

3. Радаев Н.Н. Повышение точности прогноза событий, инициирующих чрезвычайные ситуации. — Измерительная техника, 2002, № 5, с. 13—20.
4. Капур К., Ламберсон Л. Надежность и проектирование систем. Пер. с англ. М.: Мир, 1980. 609 с.
5. Современные математические методы анализа и синтеза сложных систем. Под ред. В.В. Блаженкова. — М.: МО СССР, 1984. 397 с.
6. Корбут А.А., Финкельштейн Ю.Ю. Дискретное программирование. М.: Наука, 1969. 368 с.
7. Рыжиков Ю.И. Решение научно-технических задач на персональном компьютере. СПб.: Корона принт, 2000. 272 с.

Поступила в Редакцию 11.02.02

УДК 546.791.02.234:543.51

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ^{234}U В УРАНЕ РАЗНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

*Соловьев Г.С., Сапрыгин А.В., Израилевич И.С., Макаров А.А.
(Уральский электрохимический комбинат)*

В настоящее время в подкомитете ASTM C 26.02 «Ядерное топливо и делящиеся материалы» ведутся дискуссии о том, какое предельное значение содержания изотопа ^{234}U следует установить в спецификации C787 на коммерческий гексафторид природного урана, предназначенный для обогащения. Ранее в спецификациях C787-90 и C787-96 [1] был установлен предел 58 мкг $^{234}\text{U}/1 \text{ г U}$ (58 млн $^{-1}$). В связи с появлением на международном рынке природного урана узбекских месторождений, в котором содержание ^{234}U достигает 62 млн $^{-1}$, фирмы Cogema (Франция) и Nucem (Германия) внесли предложение об изменении предела в сторону увеличения. Представители разделительного производства выступили, наоборот, с предложением о понижении предела до 56 млн $^{-1}$. Их аргументом было то, что даже при 58 млн $^{-1}$ невозможно удовлетворить требования, установленные спецификацией ASTM C996-96 [2], при содержании ^{235}U в обогащенном уране 3,5% и более и 0,3% и более в хвостах. Вариабельность содержания ^{234}U в уране разных месторождений является, скорее, правилом, чем исключением, и причины этого заключаются в следующем.

Как известно, ^{234}U является дочерним продуктом α -распада ^{238}U , и в месторождениях достаточно большого возраста (более 2,5 млн лет) они должны находиться в состоянии радиоактивного равновесия. Тогда можно записать

$$\frac{N_4}{N_8} = \frac{T_4}{T_8}, \quad (1)$$

где N_4/N_8 — отношение ^{234}U к ^{238}U в природном уране; $T_4 = 2,445 \cdot 10^5$ лет — период полураспада ^{234}U [3]; $T_8 = 4,468 \cdot 10^9$ лет — период полураспада ^{238}U [3].

По уравнению (1) легко рассчитать равновесное содержание ^{234}U . Если подставить в уравнение (1) значения периодов полураспада, то $N_4/N_8 = 0,005472\%$, массовое содержание ^{234}U —

$$C_4 = \frac{N_4 A_{234}}{N_8 A_{238} + N_5 A_{235} + N_4 A_{234}}$$

или

$$C_4 = \frac{N_4/N_8 \cdot A_{234}/A_{238}}{1 + N_5/N_8 \cdot A_{235}/A_{238} + N_4/N_8 \cdot A_{234}/A_{238}},$$

где A_x — атомная масса x -го изотопа урана.

Пользуясь известным отношением ^{235}U и ^{238}U , равным 0,00725, получим $C_4 = 0,00534\%$ по массе, или 53,4 млн $^{-1}$.

Однако в зависимости от природы рудного тела и в ходе его эволюции содержание ^{234}U может измениться.

Исследования показали [4], что в результате выделения энергии отдачи при вылете α -частицы из материнского ядра ядро дочернего изотопа смещается из узла кристаллической решетки и может происходить локальный расплав, приводящий к росту микронарушений. Затем происходит автоокисление микронарушений. Этот механизм окисления качественно объясняет увеличение содержания урана (VI) в микронарушениях по сравнению со всем минералом и ^{234}U в уране (VI) по сравнению с ураном (IV) как в микронарушениях, так и во всем минерале. В результате этих процессов уран (VI), накапливающийся в микродефектах, обогащается ^{234}U .

Природные воды, омывающие урансодержащие минералы, выщелачивают уран (VI) как более растворимый. Поэтому в речной и морской воде содержание ^{234}U возрастает. В морской воде оно составляет $61,4 \text{ млн}^{-1}$ [5]. В месторождениях урана, образованных осаждением растворенных в воде соединений урана, содержание ^{234}U увеличено по сравнению с равновесным.

В настоящей работе приведены результаты прецизионных измерений содержания ^{234}U в уране разных месторождений.

Образцы урановых руд были получены из минералогического музея ВНИИХТ (табл. 1). Содержание урана в них колебалось от 0,03 до 32%. Кроме того, содержание ^{234}U было определено в некоторых образцах оксидов и тетрафторида (табл. 2). Содержание ^{234}U в пробе определяли масс-спектрометрическим методом с поверхностной ионизацией. Для этого использовали твердофазный масс-спектрометр фирмы Finnigan MAT-MAT-262 (Германия).

Т а б л и ц а 1. Характеристики образцов урановых руд

Месторождение	Характеристика руд	Минерал
Россия		
Далматовское		
образец 1	Пески	Настуран, коффинит
2	>>	>>
Шегловское	Конгломераты	Оксиды и силикаты урана
Алдан	Брекчия метасоматитов	Браннерит
Аргунское	Окварцованные доломиты	Настуран, коффинит
Октябрьское	Трахидациит	Настуран, браннерит
Мартовское	Конгломераты	Настуран, коффинит
Тулукуевское	Брекчия фельзитов	Настуран
«Антсй»	Брекчия гранитов	>>
Казахстан		
Меловое:		
образец 1	Костный детритус в глинах	Сорбированная форма
2	Костный детритус в глинах с ярозитом	>>
3	Глина с углистым веществом и костями рыб	Настуран, коффинит и сорбированные формы
Заречное	Пески	Настуран, коффинит
«Восток»	Нет данных	Алевролит с настураном
Узбекистан		
Уч-Кудук	Окварцованные глины	Фосфаты урана
Чехия		
Яхимов	Кварц—доломит—флюорит	Настуран
Пришбран	Карбонатная жила	>>
Германия		
Шнееберг	Кварц—карбонатная жила	Настуран
Роннебург	Ожелезненные брекчии сланцев	Настуран, коффинит

Т а б л и ц а 2. Характеристика образцов оксидов и тетрафторида

Месторождение (происхождение образца)	Характеристика образца
Приаргунское горно-химическое объединение, Краснокаменск (Россия)	U_3O_8
Китай (неизвестное месторождение)	U_3O_8
Восточный горно-обогатительный комбинат, Желтые воды (Украина)	U_3O_8
	UF_4

Возможности методики и аппаратуры можно проиллюстрировать результатами анализа стандартного образца изотопного состава урана. Аттестованное содержание ^{234}U равно $54,08 \pm 0,05$ млн $^{-1}$. Среднее значение из 10 параллельных анализов составляет $54,24 \pm 0,06$ млн $^{-1}$ и отличается от сертифицированного на $0,16$ млн $^{-1}$, т.е. на $\sim 0,3\%$, в то время как случайная погрешность равна $\sim 0,1\%$. Таким образом, систематическая погрешность значима. Методом калибровки эту погрешность можно исключить. При измерении реальных проб, как правило, выполняли 5—6 параллельных анализов, и их суммарная погрешность не превышала $\pm 0,5\%$.

Выщелачивание урана из проб руды. Для разработки методики подготовки проб были выполнены следующие предварительные исследования. От каждого образца руды отобрали по две навески из расчета, чтобы в них содержалось 5—10 мг урана. К первой навеске добавили 5—10 мл концентрированной азотной, к второй — 5—20 мл концентрированной серной кислоты. Через 30 мин полученные взвеси отфильтровали, растворы упарили до влажной соли и добавили по 1 мл 5%-ного раствора азотной кислоты. Существенной разницы между результатами измерения содержания ^{234}U одной пробы при азотно- или серно-кислом вскрытии не установлено (образцы руд были получены уже в размолотом виде). В дальнейшем для проб с малым содержанием урана применяли только азотно-кислотное выщелачивание.

Обогащение проб по урану и нанесение на испаритель ионного источника. Для проб с низким исходным содержанием уран концентрировали экстракционно-хроматографическим методом с помощью небольшой колонки (10 см ^{3}), заполненной фторопластом 4Д с нанесенным слоем трибутилфосфата. Уран элюировали бидистиллированной водой, упаривали и растворяли в растворе 5%-ной азотной кислоты из расчета концентрации 0,5% по урану в полученном растворе. Дальнейший анализ проводили по следующей методике. На испаритель наносили суспензию, состоящую из 5—10 мг мелкодисперсного спектрально чистого графита в растворе 5%-ной азотной кислоты. Суспензию подсушивали, не допуская перегрева графита. Затем добавляли 1 мкл раствора пробы и просушивали без перегрева. Графит, по-видимому, в виде CO или CO_2 транспортируется к ионизатору и образует на его поверхности покрытие, которое уменьшает температуру эмиссии на 80 °С. Графит более полно восстанавливает уранил-нитрат до UO_2 , что облегчает проведение анализа. Графитовая «губка» замедляет возгонку и препятствует «потере» микропробы при перегреве. Эту методику ранее применяли в одноканальном источнике ионов [6]. Сведений об использовании графита в двухканальном источнике ионов масс-спектрометров с поверхностной ионизацией нет.

Обсуждение результатов. Как следует из данных, приведенных в табл. 3, 4, содержание ^{234}U в уране разных месторождений колеблется в широких пределах ($\sim 28\%$) — от самого низкого 48,4 млн $^{-1}$ для одного из образцов Далматовского месторождения до 62,1 млн $^{-1}$ для образца месторождения Уч-Кудук.

Т а б л и ц а 3. Содержание ^{234}U в образцах урановых руд

Месторождение, рудный район	Содержание ^{234}U , млн $^{-1}$	Погрешность, млн $^{-1}$
Россия		
Далматовское, Зауральский:		
образец 1	52,0	0,2
2	48,4	0,5
Шегловское, Витимский	54,8	0,1
Алдан, Эльконский	53,4	0,2
Аргунское, Стрельцовский	53,4	0,3
Октябрьское	53,2	0,3
Мартовское	54,6	0,4
Тулукувское	53,2	0,3
«Антей»	53,8	0,2
Казахстан		
Меловое, Мангышлакский:		
образец 1	53,4	0,2
2	53,4	0,2
3	53,7	0,5
Заречное, Сыр-Дарьинский	52,0	0,2
«Восток», Североказахстанский	50,1	0,2
Узбекистан		
Уч-Кудук, Кызылкумский	62,1	0,3
Чехия		
Яхимов	53,5	0,4
Пришибрам	53,6	0,2
Германия		
Шнееберг	53,6	0,2
Роннебург	54,6	0,1

Т а б л и ц а 4. Содержание ^{234}U в образцах оксидов и тетрафторида

Происхождение образца, химическая форма	Содержание ^{234}U , млн $^{-1}$	Погрешность, млн $^{-1}$
Приаргунское горно-химическое объединение, U_3O_8	53,6	0,2
Китай, U_3O_8	53,1	0,2
Восточный горно-обогатительный комбинат:		
U_3O_8	52,8	0,3
UF_4	53,0	0,3

Можно было бы ожидать, что содержание ^{234}U , менее равновесного, характерно для месторождений, возраст которых меньше 1 млн лет и в которых еще не достигнуто векового равновесия между ^{234}U и ^{238}U , а также для месторождений с возрастом более 2,5 млн лет, подвергшихся выщелачиванию грунтовыми водами. И наоборот, повышенное содержание ^{234}U должно быть характерно для месторождений, образованных осаждением водорастворимых соединений урана, выщелоченных грунтовыми водами из коренных месторождений. К сожалению, в нашем распоряжении не было подробных данных о геологических характеристиках месторождений, из которых были взяты образцы. В то же время известно [7], что связь между вариациями содержания ^{234}U и геологическим строением пород сложная и существенным является не только генезис и возраст, но и, в частности, водопроницаемость пород.

Тем не менее можно отметить, что большинство исследованных месторождений имеет возраст более 100 млн лет. Исключением является Щегловское месторождение, основное оруднение которого имеет возраст от 30 до 120 тыс. лет, а также месторождение Уч-Кудук, основное оруднение которого имеет возраст от нескольких сот тысяч до 1,5 млн лет. Как видно из табл. 3, именно для этих месторождений отмечается содержание ^{234}U , большее равновесного: для первого — на 3%, для второго — на 16%. Небольшое превышение наблюдается для Мартовского месторождения (~ 2%), хотя его возраст составляет 130—140 млн лет. Для месторождений «Восток» (возраст 340—360 млн лет), Далматовское (30—130 млн лет) отмечается пониженное по сравнению с равновесным содержание ^{234}U на 7—10%. По-видимому, это коренные месторождения с частично выщелоченным ^{234}U .

Таким образом, по разработанной методике определено содержание ^{234}U в образцах руд и концентратах 20 месторождений, находящихся на территории России, Казахстана, Украины, Узбекистана, Германии, Чехии. Отмечено увеличение содержания ^{234}U по отношению к равновесному $53,4 \text{ млн}^{-1}$ в месторождениях возрастом около 1 млн лет на 3—16% и понижение содержания по отношению к равновесному в месторождениях возрастом более 100 млн лет на 7—10%. Содержание ^{234}U в месторождениях России составляет $48,4$ — $54,8 \text{ млн}^{-1}$. Наибольшее содержание ^{234}U отмечено в образце руды месторождения Уч-Кудук (Узбекистан) возрастом от нескольких сот тысяч до 1,5 млн лет — $62,1 \text{ млн}^{-1}$.

Авторы выражают благодарность А.Л. Никольскому, Н.И. Волкову и А.С. Салтыкову за подбор, первичную подготовку и описание образцов руд.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. C787-96 standard specification for uranium hexafluoride for enrichment. — In: Annual Book of ASTM Standards, 1997, v. 12.01, p. 202—204.
2. C996-96 standard specification for uranium hexafluoride enriched to less than 5% ^{235}U . — Ibid., p. 352—354.
3. Рекомендации МКРЗ № 38. Схемы распада радионуклидов. Энергия и интенсивность излучения. М.: Энергоатомиздат, 1987.
4. Чалов П.И. Изотопное фракционирование природного урана. Фрунзе: ИЛИМ, 1975.
5. Ketterer M., Khoury C. High-precision determination of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratios in natural waters and carbonates by ICPMS. — In: Applications of ICPMS to radionuclide determinations, v. 2, ASTM STP 1344, 1998, p. 120—136.
6. Smith D., Carter J. A simple method to enhance thermal emission of metal ions. — Intern. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1981, v. 40, p. 211—215.
7. Rosholt J., Harshman E., Shields W., Garner E. Isotopic fractionation of uranium related to roll features in sandstone, Shirley Basin, Wyoming. — Economic Geology, 1964, v. 59, p. 570—585.

Поступила в Редакцию 14.12.01

УДК 621.039.532.2

ФОРМОИЗМЕНЕНИЕ КЛАДОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ УРАН-ГРАФИТОВЫХ РЕАКТОРОВ И ИХ БЕЗОПАСНОСТЬ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Березюк А.И., Тимонин А.И. (ФГУП ПО «Маяк»)

В период с 1948 по 1990 г. на ПО «Маяк» эксплуатировались четыре промышленных уран-графитовых реактора, нарабатывавших оружейный плутоний и имевших обозначение А, АВ-1, АВ-2, АВ-3.

Первый опытно-промышленный реактор А, положивший начало развитию атомной промышленности, был выведен на проектную мощность 19 июня 1948 г. Общее научное руководство и контроль над разработкой конструкции осуществлял И.В. Кур-