

Р. В. БОГДАНОВ, Э. Т. ЛИППМАА, С. А. ОЗЕРНАЯ, А. А. ПИХЛАК

**ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ВАЛЕНТНЫХ ФОРМ УРАНА  
В ДИКТИОНЕМОВЫХ СЛАНЦАХ**

R. BOGDANOV, E. LIPPMAA, S. OZERNAYA, A. PIHLAK

**ISOTOPIC ABUNDANCE OF URANIUM(IV) AND URANIUM(VI)  
SPECIES IN LEACHANTS OF GRAPTOLITIC ARGILLITES**

Как известно, воды Мирового океана и большинства внутренних водоемов вследствие природного эффекта фракционирования четных изотопов урана обогащены изотопом  $^{234}\text{U}$  [1—4]. Механизм фракционирования в общих чертах заключается в выщелачивании подземными водами атомов урана-234 из капиллярной системы горных пород и минералов [1]. Естественно, способность урана-234 к выщелачиванию является функцией его химического состояния. Переходу из твердой фазы в жидкую способствует шестивалентное состояние его атомов. Лабораторные эксперименты показали, что водные или карбонатные вытяжки обогащены легким изотопом урана в тех случаях, когда большая часть урана-234 стабилизируется в минералах в шестивалентной форме. Напротив, если не наблюдается заметной тенденции к окислению атомов-234, то картина фракционирования становится менее четкой [2]. Не вдаваясь в детали, можно сказать, что один из главных вопросов при анализе явления фракционирования — это вопрос о тех факторах, которые определяют физико-химическое состояние урана-234 в минералах.

В ряде работ отмечалось обогащение ураном-234 валентной формы U(IV). Это относится к титано-ниобатам [5], фосфатам [6], силикофосфатам [7] и некоторым другим системам. Авторы [6] приписали этот эффект присутствию в изучаемых ими осадочных породах органического вещества (до 10 %). Ранее мысль о том, что восстановительный эффект, возможно, связан с органическими включениями в минералах, была высказана в работе [8]. Поскольку органогенные породы, несущие уран, широко распространены в земной коре, есть смысл проверить справедливость этой гипотезы, которая представляет собой как бы универсальный способ объяснения явления восстановления радиогенного урана в твердой фазе.

Удобным объектом для такого исследования являются диктионемовые сланцы, которые содержат достаточные для наблюдения количества урана и до 16 % керогена, дисперсно рассеянного во вмещающей породе [9, 10]. С учетом того, что длина трека атома отдачи  $^{234}\text{Th}$  составляет не менее 20 нм [11], следует ожидать, что часть атомов урана-234 окажется в органическом окружении и сможет химически взаимодействовать с веществом керогена во время ядерно-химического процесса. Если «органическая» модель восстановления урана-234 справедлива, то должно иметь место неравенство

$$\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)_{\text{IV}} > 1 > \left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)_{\text{VI}}, \quad (1)$$

где отношения изотопов выражены в единицах активности. Если присутствие органической фазы заметно не сказывается на химическом состоянии урана-234, то мы приходим к традиционному соотношению вида

$$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{IV}} < 1 < (^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{VI}} \quad (2)$$

### Экспериментальная часть

Изучены два образца диктионемового сланца с содержанием урана  $(55 \pm 3)$  мкг/г (проба 1947, карьер Маарду, Эстония) и  $(200 \pm 20)$  мкг/г (проба 2296, Северо-Запад Эстонии). Уран определяли двумя методами: по естественным гамма-линиям радия-226 и свинца-214, а также после нейтронной активации по  $^{239}\text{Np}$ . Дополнительный контроль проводили альфа-спектрометрически по трассеру  $^{232}\text{U}$  после химического выделения фракции урана.

Измельченную навеску сланца массой от 5 до 20 г обрабатывали при комнатной температуре либо водой и водными растворами карбоната натрия в течение 5 сут, либо растворами соляной кислоты различной концентрации в течение 30 мин. Нерастворимый остаток удаляли декантацией. Раствор, предназначенный для определения отношения активностей урана в суммарной фракции урана ( $\text{U}\Sigma$ ), окисляли азотной кислотой, после чего уран выделяли с помощью анионообменной хроматографии в растворе 6 моль/л  $\text{HCl}$  [12].

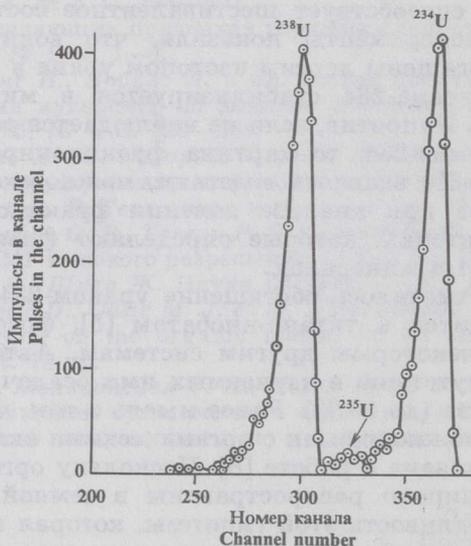


Рис. 1. Альфа-спектр фракции суммарного урана пробы 1947. Значение отношения активностей изотопов  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$   $1,013 \pm 0,018$

Fig. 1.  $\alpha$ -Spectrum of total uranium fraction, sample 1947.  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  value is  $1.013 \pm 0.018$

Валентные формы урана в вытяжках —  $\text{U(VI)}$  и  $\text{U(IV)}$  выделяли двумя способами: для навесок массой 5 г — хроматографически в среде соляной кислоты [12] на смоле «Дауэкс»  $2 \times 8$  или «АВ—17»; для навесок более 5 г — соосаждением  $\text{U(IV)}$  с купферонатом титана [13].

Изотопный состав урана определяли альфа-спектрометрией с использованием кремниевых поверхностно-барьерных детекторов пло-

щадью 3—5 см<sup>2</sup> с собственным разрешением 25—35 кэВ. Альфа-источники изготовляли методом молекулярного электроосаждения на никелевых или медных дисках из среды изопропилового спирта при напряжении 600 В [14]. Альфа-спектры анализировали по методике, развитой в работе [15]. Альфа-спектр урановой фракции сланца, выделенной при полном разложении пробы 1947, приведен на рис. 1.

### Обсуждение результатов

Отношение активностей четных изотопов урана  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , характеризующее изотопный состав урана, определено как для всего сланца в целом при его предварительном сжигании и кислотном разложении золы, так и для вытяжек различных типов. Для водно-содовых обработок представлены данные лишь по соотношениям активностей во фракциях суммарного урана (табл. 1). Анализ валентных форм в таких экспериментах имеет мало смысла, поскольку за 5 сут контакта пробы с водной фазой в растворе могут протекать как окислительно-восстановительные процессы, так и процессы изотопного обмена.

Для кратковременных обработок крепкими растворами HCl даны изотопные отношения для суммарного урана и для обеих валентных форм по отдельности (табл. 2). Благодаря этому мы можем оценить вклад каждой валентной формы в общее обогащение урана изотопом  $^{234}\text{U}$ .

Вполне понятно, что наибольшие значения изотопных отношений получены для воды и разбавленного раствора соды. Минеральная и

Таблица 1. Отношение  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  во фракции суммарного урана ( $\text{U}\Sigma$ ) в вытяжках из диктионемовых сланцев

Table 1.  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  in total uranium fraction in extracts from graptolitic argillites

Выщелачивающий агент, условия обработки сланца	Проба 1947	Проба 2296
H <sub>2</sub> O*	1,50 ± 0,05	1,35 ± 0,05
0,1 моль/л раствор Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> *	1,40 ± 0,05	1,89 ± 0,08
0,25 моль/л раствор Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> *	1,07 ± 0,01	1,47 ± 0,05
11,4 моль/л раствор HCl, выщелачивание в течение 30 мин.	1,27 ± 0,03	1,12 ± 0,02
Полное кислотное разложение после предварительного прокалывания пробы при 850 °C	1,01 ± 0,02	1,01 ± 0,02

\* Выщелачивание в течение 5 сут.

Таблица 2. Отношение  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  во фракциях U(IV) и U(VI) в солянокислых вытяжках из диктионемовых сланцев

Table 2.  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  in U(IV) and U(VI) fractions in hydrochloric acid extracts from graptolitic argillites

Раствор HCl,* моль/л	Проба 1947		Проба 2296	
	U(VI)	U(IV)	U(VI)	U(IV)
11,4	1,35 ± 0,03	1,09 ± 0,03	1,25 ± 0,03	0,93 ± 0,02
11,4	1,34 ± 0,03	1,08 ± 0,05	—	—
6,0	—	—	1,20 ± 0,01	0,89 ± 0,02

\* Выщелачивание в течение 30 мин.

органическая составляющие сланца при таком воздействии практически не разрушаются, и изотоп  $^{234}\text{U}$  извлекается максимально свободным от материнского нуклида. Максимальные значения отношения активностей достигают 1,5 для пробы 1947 и 1,89 для пробы 2296. Снижение этих значений соответственно до 1,07 и 1,47 при увеличении концентрации соды связано, очевидно, с интенсификацией выщелачивания макроколичеств урана (табл. 1).

Обогащение суммарной фракции урана изотопом  $^{234}\text{U}$  в 11,4 моль/л растворе  $\text{HCl}$  в целом меньше, чем в случае водно-карбонатных вытяжек. Причин этого две: во-первых, в значительной степени растворяется минеральная часть сланца, в результате чего раствор обогащается ураном-238, во-вторых, отношение изотопов урана в суммарных фракциях наряду с шестивалентным определяет и четырехвалентный уран. А как видно из приведенных в табл. 2 данных, изотопное отношение для фракции  $\text{U(IV)}$  в обоих случаях существенно меньше, чем для  $\text{U(VI)}$ .

Анализируя данные таблиц, можно констатировать, что присутствие органической фазы не вызывает неперемного восстановления радиогенного урана: в случае пробы 1947 значение отношения  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  для четырехвалентного урана незначительно выше единицы, а для пробы 2296 наблюдается даже дефицит урана-234. То есть в последнем случае мы имеем тривиальную картину распределения изотопов, отражаемую неравенством (2). Для пробы 1947 изотопные параметры дают новую зависимость:

$$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{VI}} > (^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{IV}} > 1. \quad (3)$$

Отсутствие сильно выраженной тенденции к восстановлению легкого изотопа, по-видимому, в целом отражает картину распределения макроколичеств урана в сланце по валентным формам. Из соотношения

$$\gamma_{\Sigma} = \gamma_6 p_6 + \gamma_4 p_4, \quad (4)$$

где  $\gamma_{\Sigma}$ ,  $\gamma_6$  и  $\gamma_4$  — отношения активностей изотопов во фракциях  $\text{U}(\Sigma)$ ,  $\text{U(VI)}$ ,  $\text{U(IV)}$  соответственно;  $p_6$  и  $p_4$  — доли шести- и четырехвалентного урана [2], нетрудно рассчитать, что 60—70 % урана в солянокислотных вытяжках составляет  $\text{U(VI)}$ .

Более детально роль валентных форм урана в его изотопном фракционировании можно проследить в ходе последовательной обработки одной и той же навески растворами кислот возрастающей концентрации, то есть при все более глубоком вскрытии сланца. На рис. 2 показано изменение значения отношения  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  для обеих валентных форм урана пробы 1947 в последовательных вытяжках растворами соляной кислоты, имеющими концентрацию от 0,01 до 11,4 моль/л. В сантимолярной  $\text{HCl}$  отношение изотопов в пределах погрешности эксперимента ( $1,43 \pm 0,05$ ) соответствует ранее найденным величинам для  $\text{H}_2\text{O}$  и 0,1 моль/л  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Четырехвалентный уран в этой вытяжке обнаружить не удалось, другими словами, всё обогащение ураном-234 происходит за счет урана(VI).

Первый этап выщелачивания удаляет все «свободные» атомы урана-234 из сланца столь полно, что уже в следующей вытяжке в 0,1 моль/л растворе  $\text{HCl}$  во фракции  $\text{U(VI)}$  наблюдается дефицит урана-234 ( $0,90 \pm 0,04$ ). В то же время уже в децимолярной кислоте начинается извлечение четырехвалентного урана. Отношение изотопов урана в этой валентной форме ( $1,07 \pm 0,07$ ) близко к тому, что

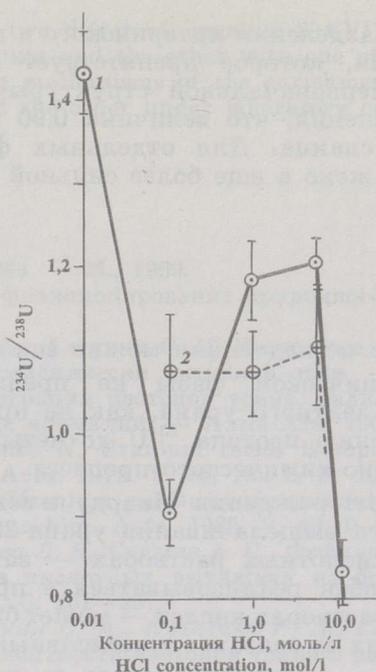


Рис. 2. Изменение величины отношения  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  при последовательном кислотном выщелачивании урана из пробы 1947: 1 — фракция U(VI), 2 — фракция U(IV)

Fig. 2. Change in  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  value on leaching of uranium from sample 1947 by acid solutions: 1 — U(VI), 2 — U(IV)

указывалось выше для концентрированной соляной кислоты (1,08—1,09).

В одномолярной и, особенно, в шестимолярной соляной кислоте происходит уже значительное растворение вещества сланца и энергичное извлечение урана. При этом обогащение фракции U(IV) легким изотопом в пределах статистической погрешности измерений остается на одном уровне (1,07—1,10), откуда можно сделать вывод, что мы имеем дело с одной и той же физико-химической формой четырехвалентного урана. В то же время для фракции U(VI) изотопные отношения вновь заметно возрастают (до значений 1,18—1,20). В результате последовательного воздействия 1 и 6 моль/л растворов HCl данный источник урана исчерпывается, и сланец обедняется ураном-234 настолько, что последующая обработка пробы концентрированным раствором HCl обнаруживает лишь дефицит обеих его валентных форм ( $0,83 \pm 0,05$ ). И в целом минерал тоже обедняется дочерним нуклидом: после того, как остаток был высушен, прокален и полностью разложен смесью кислот, общее соотношение изотопов урана в нем составило  $0,90 \pm 0,04$ . Это свидетельствует о том, что «память» о ядерном происхождении урана-234 сохраняется в сланце достаточно долго. Учитывая, что степени равновесия 0,90 между материнскими и дочерними нуклидами соответствует время накопления  $3,4T$ , а практически полное весовое равновесие достигается за  $10T$  ( $T$  — период полураспада дочернего нуклида), то длительность существования «свободных» атомов урана-234, обладающих способностью к изотопному фракционированию, можно оценить временем не менее 1775 тыс. лет. Столь устойчивая радиогенетическая память свидетельствует скорее

всего о фазовом разделении материнского и дочернего урана в результате альфа-отдачи, которое препятствует последующим процессам восстановления первоначальной структуры или изотопного обмена. Не вызывает сомнения, что величина 0,90 является усредненной по всему веществу сланца. Для отдельных фаз разделение изотопов может быть выражено в еще более сильной степени.

## Выводы

На данной стадии исследования можно заключить:

1. Наличие органической фазы не препятствует существованию в сланце шестивалентного урана, как не приводит и к преобладающему восстановлению изотопа  $^{234}\text{U}$  до четырехвалентного состояния в результате ядерно-химического процесса.
2. Для сланца месторождения Маарду имеют место два механизма преимущественного выщелачивания урана-234: первый — в водных, содовых и слабокислотных растворах — затрагивает лишь подвижный уран и способен реализовываться в природных условиях; второй — в крепких растворах кислот — может быть воспроизведен в лабораторных условиях и связан с интенсивным разложением вещества сланца.
3. Структура диктионемового сланца обладает низкой способностью к «залечиванию» нарушений, вызванных ядерной отдачей, о чем свидетельствует 10 %-ная потеря сланцем изотопа  $^{234}\text{U}$  при кислотном выщелачивании.

## SUMMARY

The effect of graptolitic argillites' organic components on the valency of uranium isotopes and their fractionation has been studied. It is known that the leaching of uranium isotopes is dependent on their oxidation state. It is uranium-234 (VI) that is most mobile and easily leached, especially when it does not isomorphously enter the mineral crystal structure. According to K. K. Roe and W. C. Burnett [6], uranium-234 (comprised in a mineral system with organic components) should be in a reduced state possessing thereby insignificant mobility.

The samples of graptolitic argillites collected in Estonia, were studied. In the sample No. 1947, the content of uranium was  $55 \pm 5$  mg/g; in the sample No. 2296 it was  $200 \pm 20$  mg/g, the organic component made up 15 %. Uranium leaching was carried out with crushed ground samples of 5–20 g by water, sodium carbonate and hydrochloric acid solutions of various concentrations. After the HCl treatment uranium(IV) and uranium(VI) were separated. The alfa-sources were prepared by electrolysis from an isopropyl alcohol medium. Alfa-spectrometric measurements were performed with a silicon surface barrier detector.

It has been shown that upon action of 11 m/l HCl solution, the U-234/U-238 isotopic ratio in the uranium(IV) fraction is  $1.09 \pm 0,03$  for the sample No. 1947, and  $0.93 \pm 0.02$  for the sample No. 2296 (Table 2). More than 50 % of the uranium in the shale goes into solution, of uranium(IV) 60–70 %, as can be calculated from formula (4) and is seen in Table 2. Although no special investigation of uranium in kerogene was conducted, it may be assumed that at this stage the radiogenic uranium doesn't reduce at all or the reduction is insignificant and due to other reasons. In contrast, the uranium(VI) fraction is enriched in the daughter uranium in both water-carbonate or slightly acidic solution and in concentrated hydrochloric acid solutions (Fig. 2; Table 1). This is indicative

of the presence of at least two different uranium-234(VI) species, one being associated with mobile uranium and the other with one of the shale's phases. There are two corresponding mechanisms of the enrichment of leachants, one being realized in nature and the other under laboratory conditions.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Чердынцев В. В. Уран-234. — М., 1969.
2. Чалов П. И. Изотопное фракционирование природного урана. — Фрунзе, 1975.
3. Чалов П. И., Тузова Т. В., Алехина В. М. Изотопные параметры вод разломов земной коры в сейсмически активной зоне. — Фрунзе, 1980.
4. Сыромятников Н. Г. Миграция изотопов урана, радия и тория и интерпретация радиоактивных аномалий. — Алма-Ата, 1961.
5. Kobashi A., Sato J., Saito N. Uranium series isotopic disequilibrium in euxenite // *Radiochim. Acta.* 1979. V. 26, No. 2. P. 107—111.
6. Roe K. K., Burnett W. C. Uranium geochemistry and dating of Pacific island apatite // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1985. V. 49. P. 1581—1592.
7. Богданов Р. В., Дондукова Л. В., Сергеев А. С., Фефилова Л. В. Изотопный состав U(IV) и U(VI) в кислотных вытяжках из бритолита // *Радиохимия.* 1987. Т. 29, № 2. С. 261—267.
8. Богданов Р. В., Мохнаткин С. А., Кузнецов Р. А., Сергеев А. С. Радиохимическое изучение валентности изотопов урана в радиоактивных минералах // Там же. 1978. Т. 20, № 4. С. 617—622.
9. Геология СССР. Т. 1. — М., 1975.
10. Справочник сланцепереработчика. — Л., 1988.
11. Fleischer R. L. Alpha-recoil damage and solution effects in minerals: uranium isotopic disequilibrium and radon release // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1982. V. 46. P. 2191—2201.
12. Самюэльсон О. Ионобменные разделения в аналитической химии. — М.; Л., 1966. С. 294—298.
13. Clarke R. S., Altschuler Z. S. Determination of the oxidation state of uranium in apatite and phosphorite deposits // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1958. V. 13. P. 127—142.
14. Коробков В. И., Лукьянов В. Б. Методы приготовления препаратов и обработка результатов измерений радиоактивности. — М., 1973. С. 66—70.
15. Umemoto S. Determination of  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  of Uranium in Natural Materials // *Radiochim. Acta.* 1967. B. 8, Hf. 2. S. 107—111.

Химический факультет  
Ленинградского государственного университета  
Институт химической и биологической физики  
Академии наук Эстонии  
г. Таллинн

Поступила в редакцию  
11.07.90

Leningrad State University,  
Department of Chemistry  
Estonian Academy of Sciences,  
Institute of Chemical Physics and Biophysics  
Tallinn

Received 11.07.90