

РАДИОХИМИЯ/RADIOCHEMISTRY

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.160s.27>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА УРАНА В ПРИСУТСТВИИ ТОРИЯ-230

Научная статья

Космычёв А.С.¹, Семенищев В.С.^{2,*}, Никифоров А.Ф.³, Денисов Е.И.⁴

² ORCID : 0000-0002-5269-2294;

^{1, 2, 3, 4} Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (v.s.semenishchev[at]urfu.ru)

Аннотация

Определение изотопного состава урана является важной задачей в геологии, радиоэкологии и технологии ядерного топливного цикла. В статье рассмотрена проблема определения изотопного состава урана в пробах, содержащих повышенные активности тория-230, который создает помехи при альфа-спектрометрическом анализе из-за близости энергий альфа-излучения U-234 и Th-230 (4,77 МэВ и 4,68 МэВ соответственно). Предложены подходы к минимизации влияния тория, включая оптимизацию массы анионита АМП при предварительном концентрировании урана (не более 0,5 мг/мл) и растворение урана с источника неудовлетворительного качества карбонатным раствором с последующим повторным осаждением. Также показано, что при использовании жидкостной сцинтилляционной спектрометрии торий-230 не вносит помех при определении изотопного состава урана.

Ключевые слова: уран, торий-230, альфа-спектрометрия, жидкостная сцинтилляционная спектрометрия.

DETERMINATION OF THE ISOTOPIC COMPOSITION OF URANIUM IN THE PRESENCE OF THORIUM-230

Research article

Kosmychёv A.S.¹, Semenishchev V.S.^{2,*}, Nikiforov A.F.³, Denisov Y.I.⁴

² ORCID : 0000-0002-5269-2294;

^{1, 2, 3, 4} Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russian Federation

* Corresponding author (v.s.semenishchev[at]urfu.ru)

Abstract

Determination of the isotopic composition of uranium is an important task in geology, radioecology, and nuclear fuel cycle technology. The article examines the problem of determining the isotopic composition of uranium in samples containing elevated levels of thorium-230, which interferes with alpha spectrometric analysis due to the proximity of the alpha radiation energies of U-234 and Th-230 (4.77 MeV and 4.68 MeV, respectively). Approaches to minimising the influence of thorium are suggested, including optimising the mass of AMP anionite during preliminary uranium concentration (no more than 0.5 mg/ml) and dissolving uranium from a source of unsatisfactory quality with a carbonate solution followed by re-precipitation. It has also been shown that when using liquid scintillation spectrometry, thorium-230 does not interfere with the determination of the isotopic composition of uranium.

Keywords: uranium, thorium-230, alpha spectrometry, liquid scintillation spectrometry.

Введение

Система природных изотопов урана уникальна тем, что включает два долгоживущих природных изотопа: U-238 (период полураспада \approx 4,5 млрд лет) и U-235 (период полураспада \approx 700 млн лет), а также U-234 — короткоживущий изотоп (период полураспада \approx 245 000 лет), который является дочерним продуктом распада U-238. Эта изотопная система хорошо изучена не только благодаря свойствам U-235 как делящегося материала, но и благодаря её широкому применению для датирования природных материалов. Системы распада U-238 \rightarrow Pb-206 и U-235 \rightarrow Pb-207 представляют собой как долгосрочные, так и краткосрочные геологические хронометры при использовании промежуточных продуктов распада, таких как U-234 [1]. Также вариации изотопного состава урана в горных породах [2], [3] и природных водах [4], [5] используются как маркеры геохимических процессов. Наконец, определение изотопного состава урана является весьма важной задачей в ядерном топливном цикле для анализа свежего и облученного ядерного топлива и радиоактивных отходов [6], [7].

Для определения изотопного состава урана, как правило, используются методы, связанные с альфа-спектрометрией [7], [8] и масс-спектрометрией [9], [10], [11]. Для масс-спектрометрии наибольшую проблему составляет определение низких концентраций U-234 на фоне высоких концентраций U-238, соотношение которых составляет 5 порядков величины. В случае альфа-спектрометрии существует проблема взаимного наложения пиков изотопов U-234 и Th-230, вызванного близостью энергии их альфа-излучений (4,77 МэВ и 4,69 МэВ соответственно). Такое наложение осложняет количественное определение изотопного состава урана в растворах выщелачивания. Решение этой задачи требует разработки эффективной методики, учитывающей избирательность разделения указанных изотопов и минимизацию побочных эффектов. В работе были рассмотрены несколько вариантов способов определения изотопного состава урана в техногенных образцах с повышенным содержанием тория-230, в частности в растворах подземного выщелачивания (ПВ) урана и радиоактивных отходах (РАО) уранодобывающей промышленности.

Экспериментальная часть

Измерения активностей урана и тория-230 проводили на альфа-спектрометре Мультирад-АС (НПП «Доза», Россия) с кремниевым поверхностно-барьерным полупроводниковым детектором 10 см². Паспортные характеристики спектрометра:

- Энергетическое разрешение = 40 кэВ.
- Диапазон энергий для альфа-частиц = 2... 9 МэВ.
- Минимальная определяемая активность = 0,1 Бк.
- Диапазон давления в вакуумной камере = 0,4... 2 мм рт. ст.
- Фоновая скорость счета ≤ 100 импульсов в сутки.

Активность тория-234 в пробах измеряли с помощью низкофонового альфа-бета-радиометра УМФ-2000 (НПП «Доза», Россия) с 500-мм² полупроводниковым детектором.

Также была проведена серия измерений активности на радиометре жидкостном сцинтилляционном спектрометрическом ТРИЕЛЬ (ООО «Экосфера», Россия). В качестве жидкого сцинтиллятора использовали смесь Ultima Gold. Паспортные характеристики радиометра:

- Диапазон энергий для альфа-частиц = 2... 8 МэВ.
- Минимальная определяемая активность = 0,02 Бк.
- Энергетическое разрешение = 10 ... 18%.

Результаты и обсуждение

В процессе реализации работ по мониторингу изотопных отношений U-234/U-238 в продуктивных растворах подземного выщелачивания (ПРПВ) урана [12] было установлено, что в ряд проб попадали заметные активности Th-230, альфа-пик которого ($E = 4,68$ МэВ) накладывался на альфа-пик U-234 ($E = 4,77$ МэВ), создавая помехи при обработке альфа-спектра (см. рис. 1). Наличие тория-230 в ПРПВ объясняется тем, что этот изотоп относится к ряду распада урана-238 и частично выщелачивается вместе с ураном из руды.

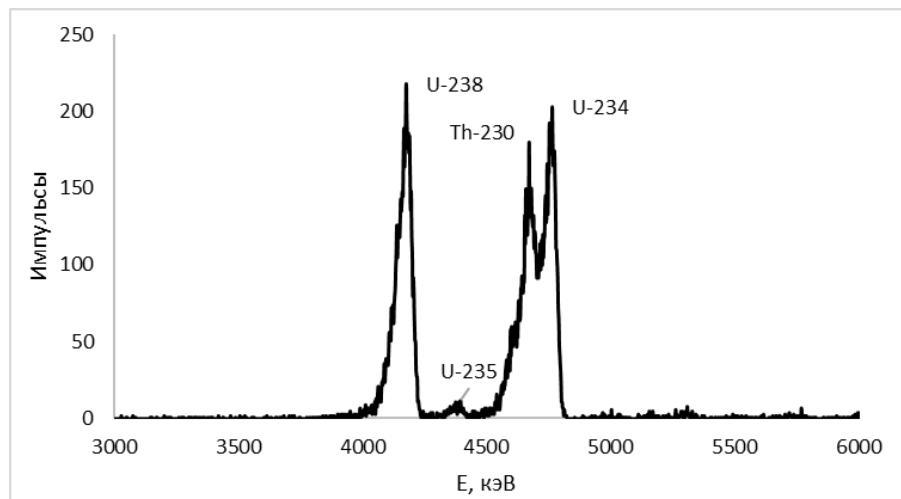


Рисунок 1 - Пример альфа-спектра урана на электролитическом диске с мешающей примесью тория-230
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.160s.27.1>

Для решения проблемы попадания Th-230 в измерительный источник было изучено поведение тория при реализации схемы определения изотопного отношения U-234/U-238 в ПРПВ. Для удобства измерений эксперименты были проведены с использованием гамма-бета-излучающего изотопа Th-234 в качестве радиоактивного трассера. Трассер Th-234 выделяли из старого (возраст не менее полугода) обедненного урана в форме раствора нитрата уранила. Для этого раствор, содержащий 20 г/л по урану и 3,5 М азотной кислоты, пропускали через 3-мл колонку с катионитом КУ-2 для селективной сорбции тория, промывали 3,5 М азотной кислотой для удаления остатков урана, после чего десорбировали 1М раствором щавелевой кислоты. Для разрушения оксалатов раствор десорбции кипятили и упаривали досуха с добавлением концентрированной азотной кислоты и 30% пероксида водорода несколько раз до полного исчезновения белого остатка в стакане послу упаривания.

В качестве первого варианта решения проблемы было изучено поведение тория при электролизе. Для этого осуществляли электролиз так же, как описано ранее с добавлением трассера Th-234, отбирая аликвоты раствора для измерения на альфа-бета-радиометре УМФ-2000. Результаты приведены на рис. 2.

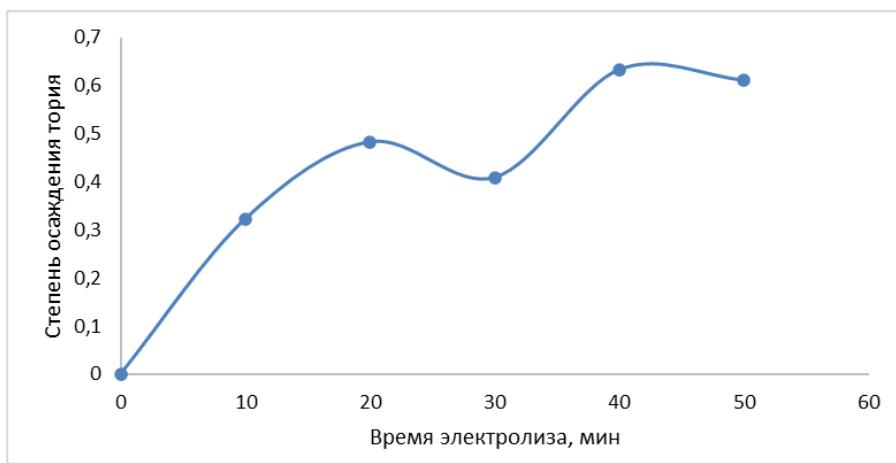


Рисунок 2 - Кинетика электролитического осаждения Th-234

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.160s.27.2>

Результаты показали, что торий, как и уран, осаждается на стальной диск в процессе электролиза, хотя и несколько хуже. Степень осаждения тория в процессе электролиза доходит до 63%, тогда как степень осаждения урана находилась в пределах 80–90%. Наилучшее разделение урана и тория достигается при времени электролиза 30 минут, когда степень осаждения урана уже выходит на плато, а кривая осаждения тория еще далека от максимума. Однако очевидно, что для устранения мешающего влияния тория-230 оптимизации времени электролиза будет недостаточно, и необходимо предусмотреть меры по подавлению его сорбции на АМП.

Вторым рассмотренным вариантом была оптимизация количества сорбента АМП, используемого для предварительного концентрирования и очистки урана. Как было показано ранее [13], при низкой удельной массе сорбента сорбция тория должна быть невысокой. Для подтверждения этого предположения на рис 3 приведены кинетические кривые сорбции Th-234 для различных отношений массы сорбента к объему раствора.

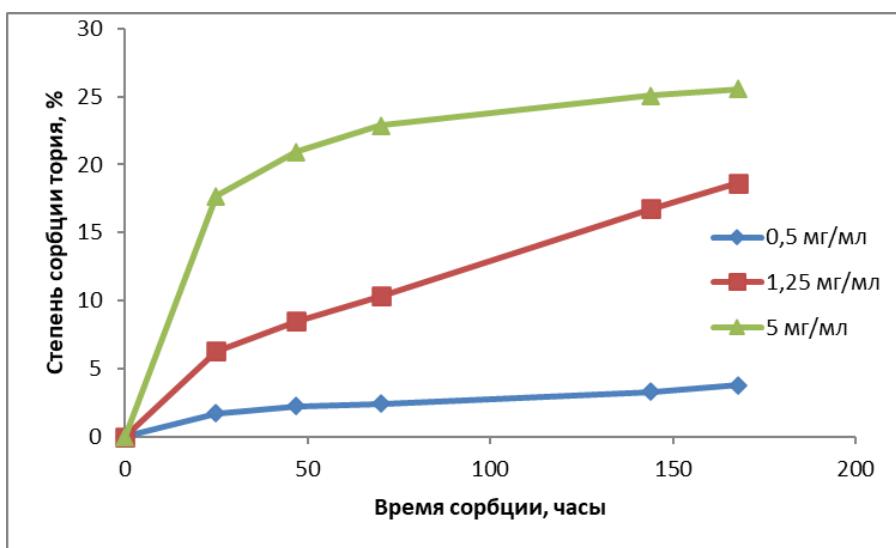


Рисунок 3 - Кинетические кривые сорбции Th-234 на анионите АМП при различных удельных массах АМП

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.160s.27.3>

Результаты показали, что целесообразно понизить удельную массу сорбента АМП до 0,5 мг/мл при времени сорбции до 2 суток. Этих параметров достаточно для извлечения более 50% урана из раствора. При этом степень извлечения тория-230 в счетный образец с учетом неполного осаждения при электролизе не превысит 1–1,5%. Необходимость при этом пожертвовать химическим выходом по методике в целом не является проблемой, т.к. определяемая величина — изотопное отношение U-234/U-238 — не зависит от химического выхода, концентрация урана легко определяется с помощью масс-спектрометрии, а для получения приемлемой активности урана в измерительном источнике с целью уменьшения времени измерения достаточно просто увеличить объем аликовты ПРПВ с пропорциональным увеличением массы АМП.

Помимо этого, очистки от тория-230 можно добиться с помощью растворения урана с диска раствором карбоната аммония с последующим повторным электроосаждением из полученного раствора на стальной диск. Поскольку торий в отличие от урана не образует растворимых карбонатных комплексов, ожидается, что он будет оставаться на старом диске, и при повторном осаждении урана из карбонатного раствора торий не должен попадать в измерительный

источник. Кроме того, такая операция позволяет повторно переосадить уран из источника с неприемлемо низким энергетическим разрешением. Пример альфа-спектров приведен на рис. 4.

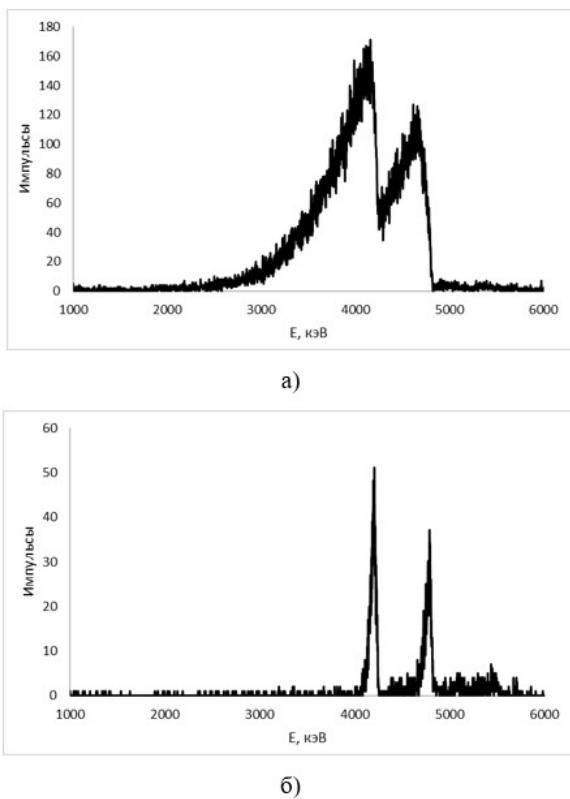


Рисунок 4 - Альфа-спектры урана из пробы урансодержащих радиоактивных отходов:
 а – изначально осажденный образец с высокой толщиной; б – образец после повторного осаждения
 DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.160s.27.4>

В качестве альтернативного варианта была исследована возможность определения изотопного состава урана методом жидкостной сцинтилляционной спектрометрии (ЖСС). При этом в базе программы обработки ЖСС спектров имелись изотопы урана, но отсутствовала калибровка по торию-230. В сцинтилляционный коктейль вносили аликвоту раствора нитрата уранила (обедненный уран), измеряли, после этого вносили определенную аликвоту раствора тория-230 и проводили повторное измерение. Операцию повторяли несколько раз так, что в итоге активность тория-230 в пробе на порядок превышала имеющуюся там активность урана-234. Результаты эксперимента приведены на рис. 5.

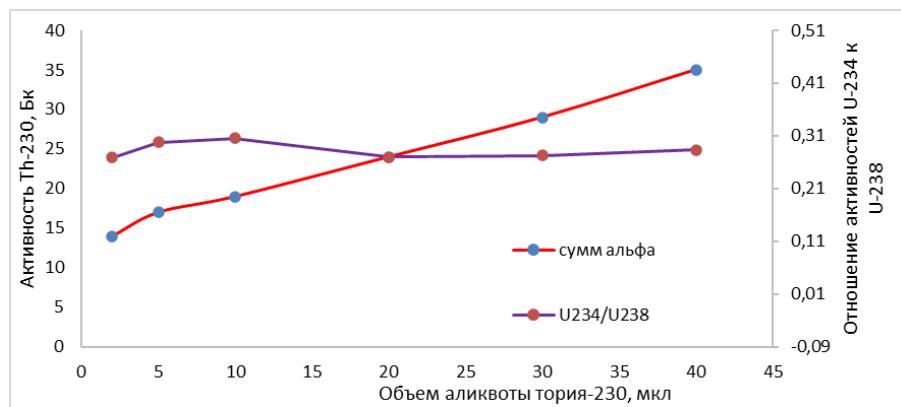


Рисунок 5 - Зависимости измеренной суммарной альфа-активности и изотопного отношения $U-234/U-238$ при различных внесенных аликвотах тория-230 при измерении на ЖСС
 DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.160s.27.5>

Результаты эксперимента показали, что даже при отсутствии калибровки по торию-230, он не создает спектральных помех при определении изотопного отношения $U-234/U-238$ на жидкостном сцинтилляционном спектрометре. Таким образом, при использовании ЖСС не потребуется разделение урана и тория в ходе предварительной пробоподготовки.

Заключение

Таким образом, присутствие тория-230 представляет собой серьезную проблему при определении изотопного соотношения U-234/U-238 методом альфа-спектрометрии по причине спектральных помех. Решение этой проблемы может быть осуществлено с помощью подавления попадания тория-230 в конечный образец в процессе пробоподготовки, в частности, за счет снижения удельной массы анионита АМП, используемого для концентрирования урана из жидкой пробы. Растворение урана с измерительного образца неудовлетворительного качества карбонатным раствором с последующим переосаждением также позволяет решить проблему. Наконец, использование жидкостной сцинтилляционной спектрометрии не сопряжено с помехами от присутствующего в пробе тория-230.

Благодарности

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках базовой части госзадания, проект № FEUZ-2023-0013.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Acknowledgement

The work is supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation as part of the basic part of the state assignment, project No. FEUZ-2023-0013.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы / References

1. Brennecke G.A. Natural variations in uranium isotope ratios of uranium ore concentrates: Understanding the 238U/235U fractionation mechanism. / G.A. Brennecke, L.E. Borg, I.D. Hutcheon // Earth and Planetary Science Letters. — 2010. — 1-4. — P. 228–233.
2. Uvarova Y.A. Variations in the uranium isotopic compositions of uranium ores from different types of uranium deposits. / Y.A. Uvarova, T.K. Kyser, M.L. Geagea // Geochimica et Cosmochimica Acta. — 2014. — 1-17.
3. Chen X. Diagenetic effects on uranium isotope fractionation in carbonate sediments from the Bahamas. / X. Chen, S.J. Romaniello, A.D. Herrmann // Geochimica et Cosmochimica Acta. — 2018. — 237. — P. 294–311.
4. El-Sharkawy A. 234U/238U activity ratios in groundwaters from two aquifers in Saudi Arabia, and correlation with water chemistry. / A. El-Sharkawy // Journal of Radiation Research and Applied Sciences. — 2018. — 4. — P. 368–372.
5. Grabowski P. Uranium isotopes as a tracer of groundwater transport studies. / P. Grabowski, H. Bem // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. — 2012. — 3. — P. 1043–1048.
6. Семенищев В.С. Радионуклидный состав твердых радиоактивных отходов конверсионного производства. / В.С. Семенищев, А.В. Фомин, Е.Н. Куляшова // Радиоактивные отходы. — 2023. — 3. — С. 65–76.
7. Rubio Montero M.P. Isotopic uranium and plutonium analysis by alpha-particle spectrometry. / M.P. Rubio Montero, A. Martin Sanchez, A.M. Carrasco Lourtau // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.. — 2004. — 213. — P. 429–433.
8. Alamelu D. Determination of isotopic composition of uranium samples using alpha spectrometry. / D. Alamelu, S. Jagadish Kumar // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. — 2016. — 2. — P. 541–546.
9. Quemet A. Development and comparison of high accuracy thermal ionization mass spectrometry methods for uranium isotope ratios determination in nuclear fuel. / A. Quemet, A. Ruas, V. Dalier // International Journal of Mass Spectrometry. — 2019. — 438. — P. 166–174.
10. Fahey A.J. Uranium isotopic ratio measurements of U₃O₈ reference materials by atom probe tomography. / A.J. Fahey, D.E. Perea, J. Bartrand // Journal of Environmental Radioactivity. — 2016. — 153. — P. 206–213.
11. Dong K. Progress in AMS measurement of U isotope ratios in nanogram U samples. / K. Dong, M. He, Ch. Wang // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. — 2015. — 361. — P. 471–474.
12. Semenishchev V.S. Isotopic ratios of 234U/238U in in-situ uranium leach liquors and their application to evaluate residual uranium in the orebody. / V.S. Semenishchev, S.M. Titova // Hydrometallurgy. — 2025. — 234. — P. 106463.
13. Semenishchev V.S. Using ion exchange resins for determination of uranium isotopic composition in industrial sulfate acidic solutions via alpha spectrometry. / V.S. Semenishchev, S.M. Titova, G.M. Bunkov // AIP Conference Proceedings. — 2018. — 2015. — P. 020088.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Brennecke G.A. Natural variations in uranium isotope ratios of uranium ore concentrates: Understanding the 238U/235U fractionation mechanism. / G.A. Brennecke, L.E. Borg, I.D. Hutcheon // Earth and Planetary Science Letters. — 2010. — 1-4. — P. 228–233.
2. Uvarova Y.A. Variations in the uranium isotopic compositions of uranium ores from different types of uranium deposits. / Y.A. Uvarova, T.K. Kyser, M.L. Geagea // Geochimica et Cosmochimica Acta. — 2014. — 1-17.
3. Chen X. Diagenetic effects on uranium isotope fractionation in carbonate sediments from the Bahamas. / X. Chen, S.J. Romaniello, A.D. Herrmann // Geochimica et Cosmochimica Acta. — 2018. — 237. — P. 294–311.

4. El-Sharkawy A. $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratios in groundwaters from two aquifers in Saudi Arabia, and correlation with water chemistry. / A. El-Sharkawy // Journal of Radiation Research and Applied Sciences. — 2018. — 4. — P. 368–372.
5. Grabowski P. Uranium isotopes as a tracer of groundwater transport studies. / P. Grabowski, H. Bem // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. — 2012. — 3. — P. 1043–1048.
6. Semenishhev V.S. Radionuklidnyj sostav tverdyx radioaktivnyx otxodov konversionnogo proizvodstva [Radionuclide composition of solid radioactive waste from conversion production]. / V.S. Semenishhev, A.V. Fomin, E.N. Kulyashova // Radioactive waste. — 2023. — 3. — P. 65–76. [in Russian]
7. Rubio Montero M.P. Isotopic uranium and plutonium analysis by alpha-particle spectrometry. / M.P. Rubio Montero, A. Martin Sanchez, A.M. Carrasco Lourtau // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.. — 2004. — 213. — P. 429–433.
8. Alamelu D. Determination of isotopic composition of uranium samples using alpha spectrometry. / D. Alamelu, S. Jagadish Kumar // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. — 2016. — 2. — P. 541–546.
9. Quemet A. Development and comparison of high accuracy thermal ionization mass spectrometry methods for uranium isotope ratios determination in nuclear fuel. / A. Quemet, A. Ruas, V. Dalier // International Journal of Mass Spectrometry. — 2019. — 438. — P. 166–174.
10. Fahey A.J. Uranium isotopic ratio measurements of U_3O_8 reference materials by atom probe tomography. / A.J. Fahey, D.E. Perea, J. Bartrand // Journal of Environmental Radioactivity. — 2016. — 153. — P. 206–213.
11. Dong K. Progress in AMS measurement of U isotope ratios in nanogram U samples. / K. Dong, M. He, Ch. Wang // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. — 2015. — 361. — P. 471–474.
12. Semenishchev V.S. Isotopic ratios of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ in in-situ uranium leach liquors and their application to evaluate residual uranium in the orebody. / V.S. Semenishchev, S.M. Titova // Hydrometallurgy. — 2025. — 234. — P. 106463.
13. Semenishchev V.S. Using ion exchange resins for determination of uranium isotopic composition in industrial sulfate acidic solutions via alpha spectrometry. / V.S. Semenishchev, S.M. Titova, G.M. Bunkov // AIP Conference Proceedings. — 2018. — 2015. — P. 020088.