

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ИЗОТОПОВ УРАНА (^{234}U , ^{238}U)
В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ЛЬДА¹**

*Е.Ю. Яковлев**, *Г.П. Киселёв**, *С.В. Дружинин**, *С.Б. Зыков**

*Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики РАН
(г. Архангельск)

С момента открытия явления фракционирования четных изотопов урана (эффект Чердынцева–Чалова) среди ряда исследователей сложилось устойчивое убеждение, что разделения изотопной пары урана ^{234}U и ^{238}U в минеральных системах не происходит, и фракционирование возможно только при переходе из твердой фазы в жидкую по причине различной подвижности изотопов. Наблюдаемые избытки изотопа ^{234}U в суммарном уране различных минералов и горных пород, возраст которых значительно превышает период установления секулярного равновесия, объяснялись аутигенным происхождением или выравниванием фона миграционного урана. Позднее было установлено, что в рудных минералах наблюдается неравновесный уран, происхождение которого трудно объяснить аутигенной природой. Однако в настоящее время проблема кинетики ^{234}U и формирования вариаций изотопного отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в природных средах остается не решенной. В связи с этим возникла идея провести эксперимент по наблюдению за формированием неравновесного урана при образовании твердой фазы из раствора с известным изотопным составом на примере кристаллизации воды при замерзании, как самой доступной экспериментальной системы. Выполнены экспериментальные исследования изотопного фракционирования урана в процессе образования кристаллов льда при частичном замораживании замкнутого объема воды. Показано, что лед при формировании обедняется изотопом ^{234}U , а остаточная вода обогащается радиогенными атомами урана. Установлено, что материнский нуклид ^{238}U и дочерний продукт ^{234}U , связанные между собой единой цепочкой распада, в процессе образования твердой фазы ведут себя по-разному, что подтверждает существование в воде урана в двух формах: растворенный уран в виде отдельных соединений и уран, находящийся в частице минерала, оторванного ядром отдачи ^{234}Th от горной породы при переходе в воду.

Ключевые слова: *изотопы урана, альфа-распад, кристаллы льда, фракционирование изотопов, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$.*

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Архангельской области (проекты № 16-35-00153 мол_а и № 14-05-9884-15 «Север»).

Контактное лицо: Яковлев Евгений Юрьевич, *адрес:* 163000, г. Архангельск, наб. Северной Двины, д. 109; *e-mail:* yakovlev_eu@inbox.ru

Для цитирования: Яковлев Е.Ю., Киселёв Г.П., Дружинин С.В., Зыков С.Б. Исследование фракционирования изотопов урана (^{234}U , ^{238}U) в процессе образования кристаллов льда // Вестн. Сев. (Арктич.) федер. ун-та. Сер.: Естеств. науки. 2016. № 3. С. 15–23. doi: 10.17238/issn2227-6572.2016.3.15

Фракционирование легких стабильных изотопов достаточно хорошо изучено и успешно применяется для решения фундаментальных и прикладных задач в науках о Земле благодаря тому, что диапазон вариаций изотопных отношений легких элементов значительно больше, чем у тяжелых. Это обусловлено рядом факторов, таких как высокая относительная разница масс изотопов легких элементов, переменное фазовое состояние при многократно повторяющихся природных процессах. В силу названных выше причин, разделение легких изотопов происходит во многих природных процессах и носит глобальный характер, особенно широко эти процессы развиты в гидросфере [1]. Межфазовые переходы связанных с молекулами воды изотопов в результате многих сотен повторяющихся циклов испарения-конденсации, промерзания-протавивания определяют огромное разнообразие изотопных вариаций и служат основой методов палеотермометрии, палеогеокриологических реконструкций и др. [2].

Фракционирование изотопов тяжелых элементов, таких как изотопы урана, в природных условиях долгое время считалось невозможным, поскольку разница в их массах мала. В 1954 году профессором В.В. Чердынцевым и его учеником, аспирантом П.И. Чаловым было открыто явление разделения четных изотопов урана при переходе из твердой фазы в жидкую (эффект Чердынцева–Чалова) [3]. Было установлено, что практически вся гидросфера Земли обладает избытком изотопа ^{234}U в результате взаимодействия природных вод с горными породами [4, 5]. Изотопный состав урана в Мировом океане имеет постоянную величину $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1,14$ Бк/Бк [6]. Для атмосферных осадков, поверхностных вод, подземных вод платформенных и геосинклинальных областей характерны незначительные вариации изотопного отношения в диапазоне 1,10–1,80 Бк/Бк [7]. В настоящее время изотопное отношение $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в основном используется в гидроиндикационных исследованиях в качестве высокоточного индикатора источника

формирования потоков подземных вод [8]. Использование отношений $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ дает важную информацию при оценке источников восполнения запасов [9] и разделения потоков подземных вод [10, 11], определении пропорций смешения нескольких источников [12, 13], а также изучении динамики взаимодействия в системе «вода–порода» [14].

В качестве основной причины нарушения равновесия $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ при переходе из твердой фазы в жидкую рассматривается процесс альфа-распада ^{238}U , вследствие которого изотопы ^{234}U и ^{238}U в кристаллической структуре минералов занимают неравное положение. Основными механизмами фракционирования урана считаются: преимущественное высвобождение не связанного с кристаллической решеткой ^{234}U из дефектов минералов и прямая эжекция ядра отдачи в воду вблизи границ минеральных зерен [7, 15].

Однако до сих пор неизвестно, какие процессы приводят к формированию аномальных избытков изотопа ^{234}U в подземных водах, циркулирующих в пределах рудных месторождений. Установлено, что изотопный состав урана подземных вод рудных месторождений резко отличается от среднего состава гидросферы [7]. Аномальные избытки изотопа ^{234}U характерны и для подземных вод разломов земной коры как в сейсмически активной зоне, так и в условиях геологических платформ. В подземных водах областей развития кимберлитового магматизма наблюдаются аномальные значения изотопного отношения урана – до 14 Бк/Бк [16–18]. Во вмещающих породах, рудах и минералах в пределах рудных полиметаллических, ртутно-сурьмяных и ртутных месторождений также формируется резко неравновесный уран [7, 16]. Вероятнее всего, отделение дочернего изотопа ^{234}U происходит в результате преобразования рудного вещества на современном этапе и образования новых урансодержащих минералов с избытком ^{234}U . Для того чтобы оценить в первом приближении, каким образом процесс образования минералов влияет на фракционирование

изотопов урана, возникла идея провести эксперимент по наблюдению за формированием неравновесного урана в процессе образования кристаллов льда при замерзании воды, как самой доступной экспериментальной системы.

Материалы и методы. Для выполнения эксперимента по частичному замораживанию нами были отобраны 5 крупнообъемных проб, представленных водой из эксплуатационных скважин на месторождении алмазов имени М.В. Ломоносова (3 пробы), р. Северной Двины (1 проба) и водопровода г. Архангельска (1 проба) с известным изотопным составом урана. Пробы из каждого водопункта отбирали одновременно в две емкости, представляющие собой прозрачные полиэтиленовые бутылки объ-

емом 20 л. Одну часть принимали в качестве исходного образца, а другую подвергали всестороннему промораживанию при температуре ниже $-20\text{ }^\circ\text{C}$ с таким расчетом, чтобы в лед перешло от 40 до 95 % воды. В результате этого в центральной части бутылей формировалось ядро непромерзшей остаточной воды. Для разделения остаточной воды и льда в последнем делали отверстие, через которое сливали непромерзший остаток. Далее лед размораживали и отдельно в получившейся пробе и остаточной воде изучали изотопные характеристики. В общей сложности из 4 проб поверхностных и подземных вод было получено по 3 образца, из 1 пробы водопроводной воды – 5 образцов (табл. 1). В конечном итоге было получено

Таблица 1

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ И КОНЦЕНТРАЦИЯ УРАНА В ВОДНЫХ ОБРАЗЦАХ ДО И ПОСЛЕ ЭКСПЕРИМЕНТА ПО ЧАСТИЧНОМУ ЗАМОРАЖИВАНИЮ

Шифр пробы	Объем образца, % от исходного	C_U , объемная, $\times 10^{-6}$, г/дм ³	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U} \pm \sigma$	Примечание
<i>Вода из р. Северной Двины (г. Архангельск, район яхтклуба)</i>				
Dvin_riv	100	0,93	1,70±0,02	Исходный образец
	36	1,44	1,79±0,02	Остаточная вода
	64	0,27	1,62±0,03	Лед
<i>Вода из месторождения алмазов имени М.В. Ломоносова</i>				
<i>Скважина 2П</i>				
2P	100	0,24	2,52±0,02	Исходный образец
	31	0,65	2,60±0,02	Остаточная вода
	69	0,09	1,88±0,05	Лед
<i>Скважина 2У</i>				
2U	100	0,67	1,52±0,02	Исходный образец
	32	1,41	1,61±0,02	Остаточная вода
	68	0,13	1,25±0,03	Лед
<i>Скважина 2Э</i>				
2E	100	2,30	5,89±0,02	Исходный образец
	60	3,33	5,99±0,02	Остаточная вода
	40	0,19	4,29±0,08	Лед
<i>Водопроводная вода (г. Архангельск, ФИЦКИА РАН)</i>				
VDP_1	100	0,23	1,91±0,02	Исходный образец
	25	0,75	1,97±0,02	Остаточная вода
	75	0,18	1,81±0,05	Лед
VDP_2	5	1,37	3,02±0,07	Остаточная вода
	95	0,26	1,16±0,06	Лед

17 образцов, в которых измеряли изотопное отношение $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ и концентрацию урана.

Для выполнения эксперимента по диализу воды была отобрана 1 проба объемом 15 л из р. Северной Двины. Эксперимент осуществляли путем опускания в емкость с пробой диализного мешка с мембраной марки «Cellu Sep» T2 (трубчатая мембрана из регенерированной целлюлозы). Диализный мешок, заполненный дистиллированной водой, выдерживали в пробе в течение 5 сут для разделения взвеси по размерам частиц. По истечении 5 сут в диализный мешок перешли частицы малой массы – 6–8 кДа в соответствии с диаметром мембран. Затем изучали отдельно изотопный состав и концентрацию урана в воде за пределами диализного мешка и внутри него. В конечном итоге в результате эксперимента по диализу было получено 3 образца (табл. 2).

тов по замораживанию и диализу. Количество трассера дозировали с таким расчетом, чтобы его активность была сравнима с активностью природных изотопов урана в анализируемом объеме (0,023 Бк).

Предварительное концентрирование урана из водных проб осуществляли с помощью специально подготовленного активированного угля марки «БАУ-А», избирательно сорбирующего до 80 % урана. Для адсорбции урана из воды в пробы добавляли порошок активированного угля и тщательно перемешивали. После полного оседания угля на дно емкости воду сливали, а уголь с остатками воды пропускали через фильтр «Синяя лента», который затем высушивали на воздухе. Десорбцию урана с активированного угля осуществляли путем промывания фильтра с углем горячей соляной кислотой. Далее фильтр с углем полностью озоляли в муфельной печи, а золу присоединя-

Таблица 2

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ И КОНЦЕНТРАЦИЯ УРАНА В ПРОБЕ ВОДЫ ИЗ р. СЕВЕРНОЙ ДВИНЫ ДО И ПОСЛЕ ДИАЛИЗА

Шифр пробы	Объем, дм ³	C_{U} , объемная, $\times 10^{-7}$, г/дм ³	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U} \pm 0,06$	Примечание
W-4-11	15	3,29	1,82	Исходная проба
FR1-F-10	5	1,32	1,16	Вода внутри диализного мешка
FR2-10	10	2,87	2,07	Вода за пределами диализного мешка

Изотопные характеристики в образцах, полученных в ходе экспериментов по частичному замораживанию и диализу, исследовали альфа-спектрометрическим методом с предварительным радиохимическим выделением [19]. Для одновременного определения содержания урана и его изотопного состава, а также контроля полноты выхода урана из воды в пробы вносили трассер – искусственный долгоживущий изотоп ^{232}U , энергия альфа-излучения которого заметно отличается от энергии природных изотопов ^{234}U , ^{235}U и ^{238}U (4,19–4,77 МэВ). Трассер вносили в пробы непосредственно перед радиохимическим анализом после эксперимен-

ли к десорбированному фильтрату и кипятили в течение 20 мин для удаления углекислоты [20]. После десорбции урана с угля его радиохимическую очистку от соосажденных с ним радиоактивных элементов осуществляли методом экстракции трибутилфосфатом.

Источники для альфа-спектрометрического детектирования готовили путем электролитического осаждения урана на полированные диски из нержавеющей стали диаметром 34 мм. Измерения проводили на полупроводниковом альфа-спектрометре серии «Прогресс» с кремниевым поверхностно-барьерным детектором площадью 400 мм².

Для наиболее точного определения отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ и снижения погрешности результатов измерение каждой пробы производили за 3-4 примерно равных по времени экспозиции, определяли среднеарифметические значения ряда и стандартное отклонение σ . С целью контроля и исключения возможных аппаратных отклонений в процессе измерения проб проводили контроль параметров спектрометра по контрольному источнику ОИСН-242 № 6, сравнивая позиции пиков и скорость счета с контрольными значениями.

Результаты и обсуждение. Как видно из *табл. 1*, исходные характеристики исследуемых образцов значительно различаются между собой как по концентрации, так и по изотопному отношению урана.

Общие результаты эксперимента по частичному замораживанию водных проб представлены наглядно на *рис. 1*. Как видно, в пробах формирующийся лед обеднен радиогенным изотопом ^{234}U , а остаточная вода в образцах обогащена атомами ^{234}U относительно значений исходных образцов.

Известно, при межфазовых переходах природных вод в системе «вода–лед» происходит

закономерное изменение концентрации тяжелых элементов, как и других минеральных компонентов, в сторону уменьшения в фазе льда [21]. Такая закономерность наблюдается и в нашем случае: в изученных пробах лед оказывается значительно обеднен суммарным ураном, но в то же время отмечается уменьшение избытка радиогенного изотопа ^{234}U , т. е. наблюдается эффект фракционирования урана. Поскольку относительная разница в массах изотопов урана минимальна, а энергии процесса образования кристаллов льда недостаточно для разделения радионуклидов, то очевидно, что процесс замерзания воды в чистом виде не может привести к неравномерному перераспределению изотопов между формирующимися кристаллами льда и остаточной водой. В связи с этим необходимо искать иной механизм формирования неравновесных уран-изотопных значений при образовании твердой фазы из раствора с известным изотопным составом урана.

С целью выявления закономерностей изменения изотопного состава и концентрации урана при различных соотношениях объемов образованных кристаллов льда и остаточной воды нами в рамках данной работы был проведен эксперимент с замораживанием пробы водопроводной воды, разделенной на два образца (в *табл. 1* под шифром VDP_1 и VDP_2). Результаты эксперимента, представленные в *табл. 1*, демонстрируют изменение концентрации урана в зависимости от объема формирующегося льда. С увеличением объема образующегося льда в остаточной воде растет концентрация урана. Такая закономерность – явление широко известное и, как было сказано выше, объясняемое очисткой формирующихся кристаллов льда от радионуклидов и повышением минерализации непромерзшей части воды [21].

Значительный интерес для нас представляет наблюдаемый эффект фракционирования четных изотопов урана, который также демонстрирует *табл. 1*. Изменение отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ аналогично изменению концентрации урана в образцах: чем больше объем формиру-

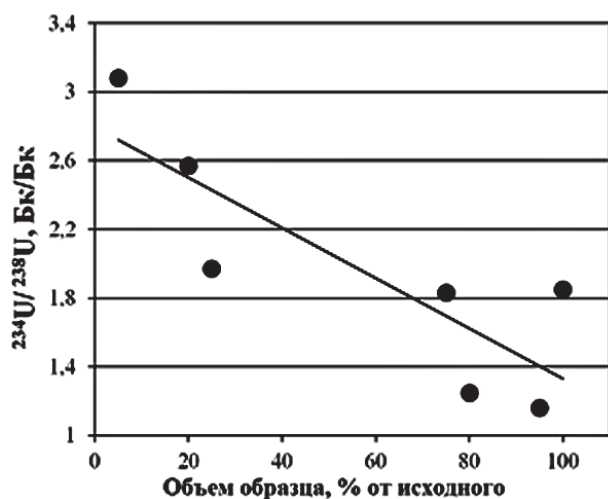


Рис. 1. Изменение отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ во льду и остаточной воде после частичного замораживания

ющего льда, тем ниже изотопное отношение относительно исходного показателя, и наоборот. Отмеченная тенденция к росту изотопного фракционирования ^{234}U и ^{238}U с уменьшением объема остаточной воды и увеличением объема льда позволяет говорить о существовании фракционирования четных изотопов урана.

Наблюдаемый характер перераспределения изотопов урана между остаточной водой и кристаллами льда, на наш взгляд, представляется в следующем. В воде уран находится в двух формах. Первая форма – это растворенный уран, а вторая – уран, находящийся в частице минерала (кластера или разупорядоченной области, по П.И. Чалову [5]), оторванного ядром отдачи от горной породы при переходе в воду. Подтверждением этого служат результаты экспериментальных исследований, проведенных на примере диализа пробы воды из Северной Двины (табл. 2, рис. 2).

На рис. 2 видно, что изотопный состав и концентрация урана в воде внутри диализного мешка и за его пределами существенно различаются. Внутри мешка формируется дефицит ^{234}U по сравнению с исходным образцом, а за пределами мешка, наоборот, его избыток.

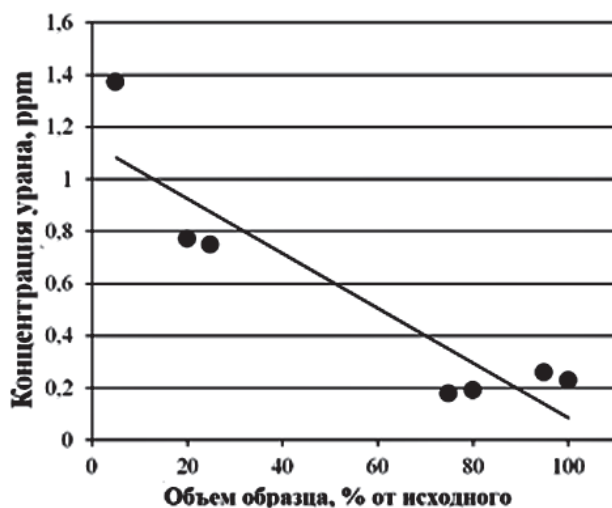


Рис. 2. Изменение отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в водных образцах после диализа

Аналогичная картина характерна и для концентрации суммарного урана. Таким образом, данный эксперимент подтверждает существование в воде, помимо растворенного урана, фаз-носителей избытков изотопов ^{234}U – кластеров, имеющих массу более 8 кДа. При кристаллизации льда данные кластеры вместе с другими минеральными компонентами выталкиваются в воду и тем самым обогащают жидкую фазу ^{234}U . Этот процесс происходит на границе льдообразования и, таким образом, жидкая часть будет постоянно обогащаться атомами ^{234}U , а формирующиеся кристаллы льда, наоборот, иметь дефицит ^{234}U по отношению к исходному состоянию, что мы и наблюдаем.

Выводы. В ходе выполненных экспериментальных работ по исследованию изотопного фракционирования урана в процессе образования кристаллов льда установлено следующее:

1. Значения изотопного отношения урана $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в формирующемся льду и остаточной воде различаются. Непромерзший объем воды становится обогащенным изотопом ^{234}U и суммарным ураном относительно значений исходной пробы. Формирующийся лед, в свою очередь, обедняется радиогенными атомами ^{234}U и суммарным ураном.

2. Степень фракционирования изотопов урана при кристаллизации воды зависит от соотношения объемов формирующегося льда и остаточной воды. Чем больше объем образующегося льда, тем большее изотопное неравновесие наблюдается в остаточной воде.

3. Изотопное фракционирование урана в процессе формирования кристаллов льда возможно при существовании в воде урана двух форм: растворенного и в виде кластеров, оторванных ядром отдачи при альфа-распаде ^{238}U . Уран-изотопные характеристики, регистрируемые в исходных пробах, формируются из этих двух источников. Однако в процессе кристаллизации воды появляется возможность их разделения. При формировании льда происходит выталкивание кластеров в остаточную воду и обеднение льда изотопом ^{234}U .

Список литературы

1. Ферронский В.И., Поляков В.А. Изотопия гидросферы Земли. М., 2009. 632 с.
2. Васильчук Ю.К. Экспериментальное изучение изотопного фракционирования при конжеляционном льдообразовании // Криосфера Земли. 2011. Т. XV, № 3. С. 51–55.
3. Чердынцев В.В., Чалов П.И. Естественное разделение ^{234}U и ^{238}U // Открытия в СССР. М., 1977. С. 28–31.
4. Чердынцев В.В. Уран-234. М., 1969. 299 с.
5. Чалов П.И. Изотопное фракционирование природного урана. Фрунзе, 1975. 236 с.
6. Koide M., Golberg E. $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ Ratio in Sea Water // Prog. Oceanography. 1965. Vol. 3. P. 173.
7. Киселёв Г.П. Четные изотопы урана в геосфере. Екатеринбург. 1999. 220 с.
8. Riotte J., Chabaux F. ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) Activity Ratios in Freshwaters as Tracers of Hydrological Processes: The Strengbach Watershed (Vosges, France) // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1999. Vol. 63, № 9. P. 1263–1275.
9. Roback R.C., Johnson T.M., McLing T.L., Murrell M.T., Luo S., Ku T.-L. Uranium Isotopic Evidence for Groundwater Chemical Evolution and Flow Patterns in the Eastern Snake River Plain Aquifer, Idaho // Geological Society of America Bulletin. 2001. Vol. 113, № 9. P. 1133–1141.
10. Luo S., Ku T.-L., Roback R.C., Murrell M.T., McLing T.L. In-situ Radionuclide Transport and Preferential Groundwater Flows at INEEL (Idaho): Decay-series Disequilibrium Studies // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2000. Vol. 64, № 5. P. 867–881.
11. Maher K., DePaolo J.C., Christensen J.N. U–Sr Isotopic Speedometer: Fluid Flow and Chemical Weathering Rates in Aquifers // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2006. Vol. 70. P. 4417–4435.
12. Osmond J.K., Rydell H.S., Kaufman M.I. Uranium Disequilibrium in Groundwater: An Isotope Dilution Approach in Hydrologic Investigations // Science. 1968. Vol. 162, № 3857. P. 997–999.
13. Grzymko T.J., Marcantonio B.A., McKee C.M., Stewart C.M. Temporal Variability of Uranium Concentrations and $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ Activity Ratios in the Mississippi River and Its Tributaries // Chemical Geology. 2007. Vol. 243. P. 344–356.
14. Maher K., DePaolo J.C., Lin F. Rates of Silicate Dissolution in Deep-Sea Sediment: In Situ Measurement Using U-234/U-238 of Pore Fluids // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2004. Vol. 68, № 22. P. 4629–4648.
15. Andersen M.B., Erel Y., Bourdon B. Experimental Evidence for ^{234}U – ^{238}U Fractionation During Granite Weathering with Implications for $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ in Natural Waters // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2009. Vol. 73. P. 4124–4141.
16. Киселёв Г.П. Прогноз месторождений полезных ископаемых и загрязнения геологической среды уран-изотопными методами: автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. Архангельск, 2005. 50 с.
17. Пат. SU 970986. Способ поиска кимберлитов в районах проявления кимберлитового магматизма / М.П. Ежова, В.А. Поляков. 1981.
18. Малов А.И., Киселёв Г.П. Уран в подземных водах Мезенской синеклизы. Екатеринбург, 2008. 238 с.
19. Методика измерений объемной активности изотопов урана (^{238}U , ^{234}U , ^{235}U) в пробах природных (пресных и минерализованных), технологических и сточных вод альфа-спектрометрическим методом с радиохимической подготовкой. М., 2013. 15 с.
20. Методическое руководство по уран-изотопному моделированию динамики подземных вод в условиях активного водообмена. Бишкек, 1991. 88 с.
21. Трапезников А.В., Молчанова И.В., Караваева Е.Н., Трапезникова В.Н. Миграция радионуклидов в пресноводных и наземных экосистемах. Т. 1. Екатеринбург, 2007. 480 с.

References

1. Ferronskiy V.I., Polyakov V.A. *Izotopiya gidrosfery Zemli* [Isotopy of the Earth's Hydrosphere]. Moscow, 2009. 632 p.
2. Vasil'chuk Y.K. *Ehksperimental'noe izuchenie izotopnogo frakcionirovaniya pri konzheilyacionnom l'doobrazovanii* [Experimental Study of the Isotopic Fractionation During the Congelation Ice Formation]. *Kriosfera Zemli* [Earth Cryosphere], 2011, vol. XV, no. 3, pp. 51–55.

3. Cherdyncey V.V., Chalov P.I. Estestvennoe razdelenie $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ [The Natural Separation of ^{234}U and ^{238}U]. *Otkrytiya v SSSR* [Discoveries in the USSR]. Moscow, 1977, pp. 28–31.
4. Cherdyncey V.V. *Uran-234* [Uranium-234]. Moscow, 1969. 299 p.
5. Chalov P.I. *Izotopnoe frakcionirovanie prirodnogo urana* [Isotopic Fractionation of Natural Uranium]. Frunze, 1975. 236 p.
6. Koide M., Golberg E. $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ration in Sea Water. *Prog. Oceanography*, 1965, vol. 3, p. 173.
7. Kiselev G.P. *Chetnye izotopy urana v geosfere* [Even Uranium Isotopes in the Geosphere]. Yekaterinburg, 1999. 220 p.
8. Riotte J., Chabaux F. ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) Activity Ratios in Freshwaters as Tracers of Hydrological Processes: The Strengbach Watershed (Vosges, France). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, vol. 63(9), pp. 1263–1275.
9. Roback R.C., Johnson T.M., McLing T.L., Murrell M.T., Luo S., Ku T.-L. Uranium Isotopic Evidence for Groundwater Chemical Evolution and Flow Patterns in the Eastern Snake River Plain Aquifer, Idaho. *Geological Society of America Bulletin*, 2001, vol. 113, no. 9, pp. 1133–1141.
10. Luo S., Ku T.-L., Roback R.C., Murrell M.T., McLing T.L. In-situ Radionuclide Transport and Preferential Groundwater Flows at INEEL (Idaho): Decay-Series Disequilibrium Studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, vol. 64, no. 5, pp. 867–881.
11. Maher K., DePaolo J.C., Christensen J.N. U–Sr Isotopic Speedometer: Fluid Flow and Chemical Weathering Rates in Aquifers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, vol. 70, pp. 4417–4435.
12. Osmond J.K., Rydell H.S., Kaufman M.I. Uranium Disequilibrium in Groundwater: an Isotope Dilution Approach in Hydrologic Investigations. *Science*, 1968, vol. 162, no. 3857, pp. 997–999.
13. Grzymko T.J., Marcantonio B.A., McKee C.M., Stewart C.M. Temporal Variability of Uranium Concentrations and $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ Activity Ratios in the Mississippi River and Its Tributaries. *Chemical Geology*, 2007, vol. 243, pp. 344–356.
14. Maher K., DePaolo J.C., Lin F. Rates of Silicate Dissolution in Deep-Sea Sediment: In Situ Measurement Using $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ of Pore Fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, vol. 68, no. 22, pp. 4629–4648.
15. Andersen M.B., Erel Y., Bourdon B. Experimental Evidence for ^{234}U – ^{238}U Fractionation During Granite Weathering with Implications for $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ in Natural Waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, vol. 73, pp. 4124–4141.
16. Kiselev G.P. *Prognoz mestorozhdeniy poleznykh iskopaemykh i zagryazneniya geologicheskoy sredy uran-izotopnymi metodami: avtoref. dis. ... d-ra geol.-mineral. nauk* [The Forecast of Mineral Deposits and Contamination of the Geological Environment by the Uranium-Isotope Methods: Dr. Geol.-Mineral. Sci. Diss. Abs.]. Arkhangelsk, 2005. 50 p.
17. Ezhova M.P., Polyakov V.A. *Sposob poiska kimberlitov v rayonakh proyavleniya kimberlitovogo magmatizma* [The Method of Kimberlites Exploration in the Areas of Kimberlite Magmatism Evidence]. Certificate of Authorship USSR, no. SU 970 986, 1981.
18. Malov A.I., Kiselev G.P. *Uran v podzemnykh vodakh Mezenskoy sineklizy* [Uranium in the Mezen Syncline Groundwaters]. Yekaterinburg, 2008. 238 p.
19. *Metodika izmereniy ob'emnoy aktivnosti izotopov urana (^{238}U , ^{234}U , ^{235}U) v probakh prirodnnykh (presnykh i mineralizovannykh), tekhnologicheskikh i stochnykh vod al'fa-spektricheskimi metodami s radiokhimicheskoy podgotovkoy* [Methods of Measurement of Volumetric Activity of Uranium Isotopes (^{238}U , ^{234}U , ^{235}U) in the Samples of Natural (Fresh and Salt), Process and Waste Waters by Alpha Spectrometry with Radiochemical Preparation]. Moscow, 2013. 15 p.
20. *Metodicheskoe rukovodstvo po uran-izotopnomu modelirovaniyu dinamiki podzemnykh vod v usloviyakh aktivnogo vodoobmena* [A Guidelines for Uranium Isotope Modeling of the Groundwaters Dynamics in Terms of Active Water Exchange]. Bishkek, 1991. 88 p.
21. Trapeznikov A.V., Molchanova I.V., Karavaeva E.N., Trapeznikova V.N. *Migratsiya radionuklidov v presnovodnykh ekosistemakh* [The Radionuclide Migration in the Freshwater Ecosystems]. Yekaterinburg, 2007. 480 p.

doi: 10.17238/issn2227-6572.2016.3.15

*Evgeniy Yu. Yakovlev**, *Georgiy P. Kiselev**, *Sergey V. Druzhinin**, *Sergey B. Zikov**

*Federal Center for Integrated Arctic Research, Russian Academy of Sciences
(Arkhangelsk, Russian Federation)

URANIUM ISOTOPIC FRACTIONATION (^{234}U , ^{238}U) IN THE FORMATION OF ICE CRYSTALS

Since the discovery of the uranium even isotopes fractionation (Cherdyntsev – Chalov effect) some of the researchers have developed a firm conviction that the separations of uranium isotopic pairs ^{234}U and ^{238}U does not occur in mineral systems, and the fractionation is possible only in the transition from the solid phase to the liquid one because of the different isotopic mobility. The observed excess ^{234}U isotope in the total uranium of various minerals and rocks, with the significantly higher age than the period of the secular equilibrium establishment, was explained by the authigenic origin or background whitening of the migrational uranium. Disequilibrium uranium was found later in ore minerals; its origin was difficult to explain by the authigenic nature. However, now the problem of the ^{234}U kinetics and formation of variations of isotopic ratio $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ in natural environments remains unsolved. In this context, we have got the idea of an experiment to monitor the formation of non-equilibrium uranium in the solid phase formation from the solution with a known isotopic composition through the example of water crystallization at freezing, as the most accessible experimental system. The experimental studies of uranium isotopic fractionation in the formation of ice crystals at the partial freezing of trapped fluid are carried out. The forming ice is depleted by isotope ^{234}U , and the residual water is enriched by the radiogenic uranium atoms. A parent nuclide ^{238}U and a daughter product ^{234}U , connected by a single decay chain, in the solid phase formation behave differently, which confirms the existence of uranium in water in two forms: dissolved uranium in the form of individual compounds and uranium, which is in a mineral particle separated by a recoil nucleus ^{234}Th from the rock at entering the water.

Keywords: *uranium isotope, alpha decay, ice crystal, isotopic fractionation, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$.*

Received on March 14, 2016

Поступила 14.03.2016

Corresponding author: Evgeniy Yakovlev, *address:* Naberezhnaya Severnoy Dviny, 109, Arkhangelsk, 163000, Russian Federation; *e-mail:* yakovlev_eu@inbox.ru

For citation: Yakovlev E.Yu., Kiselev G.P., Druzhinin S.V., Zikov S.B. Uranium Isotopic Fractionation (^{234}U , ^{238}U) in the Formation of Ice Crystals. *Vestnik Severnogo (Arkticheskogo) federal'nogo universiteta. Ser.: Estestvennyye nauki*, 2016, no. 3, pp. 15–23. doi: 10.17238/issn2227-6572.2016.3.15