

УДК 546.791.027 : 550.426

О ТЕРМОДИНАМИКЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ИЗОТОПОВ УРАНА И ЛЕГКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Белевцев Р.Я., Блажко В.И., Лазаренко Е.Е., Мельниченко Б.Ф., Николаенко В.И., Спивак С.Д., Степанюк Л.М., Терещенко С.И.

Белевцев Р.Я. д. г-м. н., зав.отд., профессор, член-кор. НАН Украины, ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», belevtsev@ukr.net.

Блажко В.И. н. с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»

Лазаренко Е.Е. ст. н. с., к. г-м. н., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»

Мельниченко Б.Ф. н. с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»

Николаенко В.И. ст. н. с., к. г-м. н., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины».

Спивак С.Д. вед. н. с., к. г. н., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»

Степанюк Л.М. д. г-м. н., член-кор. НАН Украины, зам. директора, Института геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеново. НАН Украины

Терещенко С.И., ст. н. с., к. г-м. н., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»

В работе дано термодинамическое и экспериментальное обоснование фракционирования изотопов урана и легких элементов в водных растворах. Процесс фракционирования зависит от изотопного состава системы, поскольку тяжелые изотопы более термодинамически активны по сравнению с легкими изотопами тех же элементов, имеют большую отрицательную свободную энергию и энтальпию образования и потому стремятся образовать молекулы с тяжелыми изотопами. Оценено количественно термодинамические свойства этих молекул. Представлены результаты экспериментов по фракционированию урану и легких элементов в водных растворах и термодинамическое обоснование этому эффекту при реакциях минералообразования в разных условиях кислотности и восстановленности среды. Проведена количественная оценка фракционирования разных изотопов и показана возможность практического использования этих данных для разработки технологии обогащения урановых руд изотопом ^{235}U , чему способствуют увеличение восстановленности, щелочности и уменьшение температуры при изотопном фракционировании и осаждении уранинита из водных урансодержащих растворов, а также участие в последних легких изотопов веществ. Эти исследования достаточно перспективны и их следует продолжить как в теоретическом, так и практическом плане. Проведенные исследования также подтверждают представления об инфльтрационном генезисе позднепротерозойских альбит-уранинитовых и фанерозойских гидrogenных урановых месторождений.

Ключевые слова: уран, термодинамика, фракционирование изотопов, эксперименты, водный раствор, кислотно-восстановленные условия, технология обогащения урана.

Введение

В последнее время изотопная геохимия привлекает к себе все больше внимания в разных областях науки, но особенно в радиогеохимии, ядерной энергетике и в биологии с целью определения возраста и генезиса пород, природных вод и газов, получения дешевой энергии, решения экологических проблем, изучения процессов обмена веществ в живых организмах [1]. Большое внимание этим проблемам изотопии уделяли В.И.Вернадский [1], Э.В.Соболевич [2] и другие. Они связаны с физико-химическими особенностями изотопных растворов, прежде всего, с их широкой распространенностью, стойкостью и идеальностью. Эти качества делают изотопы важным критерием оценки условий, возраста и энергетичности геохимических процессов. Например, хорошо известно, что породы и метеорные воды обогащаются тяжелыми изотопами легких элементов (^2H , ^{18}O , ^{13}C , ^{34}S) при увеличении температуры, окисленности и щелочности среды [1, 3, 5, 8]. Такое фракционирование

тяжелых изотопов должно быть прежде всего связано с их термодинамическими свойствами и его следует ожидать также для тяжелых элементов, в частности для урана и свинца.

Целью данной работы является термодинамический анализ фракционирования изотопов легких элементов и разработка технологии обогащения урановых руд изотопом ^{235}U .

Термодинамическое обоснование фракционирования изотопов

Хорошо известна зависимость термодинамических свойств разных изотопов водорода, прежде всего величины свободной энергии ($-\Delta G_T$ кДж/моль) и энтальпии ($-\Delta H_T$ кДж/моль) образования, которые увеличиваются прямо пропорционально массе изотопов. Для тритий-дейтерий-протиевого водного газа (табл. 1, рис. 1 [8, 9]): дейтерий-протиевый водный газ имеет: $\Delta G_{298}(\text{D}_2\text{O}_g - \text{H}_2\text{O}_g) = -6$ кДж или 2,6 % ΔG_{298} , а дейтерий-трیتیевый водный газ: $\Delta G_{298}(\text{T}_2\text{O} - \text{D}_2\text{O}) = -2,3$ кДж или 1% ΔG_{298} . Для атомарного водородного газа $\Delta G_{298}(\text{D}_g - \text{H}_g) = 3,27$ кДж или 1,6 % ΔG_{298} и $\Delta G_{298}(\text{T}_2\text{O}_g - \text{D}_2\text{O}_g) = 1,4$ кДж или 0,7 % ΔG_{298} . Атомарный водородный газ неустойчив в нормальных условиях и обычно соединяется с кислородом, углеродом, азотом или другими веществами, образуя соответствующие изотопные растворы.

Таблица 1. Термодинамические параметры веществ с разными изотопами [3,6,9,11-12, 16], (рис. 1). Эти параметры связываются таким соотношением: $\Delta G_T = \Delta H_{298} - \Delta S_{298} \cdot T$ К.

| № | Формулы веществ | Вещества | ΔG_{298} , кДж/атом, моль | ΔH_{298} , кДж/атом, моль | ΔS_{298} , Дж/атом, моль.град | $T_{пл}$ | $T_{кип}$ |
|----|----------------------------|---------------------------|---|---|---|----------|-----------|
| 1 | H_g | Атомарный протиевый газ | + 203,3 | | | | |
| 2 | D_g | Атомарный дейтериевый газ | + 206,57 | | | | |
| 3 | T_g | Атомарный трیتیевый газ | + 207,97 | | | | |
| 4 | H_2O_g | Протиевый водный газ | - 228,6 | -241,83 | - 44,4 | | |
| 5 | $\text{H}_2\text{O}_ж$ | Протиевая вода | -237,2 | -286,02 | - 163,8 | 0°C | 100°C |
| 6 | D_2O_g | Дейтериевый водный газ | -234,55 | -249,2 | - 49,2 | | |
| 7 | $\text{D}_2\text{O}_ж$ | Дейтериевая вода | -243,76 | -294,23 | - 169,4 | 3,8°C | 101,4°C |
| 8 | T_2O_g | Трیتیевый водный газ | -236,92 | -252,3 | - 51,6 | | |
| 9 | $\text{T}_2\text{O}_ж$ | Трیتیевая вода | -246,16 | -297,0 | - 170,6 | 5,0°C | 102,7°C |
| 10 | CO_2 | Углекислый газ | -394,3 | -393,3 | 3,4 | | |
| 11 | Na_2CO_3 | Сода | -1047,7 | -1136,4 | - 297,6 | | |
| 12 | UO_2CO_3 | Розерфордин | -1570,2 | -1696,2 | -422,8 | | |
| 13 | $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ | | -1203,32 | -1257,7 | -182,5 | | |
| 14 | UO_2 | Уранинит | -1032,2 | -1084,9 | -176,8 | | |
| 15 | Na^+ | Катион натрия | -262,3 | -239,7 | -75,8 | | |

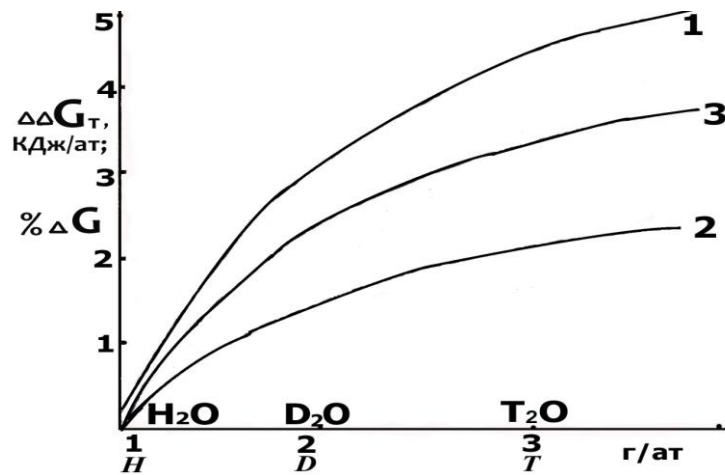


Рис. 1. Изменение свободной энергии образования веществ с разными изотопами.

На рис.1 показано увеличение свободной энергии образования одноатомных газов водорода в виде разницы между дейтериевым газом (D) и протиевым газом (H), а также между тритиевым газом (T) и протиевым газом (H) – (по $\Delta\Delta G_{298}$, кДж/атом (моль) – кривая 1, а в процентах – кривая 2). Увеличение свободной энергии образования водного газа или жидкой воды в виде разницы между дейтериевой (D_2O) и протиевой водой (H_2O), а также между тритиевой (T_2O) и протиевой воды (H_2O) – в процентах – кривая 3 (табл. 1).

На основании этих данных можно представить примерное соотношение между свободной энергией изотопов и их массовым числом. Надо учитывать то, что тяжелые изотопы стремятся объединиться в тяжелую молекулу, а легкие – в легкую. Это хорошо прослеживается, например, для метеорной воды [3, 8, 9]. Из этих термодинамических соотношений можно сделать также важный вывод о том, что тяжелые изотопы более активны и термодинамически устойчивы, также как и образованные ими молекулы в составе изотопных растворов, в том числе при обмене веществ в живых организмах.

$$\Delta G_{298}(m_T - m_L) = 7(m_T - m_L) / m_T \text{ кДж/атом}, \quad (1)$$

$$\% (m_T - m_L) = 3,5(m_T - m_L) / m_T, \quad (2)$$

где m_T – массовое число тяжелого изотопа, m_L – массовое число легкого изотопа в кДж или в %. Например, при вхождении атома тяжелого кислорода в состав молекулы воды, где: $m_T = 18$, $m_L = 16$,

$$m_T - m_L = 2; \Delta G_{298}({}^{18}O - {}^{16}O) = 7 \times 2 / 18 = 0,78 \text{ кДж/атом или } 0,39 \%$$

По этим данным: $\Delta G_{298}(D_2 \text{ } {}^{18}O_T) = -235,5$ кДж/моль, а $\Delta G_{298}(T_2 \text{ } {}^{18}O_T) = -237,9$ кДж/моль, т.е. замещение атома легкого кислорода тяжелым дает увеличение на 1 кДж ΔG_{298} этих водных газов.

Для углерода: $\Delta G_{298}({}^{13}C - {}^{12}C) = 7 / 13 = 0,54$ кДж/атом или 0,27 %. Для природного урана: $\Delta G_{298}({}^{238}U - {}^{235}U) = 7 \times 3 / 238 = 0,09$ кДж/атом или 0,045 %. Хотя для уранинита (UO_2) при вхождении тяжелого кислорода – $\Delta G_{298}({}^{238}U \text{ } {}^{18}O_2 - {}^{235}U \text{ } {}^{16}O_2) = 1,7$ кДж/моль или 0,85 %.

Результаты экспериментов по фракционированию изотопов урана и легких элементов в водных растворах

Существует немало практических задач для разработки технологий фракционирования изотопов. Одна из них – это разделение изотопов урана из урановой руды с обогащением фракции ${}^{235}U$. В альбитит-урановых позднепротерозойских рудах из многих месторождений Украинского щита значительно преобладает ${}^{238}U$, а содержание ${}^{235}U$ составляет около 0,7 % с отношением ${}^{238}U/{}^{235}U = 137,88$ [2-6].

Для получения обогащенного концентрата для ядерной энергетики с содержанием ^{235}U около 2,5% обычно используют центрифугирование. Есть и другие технологии, в том числе использующие наличие у ^{235}U магнитного спина. Возможно использование и других технологий, в частности, связанных с фракционированием изотопов урана при различных физико-химических условиях, например, при изменении окисленности и щелочности водного урансодержащего раствора, при изменении температуры опыта, а также при участии тяжелой воды. Ниже представлены результаты экспериментов по получению обогащенного концентрата ^{235}U в водных растворах при изменении pH и Eh условий (рис. 2 - 5).

Для этих опытов использовалась урановая руда Мичуринского месторождения с содержанием ^{235}U 0,72 %, что отвечает соотношению изотопов урана $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137,88$.

Кроме того, проводилось измерение изотопного состава углерода и кислорода в урансодержащих осадках (рис. 6).

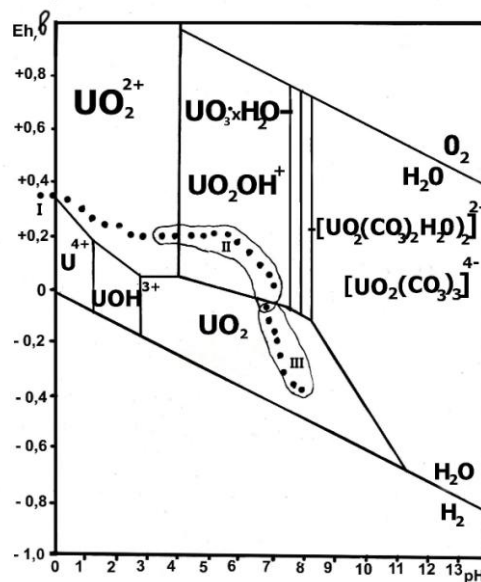


Рис. 2. Поля устойчивости оксида урана (уранинита) и ионов урана в карбонатных растворах [7-13], а также осадков гидросульфатов или гидрокарбонатов урана в серной или соляной кислоте при добавлении раствора соды.

Поле I – устойчивость кислых исходных растворов урана без осадков. Поле II отвечает устойчивости желтых осадков гидроксидов с шестивалентным ураном при слабокислых (pH=3-7) и окислительных условиях (Eh от +200 до -80) (рис. 3, 5, 6) для образцов: Б-3; Б-4; Б-6; С-2, М-1, Н-2, А-1/1. Поле III отвечает устойчивости коричневого или черного уранинита с четырехвалентным ураном при слабощелочных (pH=7-9) и восстановительных условиях (Eh = от -50 до -360) для образцов: Б-5; Б-7; С-3, М-2, Н-3, А-1/2. (рис. 4 – 6)



Рис. 3. Желтые осадки гидрокарбонатов и сульфатов, выпавшие из водных растворов при окислительных условиях экспериментов – обр. Б-3 (рис. 2, 5).

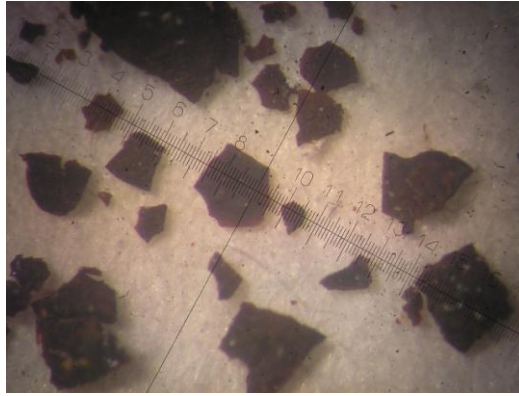


Рис. 4. Буро-черные уранинитовые осадки, выпавшие из водных растворов при восстановительных условиях экспериментов – обр. Б-5 (рис. 2, 5, 6).

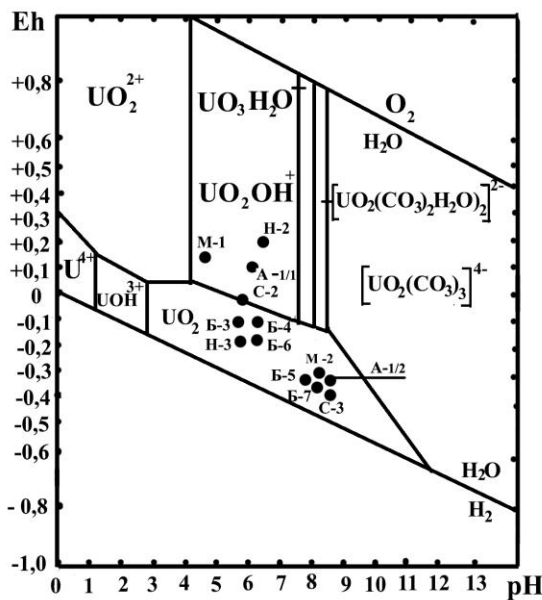


Рис. 5. Условия образования урановых осадков на pH-Eh диаграмме при экспериментальном изотопном фракционировании в водных растворах.

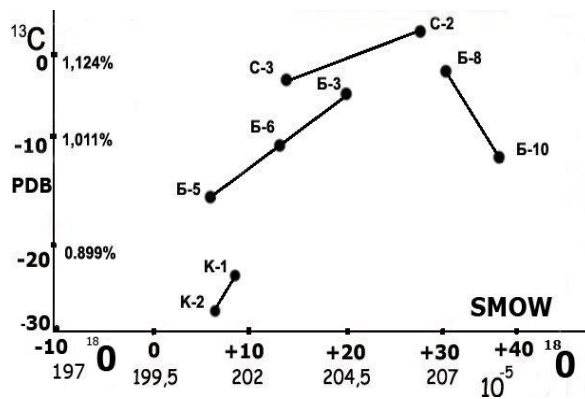


Рис. 6. Фракционирование стабильных изотопов углерода (^{12}C и ^{13}C) и кислорода (^{16}O и ^{18}O) при химических реакциях урана в водных растворах.

Осадки гидросульфатов урана из раствора уранинита в серной кислоте в одном опыте *при окисленных условиях* были такие: – желтый осадок с рН от 2,5 до 7 и Eh=от +200 до -100 мВ (Б-3 и Б-4). *В восстановительных условиях* – черный осадок при значениях рН=7-9 и Eh = от -100 до -350 мВ (от Б-4 до Б-5) рис. 2-6. В другом опыте *при окислительных условиях*: – желтый осадок при значениях рН от 3,0 до 7,0 и Eh= +200 до -80 мВ (Б-6). *В восстановительных условиях*:– зеленовато-черный осадок при рН от 7 до 8,5 и Eh = от -80 до -350 мВ (Б-7). Б-7 близок к Б-5.

Осадки гидрокарбонатов урана из раствора уранинита в соляной кислоте: *в окислительных условиях* – зеленоватый осадок при рН от 2,0 до 6,3, Eh==200 до -50 мВ (С-2); *в восстановительных условиях*– буро-черный осадок при рН от 6,7 до 8,5 и Eh от -90 до -360 мВ (С-3).

Осадки из раствора урана в азотной кислоте: Б-8 – желтый осадок при рН=7,0 и Eh =+300 мВ; Б-10 – светложелтый при рН=9,2, Eh = +170 мВ. Определение изотопного состава кислорода и углерода проведено в лаборатории изотопной геохимии ГУ «ИГНС НАН Украины» Ю.Н. Демиховым.

Также экспериментально было определено изотопное фракционирование CO₂ при дыхании человека в разных условиях питания. Было взято 100 мл воды, в которой растворено 0,3 г Ca(OH)₂. Через эту воду при выдыхании голодным человеком было пропущено около 3 л воздуха, содержащего 3-4 % CO₂. При этом из раствора выпало 70 мг CaCO₃ (обр. К-1 на рис. 6). Второй опыт проведен с дыханием человека после еды. В этом случае при пропуске воздуха при выдыхании через раствор выпало 98 мг кальцита (обр. К-2 на рис. 6). Как видно на рис. 6, выдыхаемый воздух голодным человеком содержит более тяжелые изотопы углерода и кислорода, нежели при выдыхании сытым человеком.

Фракционирование изотопов кислорода и углерода происходит таким образом: в окисленных условиях осадки урана обогащаются тяжелыми изотопами (обр. Б-3 и С-2), а в восстановительных условиях обедняются ими (обр. Б-5 и С-3). Величина этого фракционирования составляет для изотопов углерода 6-10%, а для изотопов кислорода – 1,1-1,9 %. Голодный человек, по сравнению с состоянием сытости, при дыхании выделяет на 6% больше тяжелого изотопа углерода, чем легкого изотопа, а также выдыхает на 0,12% больше тяжелого изотопа кислорода, чем легкого (рис.6).

Видимо, у голодного человека процессы изотопного обмена более активны и он основательно освобождается от тяжелых изотопов, которые он принял при употреблении пищи. Вероятно, полезно поголодать и основательнее освободить свой организм от тяжелых изотопов, которые являются для него вредными. В.И.Вернадский считал, что живые организмы стремятся к самоочищению от тяжелых изотопов [1]. Процессы обмена изотопами в живом организме определяются химическими реакциями между веществами [1, 8]. Например, реакция окисления углеводов с выделением углекислого газа: $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ имеет большую отрицательную свободную энергию $\Delta G_{298} = -480$ кДж/моль, т.е. она смещается вправо с выделением значительной энергии. Обогащенный тяжелыми изотопами (¹³C и ¹⁸O) углекислый газ удаляет из живого организма при дыхании около 5-10% тяжелых изотопов по массе, обогащая организм легкими изотопами. По аналогичным реакциям в восстановительной среде живой организм избавляется также и от дейтерия. Например, по реакции окисления спирта: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, с $\Delta G_{298} = -1100$ кДж/моль. Логично предположить, что чем здоровее организм человека и энергичнее в нем идут реакции окисления органических продуктов питания, тем основательнее из него выносятся тяжелые изотопы ¹³C, ¹⁸O и ²H и происходит обогащение тканей организма легкими изотопами. В целом можно согласиться с прогнозом В.И.Вернадского о самоочищении живых организмов от тяжелых изотопов, хотя полного выноса тяжелых изотопов при этом не происходит [1, 8].

Результаты экспериментального фракционирования урановых изотопов

В окисленных осадках поля II (рис. 2, 4, 5) уран обогащен ^{238}U , соотношение $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ максимально и составляет 137,7-138,2 (данные Л.М. Степанюка), что близко к содержанию 0,72% ^{235}U в природной урановой руде. Восстановительные уранинитовые осадки поля III (рис. 2, 5), напротив, несколько *более* обогащены изотопом ^{235}U , поскольку отношение $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ несколько меньше (около 136), что соответствует содержанию 0,74% ^{235}U в уранинитовых осадках. Кроме того следовало бы проводить новые опыты с тяжелой и легкой водой, которые должны усилить фракционирование урановых изотопов.

Ниже приводятся другой вариант расчета содержания ^{235}U в разных экспериментальных урановых осадках, где используется эффект пятикратного увеличения энергии бета-распада ^{235}U по сравнению с энергией бета-распада ^{238}U [7] (табл. 2; рис. 7).

Таблица 2. Результаты экспериментов по изотопному фракционированию урана в водных растворах при разных окислительных условиях (см. рис. 5). Содержание урана в осадках определялось аналитиком Дмитриевой Т.Ф.

| № | Образец осадка | Кислота | pH | Eh | U, % | J ₁ мг | J/U | ^{235}U % в обр. |
|----|----------------|--------------------------------|-----|------|------|----------------------|-------|------------------------------|
| 1 | С-2 | НСl | 6,3 | -30 | 16,4 | 5,2 | 0,317 | 0,7 |
| 2 | С-3 | НСl | 8,6 | -340 | 1,37 | 1,3 | 0,95 | 2,1 |
| 3 | М-1 | НСl | 4,7 | +130 | 25,3 | 11,5 | 0,46 | 0,7 |
| 4 | М-2 | НСl | 8,2 | -300 | 7,6 | 6,5 | 0,855 | 1,34 |
| 5 | Н-2 | НСl | 6,7 | +240 | 38,5 | 15,8 | 0,41 | 0,7 |
| 6 | Н-3 | НСl | 6,6 | -170 | 7,2 | 5,0 | 0,69 | 1,2 |
| 7 | Б-4 | H ₂ SO ₄ | 6,8 | -80 | 39,0 | 9,3 | 0,24 | 0,7 |
| 8 | Б-5 | H ₂ SO ₄ | 8,0 | -320 | 12,0 | 6,0 | 0,5 | 2,5 |
| 9 | А-1/1 | НСl | 6,5 | +150 | 29,6 | 10,5 | 0,36 | 0,7 |
| 10 | А-1/2 | НСl | 8,6 | -310 | 9,6 | 7,5 | 0,83 | 1,7 |

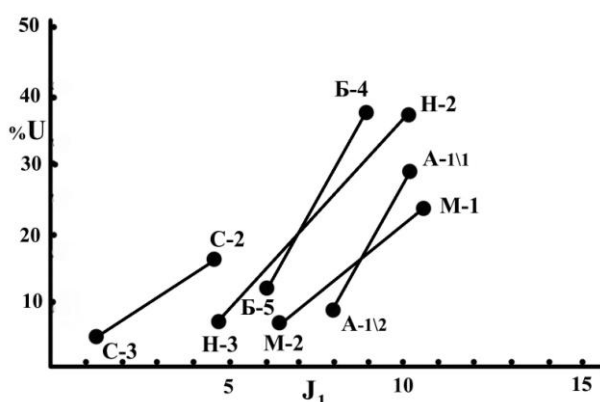


Рис. 7. Соотношение между содержанием урана (%U) и интенсивностью бета-распада на 1 мг (J₁) при экспериментальном изотопном фракционировании.

На основании этого соотношения определено процентное содержание ^{235}U в уранинитовых осадках (табл. 2, рис. 7), которые отлагаются в восстановительных условиях ($Eh = -300 - -370$ мВ). Надо отметить, что окислительных осадков отлагалось значительно больше (примерно в 5 раз), чем осадков в восстановительных условиях.

Расчеты содержания $^{235}\text{U}\%$ производились по парам осадков в окислительной и восстановленной среде: С-2 и С-3, М-1 и М-2, Н-2 и Н-3, Б-4 и Б-5, А-1/1 и А-1/2. Исходя из % содержания ^{235}U в уране окислительного осадка (ОО), которое близко к исходной руде (0,7%), содержание $^{235}\text{U}\%$ в уране восстановленного осадка (ВО) рассчитывается по формуле: $(J_1/U_{\text{ВО}}):(J_1/U_{\text{ОО}}) \times 0,7 = (^{235}\text{U}\%)_{\text{ВО}}$.

Например, в восстановленном образце С-3 содержание $^{235}\text{U}\%$ будет составлять: $(0,95:0,317) \times 0,7 = 3,0 \times 0,7 = 2,1\%$.

При проведении экспериментов по фракционированию изотопов урана моделируются процессы образования урановых месторождений, в том числе верхнепротерозойских альбит-уранинитовых и кайнозойских гидрогенных месторождений, генетические особенности которых близки и заключаются в инфильтрационном их генезисе [1,4,5,8,10,12,17,18]. Суть этого генезиса заключается в инфильтрации кислых и окисленных поверхностных вод, обогащенных ураном. Затем при инфильтрации этих урансодержащих вод на глубину, где уменьшается кислотность и окисленность подземных вод, уран выпадает в слабо кислотных и окислительных условиях (при $pH=6-7$ и $Eh=$ от плюс 0,20 в до 0) выпадает часть урановых минералов (например, розерфордин), но основная часть уранинитовых руд отлагается в слабощелочных ($pH=7-8$) и восстановительных ($Eh=$ минус 0,20-0,35 в) условиях (рис. 5).

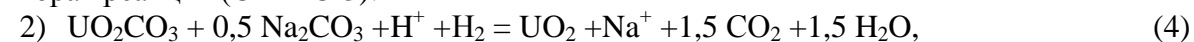
Это можно продемонстрировать сменой таких химических реакций, по которым в экспериментах из кислых урансодержащих водных растворов выпадают минералы урана при добавлении к ним раствора соды (рис. 5):

Первая реакция (С-1 – С-2):



$\Delta G_{298} = -115,6$ кДж/моль.

Вторая реакция (С-2 – С-3):



$\Delta G_{298} = -150,8$ кДж/моль.

В условиях проведения эксперимента при высокой окисленности образуется карбонат урана (розерфордин) по первой реакции и при этом осаждается около 80% всего урана, что отличается от природных условий образования уранинита. По второй реакции отлагается уранинит, который содержит не более, чем 15-20% урана в эксперименте. Видимо, надо усовершенствовать этот эксперимент путем увеличения условий восстановленности для более полного выпадения уранинита. При этом происходит некоторое фракционирование ^{235}U и отношение $^{235}\text{U} : ^{238}\text{U}$ должно несколько уменьшаться по сравнению с рудой по первой реакции, и более заметно увеличиваться по второй реакции (табл. 2; рис. 7).

Такое изотопное фракционирование урана связано с термодинамикой разных изотопов. Например, для легких элементов, таких как водород (H - D), углерод ($^{12}\text{C} - ^{13}\text{C}$), кислород ($^{16}\text{O} - ^{18}\text{O}$), происходит образование отдельных молекул тяжелых и легких изотопов [8]. Эти молекулы могут далее связываться в более сложные изотопные растворы, состав которых зависит от внешних условий. Как было показано для изотопов легких элементов (рис. 6), молекулы с тяжелыми изотопами образуются при более кислых и окислительных условиях, нежели молекулы с легкими изотопами. Подобное фракционирование характерно и для изотопов урана. ^{238}U обогащаются осадки, выпадающие в условиях окислительной и кислой среды, а ^{235}U – осадки в восстановительной и слабощелочной среде (табл. 2; рис. 5).

Видимо нужно продолжить эксперименты для изучения фракционирования изотопов урана с уменьшением массы осадков в окислительной среде, а с увеличением ее – в восстановительной среде. Для этого необходимо, прежде всего, увеличить

восстановленность среды, например, добавлением в водный раствор металлического железа, либо проводить эксперимент в более восстановленной газовой среде (возможно в атмосфере метана). Также возможны и иные варианты.

Обсуждаемые технологии обогащения природного уранового изотопного раствора ^{235}U путем использования термодинамики фракционирования изотопов урана и других элементов в водных растворах достаточно перспективны и их разработку следует продолжать как в теоретическом, так и практическом плане.

Оценено количественно фракционирование разных изотопов и показана возможность практического использования этих данных для разработки технологии обогащения урановых руд изотопом ^{235}U , чему способствуют увеличение восстановленности, щелочности и уменьшение температуры при изотопном фракционировании и осаждении уранинита из водных урансодержащих растворов, а также участие в последних легких изотопов веществ. Проведенные исследования подтверждают представления об инфильтрационном генезисе позднепротерозойских альбит-уранинитовых и фанерозойских гидрогенных урановых месторождений.

Выводы

Дано термодинамическое и экспериментальное обоснование фракционирования изотопов урана и легких элементов в водных растворах и рассмотрена возможность использования этих данных для разработки технологии обогащения урановых руд изотопом ^{235}U . Процесс фракционирования зависит от изотопного состава системы, поскольку тяжелые изотопы более термодинамически активны по сравнению с легкими изотопами тех же элементов, имеют большую отрицательную свободную энергию и энтальпию образования и потому стремятся образовать молекулы с тяжелыми изотопами. Оценены количественно термодинамические свойства этих молекул.

Изложены результаты экспериментов по фракционированию изотопов урана и легких элементов в водных растворах и дано термодинамическое обоснование этому фракционированию при реакциях минералообразования в разных условиях кислотности и восстановленности среды. Оценено количественно фракционирование разных изотопов и показана возможность практического использования этих данных для разработки технологии обогащения урановых руд изотопом ^{235}U , чему способствуют увеличение восстановленности, щелочности и уменьшение температуры при изотопном фракционировании и осаждении уранинита из водных урансодержащих растворов, а также участие в последних легких изотопов веществ. Проведенные исследования также подтверждают представления об инфильтрационном генезисе позднепротерозойских альбит-уранинитовых и фанерозойских гидрогенных урановых месторождений.

Эти исследования достаточно перспективны и их следует продолжить как в теоретическом, так и практическом плане.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Белевцев Р.Я.* В.И.Вернадский о геохимии окружающей среды // Збірник наукових праць. Інститут геохімії навколишнього середовища, вип. 22, Київ, 2013. с. 113-123.
2. *Соботович Э.В.* Справочник по изотопной геохимии. М.: Энергоиздат, 1982.- 240 с.
3. *Тейлор Х.П.* Применение изотопии кислорода и водорода к проблеме гидротермального изменения вмещающих пород и рудообразования // Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. М.: Мир, 1977. - с. 213-295.
4. *Белевцев Я.Н., Коваль В.Б., Бакаржиев А.Х.* и др. Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины. - Киев: Наук.думка, 1995. - 396 с.
5. *Фомин Ю.А.* Изотопный состав компонентов флюидных включений в месторождениях золота и урана докембрия Украинского щита // Зб. наук. праць ИГНС, вип. 20, 2012. – с. 11-29.

6. *Полинг Л.* Общая химия. – М.: Мир, 1974. – 846 с.
7. *Бекман И.Н.* Уран. Учебное пособие. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, кафедра радиохимии, Москва, 2009, 300 с.
8. *Белевцев Р.Я.* О термодинамическом анализе изотопного обмена в воде гидросферы и земной коры // Доповіді НАН України, 9, 2013. – с. 108-113.
9. Термодинамические свойства индивидуальных веществ (Отв. ред. Глушко В.П.). М.: «Наука», т.1, кн.2, 1978. - 327.
10. *Белевцев Р.Я., Бойченко С.Г., Спивак С.Д. и др.* Термодинамика газового обмена в окружающей среде. Киев: Наук. Думка, 2007. - 247 с.
11. *Белевцев Р.Я., С.В.Бухарев, Г.Д.Коломиец.* Концепция плутонического формирования континентальной земной коры Украинского щита // Мин. журнал, т. 22, № 2/3, 2000. – с.118-131.
12. *Белевцев Р.Я.* Происхождение и эволюция внешних геосфер: газовой атмосферы, кислого океана, свободного атмосферного кислорода и возникновение жизни // Доповіді НАНУ, № 12, 2011. – с. 83-90.
13. *Дроздовская А.А., Мельник Ю.П.* Некоторые термодинамические данные об устойчивости уранинитов переменного состава в гипергенных условиях // Атомная энергия, т.21, вып. 6, 1966, - с. 483-492.
14. *Дроздовская А.А., Мельник Ю.П.* Термодинамический анализ устойчивости окислов урана в низкотемпературных карбонатных водах // Атомная энергия, т.22, вып. 5, 1967, - с. 401-422.
15. *Дроздовская А.А., Мельник Ю.П.* Термодинамический анализ миграции урана в гипергенных сульфатных водах // Атомная энергия, т.22, вып. 5, 1967, - с. 423-439.
16. *Карпов И. К., С.А.Кашик, В.Д.Пампура.* Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. – М.: Наука, 1968. – 143 с.
17. *Ронов А.Б., Ярошевский А.А., Мигдасов А.А.* Химическое строение земной коры и геохимический баланс главных элементов. – М.: Наука, 1990. – 182 с.
18. *Рыбалов Б.Л., Омеляненко Б.И.* Источники рудного вещества эндогенных урановых месторождений. – М.: Наука, 1989. – 275 с.

REFERENCES

1. *R. Belevtsev, V. Vernadskiy* o geohimii okruzhaushchey sredy [About environmental geochemistry] // Collected Works. Institute of Environmental Geochemistry. Edit. 22, Kyiv, 2013. p. 113-123 [in Ukrainian]
2. *E. Sobotovich* Spravochnik po izotopnoy geohimii [Reference Isotope Geochemistry] M. Energoizdat, 1982. - p. 240 [in Russian]
3. *H. Taylor* Primenenie izotopii kisloroda i vodoroda k probleme hidrotermalnogo izmenenia vmeshchaushchih porod i rudoobrazovanie [Application of oxygen and hydrogen isotopes to the problem of hydrothermal alteration of host rocks and mineralization] // Stable isotopes and problems of ore formation. M.: Mir, 1977. – p. 213-295 [in Russian]
4. *Ya. Belevtsev, V. Koval, A. Bakarzhiev* etc. Geneticheskie tipy i zakonomernosti razmeshcheniya uranovykh mestorozhdeniy Ukrainy [Genetic types and patterns of distribution of uranium deposits in Ukraine] – Kiev: Nauk.dumka, 1995. – p.396 [in Russian]
5. *Y.A. Fomin* Izotopnyi sostav komponentov fluidnyh vklucheniyy v mestorozhdeniyah zolota i urana dokembriya Ukrainskoho shchita [Genetic types and patterns of distribution of uranium deposits in Ukrainian shield] // Collected Works IGNS, edit. 20, 2012. – p. 11-29. [in Russian]
6. *L. Poling* Obshchaya himiya [General Chemistry] – М.: Mir, 1974. – p. 846 . [in Russian]
7. *I. Bekman* Uran. Uchebnoe posobie [Uranium. Textbook] Moscow State University of M.V. Lomonosov , Department of Radiochemistry. Moscow, 2009,- p. 300 [in Russian]
8. *R. Belevtsev* O termodinamicheskom analize izotopnogo obmena v vode hidrosfery i zemnoy kory [About thermodynamic analysis of isotope exchange in the water of the hydrosphere and the earth's crust]// Reports NAN of Ukraine, 9, 2013.– p.108-113 [in Ukrainian]
9. Термодинамические свойства индивидуальных веществ [Thermodynamic properties of individual substances] (Responsible edit. *Hlushko V.P.*) М.: «Наука», vol. 1, book 2, 1978. - p.327 [in Russian]

10. R. Belevtsev, S. Boichenko, S. Spivak etc. Termodinamika gazovogo obmena v okruzhaushchey srede: monografiya [Thermodynamics gas exchange in the environment] / Belevtsev R.Y., Boichenko S.G., Spivak S.D. – Kiev: Naukova dumka, 2007 - 247s. [in Russian]
11. R. Belevtsev, S. Buharev, G. Kolomiets. Kontseptsiya plutonicheskogo formirovaniya kontinentalnoy zemnoy kory Ukrainskoho shchita [The conception of plutonic formation of continental crust of the Ukrainian shield] // Miner. Journal , vol. 22, #2/3, 2000. – p. 118-131. [in Russian]
12. R. Belevtsev Proishozhdeniya i evolutsia vneshnih geosfer: gazovodnoy atmosfery, kislogo okeana, svobodnogo atmosfernogo kisloroda i vozniknoveniya zhizni [Origin and Evolution of External Geospheres: vapor atmosphere, acidic ocean, free of atmospheric oxygen and the origin of life] // Reports NANU, #12, 2011. – p. 83-90 [in Russian]
13. A. Drozdovskaya, Yu. Melnik. Nekotorye termodinamicheskie dannye ob ustoichivosti uranitov peremennogo sostava v hiperhenicheskikh usloviyakh [Some thermodynamic data on the stability of uraninite variable composition in supergene conditions] Nuclear energy, vol. 21, edit. 6, 1966, - p. 483-492. [in Russian]
14. A. Drozdovskaya, Yu. Melnik Termodinamicheskiy analiz ustoichivosti okislov urana v nizkotemperaturnykh karbonatnykh vodakh [A thermodynamics analysis of stability of oxides of uranium in low temperature carbonate waters] // Nuclear energy, vol. 22, edit. 5, 1967, - p. 401-422. [in Russian] vol. 19, edit. 5 – p. 85-100. [in Russian].
15. A. Drozdovskaya, Yu. Melnik Termodinamicheskiy analiz migratsii urana v gipergenih sulfatnih vodakh [Thermodynamic analysis of migration uranium in supergene sulfate waters] // Nuclear energy, vol., т.22, . edit. 5, 1967, - p. 423-439.
16. S. Klark Rastvorimost [Solubility] // Spravochnik fizicheskikh constant gornyh porod. “Mir”, M., 1969. – p. 385-404. [in Russian]
17. A. Ronov, A. Yaroshevskiy, A. Migdasov. Khimicheskoe stroenie zemnoy kory I geohimicheskii balans glavnykh elementov [The chemical structure of the crust and the geochemical balance of the main elements] – M.: Nauka, 1990. – p. 182 [in Russian]
18. B. Rybalo., B. Omelyanenko. Istochniki rudnogo veshchestva endogennykh uranovykh mestorozhdeniy [Sources of ore substance uranium occurrence]. – M.: Nauka, 1989. – p. 275 [in Russian].

ПРО ТЕРМОДИНАМІКУ ФРАКЦІОНУВАННЯ ІЗОТОПІВ УРАНУ ТА ЛЕГКИХ ЕЛЕМЕНТІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Белєвцев Р.Я., Блажко В.І., Лазаренко О.Є., Мельниченко Б.Ф., Ніколаєнко В.І., Співак С.Д., Степанюк Л.М., Терещенко С.І.

Белєвцев Р.Я. д. г-м. н., зав.від., професор, член-кор. НАН України, ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», belevtsev@ukr.net.

Блажко В.І. н. с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»,

Лазаренко О.Є. ст. н. с., к. г-м. н., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»,

Мельниченко Б.Ф. н. с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»,

Ніколаєнко В.І. ст. н. с., к. г-м. н., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»,

Співак С.Д. пров. н. с., к. г. н., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»,

Степанюк Л.М. д. г-м. н., член-кор. НАН України, заст. директора Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П.Семененка НАН України,

Терещенко С.І., ст. н. с., к. г-м. н., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»,

В роботі надано термодинамічне та експериментальне обґрунтування фракціонування ізотопів урану і легких елементів у водних розчинах та розглянута можливість використання цих даних для розробки технології збагачення уранових руд ізотопом ^{235}U . Фракціонування залежить від їх ізотопного складу, оскільки важкі ізотопи більш термодинамічно активні порівняно з легкими ізотопами тих же елементів, мають більшу від'ємну вільну енергію та ентальпію утворення і тому прагнуть утворити молекули з важкими ізотопами. Оцінено кількісно термодинамічні властивості цих молекул. Викладено результати експериментів по фракціонуванню ізотопів урану і легких

елементів у водних розчинах та надано термодинамічне обґрунтування цього ефекту при реакціях мінералоутворення в різних умовах кислотності та відновленості середовища. Оцінені кількісно фракціювання різних ізотопів і показана можливість практичного використання цих даних для розробки технології збагачення уранових руд ізотопом ^{235}U , чому сприяє зростання відновленості, лужності та зменшення температури при ізотопному фракціюванні та осаждення уранітиту з водних урановмісних розчинів, а також участь в них легких ізотопів речовин. Вони також підтверджують гіпотезу про інфільтраційний генезис пізньопротерозойських альбіт-уранітитових та фанерозойських гідрогенних уранових родовищ.

Ключові слова: уран, термодинаміка, фракціювання ізотопів, експерименти, водний розчин, кислотно-відновленні умови, технологія збагачення урану.

ABOUT THERMODYNAMICS ISOTOPE FRACTIONATION URANIUM AND LIGHT ELEMENTS IN WATER SOLUTIONS

R. Belevtsev, V. Blazhko, E. Lazarenko, B. Melnichenko, V. Nikolaenko, S. Spivak, L. Stepanyuk, S. Tereshchenko

R. Belevtsev - D.Sc. (Geol.-Min.), Head of Department, Professor, Cor. Member NASU, SI «Institute of Environmental Geochemistry NAS of Ukraine», belevtsev@ukr.net.

V. Blazhko Researcher, SI «Institute of Environmental Geochemistry NAS of Ukraine»

E. Lasarenko Senior Researcher, D.Sc. (Geol.-Min.), SI «Institute of Environmental Geochemistry NAS of Ukraine»

B. Melnichenko - Researcher, SI «Institute of Environmental Geochemistry NAS of Ukraine»

V. Nikolaenko Senior Researcher, D.Sc. (Geol.-Min.), SI «Institute of Environmental Geochemistry NAS of Ukraine»

S. Spivak Principal Researcher, D.Sc. (Geol.-Min.), SI «Institute of Environmental Geochemistry NAS of Ukraine»

L. Stepanyuk - D.Sc. (Geol.-Min.), Cor. Member NASU, Deputy Director of the Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of M.P. Semenenko NAS of Ukraine

S. Tereshchenko - Senior Researcher, D.Sc. (Geol.-Min.), SI «Institute of Environmental Geochemistry NAS of Ukraine»

An article thermodynamic and experimental study of uranium isotopes and the fractionation of light elements in aqueous solutions provided and considered the use of these data to develop the technology of enrichment uranium isotope ^{235}U . This fractionation depends on their isotopic composition, because heavy isotopes thermodynamically more active compared to isotopes mild those same elements have greater negative free energy and enthalpy of formation and therefore, tend to form molecules with heavy isotopes. Quantitative thermodynamic properties of these molecules were estimated. The results of experiments on the fractionation of isotopes of uranium and light elements in aqueous solutions and thermodynamic substantiation and their affect in mineral reactions in different conditions of acidity and restoration of environment were provided. Fractionation of quantitatively different isotopes and the possibility of practical use of these data to develop the technology of enrichment uranium isotope ^{235}U , which contribute to the growth of recovery, alkalinity and reduce temperature in isotopic faction and sedimentation of pitchblende from aqueous uranium contented solution was estimated as well. These studies are very promising and they must be developed in theoretical and practical way. They also confirm the idea of infiltration genesis of late albite-Proterozoic and Phanerozoic pitchblende hydrogen uranium deposits.

Key words: uranium, thermodynamics, fractionation isotopes experiments, aqueous solution, acid recovery provided uranium enrichment technology.