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я. Химия ферроцианидов. - М.: Наука, 1971. - 320 с.
2. Granovsky A.A. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
3. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. - 1993. - Vol. 14, No. 11. - P. 1347 - 1363.
4. Tsushima S., Suzuki A. Hydration numbers of pentavalent and hexavalent uranyl, neptunyl and plutonyl // J. Mol. Structure (Theochem). - 2000. - Vol. 529. - P. 21 - 25.
5. Tsushima S., Yang T., Suzuki A. Theoretical Gibbs free energy study on $(UO_2(H_2O)_n)^{2+}$ and its hydrolysis products // Chem. Phys. Let. - 2001. - Vol. 334. - P. 365 - 373.
6. Мусакович Т.С. Гідроліз за участю іонів уранілу у водних розчинах // Проблеми Чорнобиля. - 2002. - Вип. 11. - С. 111 - 116.

Надійшла до редакції 15.06.06

24 АДСОРБЦІЯ РАДИОНУКЛІДІВ НА ФЕРРОЦІАНИДАХ

І. В. Стасюк, Р. Я. Стеців, І. М. Крип, Т. С. Мысакович, В. А. Краснов

На основе квантово-химических расчетов (метод ab-initio) исследована адсорбция ионов цезия, стронция, уранила на ферроцианидах. При расчетах принято во внимание присутствие гидратной оболочки. Найдены равновесные конфигурации и распределение зарядов в системе.

24 ADSORPTION OF RADIONUCLIDES ON FERROCYANIDES

I. V. Stasyuk, R. Ya. Stetsiv, I. M. Krip, T. S. Mysakovych, V. O. Krasnov

Using quantum-chemical calculations (method ab-initio) the adsorption of ions of cesium, strontium, uranyl on ferrocyanides was investigated. At calculations the presence of the hydration shell was taken into account. Equilibrium configurations and charge distribution in the system were found.