

Инструментальный гамма- спектрометрический метод одновременного определения ^{238}U и ^{226}Ra в пробах урановых руд

Резкая активизация геологоразведочных работ на уран в последние годы связана как с принятием программы ускоренного развития атомной энергетики, так и с существенным дефицитом запасов урана в России.

При этом наиболее экономически привлекательными с точки зрения эксплуатации в настоящее время являются месторождения гидрогенного типа, с легкорастворимыми рудами, добываемыми способом подземного выщелачивания (ПВ). Метод ПВ, в частности, широко применяется в Казахстане, одной из ведущих по производству урана стран в мире.

Преимущества этого способа: отсутствие карьеров и шахт, возможность рентабельной добычи бедных урановых руд, минимизация экологических последствий.

Вместе с тем руды гидрогенных месторождений, как правило, характеризуются нарушенным радиоактивным равновесием между ^{238}U и ^{226}Ra , что создает проблемы при использовании данных гамма- каротажа для оценки прогнозных ресурсов площадей и подсчете запасов рудопроявлений и месторождений урана. Как известно, при гамма- каротаже фактически регистрируется активность не ^{238}U , а ^{226}Ra и его дочерних продуктов распада (^{214}Pb , ^{214}Bi). В условиях неопределенности соотношений между ^{226}Ra и ^{238}U в рудах возникает необходимость отбора керн продуктивных горизонтов и больших объемов дополнительных лабораторных исследований руд с целью корректировки данных гамма - каротажа скважин и достоверной оценки масштабов выявленного оруденения.

В настоящее время в подавляющем большинстве случаев для определения содержания урана используется рентгеноспектральный метод анализа (РСА), а для определения радиаклассический гамма- спектрометрический метод, с герметизацией пробы и длительной (2-3 недели) выдержкой для накопления дочерних продуктов распада ^{226}Ra .

Недостатки такого подхода очевидны - необходимость подготовки и анализа отдельных представительных навесок одной пробы, продолжительное время получения результата.

С другой стороны, возможности современных полупроводниковых детекторов на основе особо чистого германия (ОЧГ) уже сейчас вполне позволяют внедрить в производственные лаборатории гамма- спектрометрический метод одновременного определения ^{238}U и ^{226}Ra из одной навески рудной пробы, без какой либо радиохимической подготовки, герметизации и выдержки счетного образца (пробы).

Авторы, непосредственно участвуя в геологоразведочных работ на уран, в течении 2-х лет параллельно вели методические исследования по созданию и аттестации такой методики, используя реальные пробы урановых руд месторождений России и Казахстана с разными значениями коэффициента радиоактивного равновесия (равного отношению удельных активностей ^{226}Ra и ^{238}U : $KPP = \text{UA}^{226}\text{Ra}/\text{UA}^{238}\text{U}$) - от 0,2 до 30, а также в разных диапазонах содержания урана - от $n \times 10^{-3}$ % (забаланс) до n % (богатые руды).

В качестве средства измерений использовали имеющийся в лаборатории стандартный гамма- спектрометр «Ortec-65195-P/DSPec Plus» с коаксиальным детектором (ОЧГ) и программным обеспечением «GammaVision» (США).

Метрологическое обеспечение и контроль качества измерений осуществлялся методом сравнения результатов с данными других аттестованных методов: РСА (рентгенофлуоресцентный волновой последовательный спектрометр «MagiX PRO», Philips, Голландия), альфа-спектрометрического метода с радиохимической подготовкой (альфа- спектрометр «OrtecOcte/Ocpl-U0600-PPS230», США), гамма- спектрометрического метода определения радия по ДПР (гамма- спектрометр «GR-3519», Canberra, США). Контроль правильности результатов выполняли с использованием государственных и отраслевых стандартов состава урановых руд.

В итоге нами была разработана и аттестована «Методика выполнения измерений удельной активности урана-238 (^{238}U) и радия-226 (^{226}Ra) в пробах урановых руд гамма-спектрометрическим методом с использованием гамма- спектрометра «Ortec 65195-P/DSPec

Plus» (Свидетельство об аттестации МВИ № 40090.9И667 от 24.08.2009 г.).

Методика позволяет существенно сократить время выполнения анализа и предусматривает возможность одновременного определения ^{238}U и ^{226}Ra из одной навески (10 г) подготовленной пробы. Геометрия измерений – чашка Петри диаметром 40 мм, герметизации и длительной выдержки счетного образца не требуется.

Диапазон измеряемых значений удельной активности ^{238}U и ^{226}Ra составляет от 10^3 до 10^5 Бк/кг, при этом в наиболее востребованном интервале от $2,5 \times 10^3$ до $1,2 \times 10^5$ Бк/кг (или от 0,02 % до 1 % U) методика с вероятностью $P = 0,95$ обеспечивает получение результата с суммарной относительной неопределенностью не более 30 % (при значениях КРР от 0,2 до 5).

Найденный нами алгоритм получения результатов заключается в следующем: удельная активность ^{238}U в рудной пробе определяется по линиям его дочернего продукта распада ^{234}Th (92,4 + 92,8 кэВ) в соответствии с выражением

$$A_{U-238}^i = \frac{A_{U-238}^{KP} \cdot J_{U-238}^i}{J_{U-238}^{KP} \cdot m} \quad (1)$$

Удельная активность ^{226}Ra определяется по его собственной аналитической линии 186,0 кэВ, за вычетом вклада ^{235}U (185,7 кэВ) по формуле

$$A_{Ra-226}^i = \left(\frac{J_{Ra-226}^i \cdot A_{Ra-226}^{KP}}{J_{Ra-226}^{KP}} + \frac{\eta_{U-238} \cdot \gamma \cdot A_{U-238}^{KP}}{\eta_{Ra-226}} \cdot \left(\frac{J_{Ra-226}^i}{J_{Ra-226}^{KP}} - \frac{J_{U-238}^i}{J_{U-238}^{KP}} \right) \right) / m \quad (2)$$

где: A_{Ra-226}^{KP} , A_{U-238}^{KP} - аттестованные значения активности радионуклидов в контрольной порошковой пробе урановой руды («КП-УР»); m – масса пробы, кг; J_{Ra-226}^i - скорость счета от пробы в аналитическом пике ^{226}Ra (рассчитывается программой автоматически); J_{U-238}^i – скорость счета от пробы в аналитических пиках ^{234}Th (92,4 + 92,8 кэВ); γ - соотношение активностей изотопов природного урана $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, составляющее $0,0468 \pm 0,0002$; $\eta_{Ra-226} = 0,0328$ - выход гамма-квантов ^{226}Ra с энергией 186 кэВ; $\eta_{U-238} = 0,0272 + 0,0269 = 0,0541$ - выход гамма-квантов ^{234}Th с энергиями 92,4 и 92,8 кэВ; J_{Ra-226}^{KP} , J_{U-238}^{KP} - скорости счета от контрольной пробы КП-УР в области аналитических пиков ^{226}Ra и ^{238}U (рассчитывается программой автоматически).

Для метрологического обеспечения методики нами совместно с коллегами из АО «Волковгеология» (г. Алматы) были разработаны и аттестованы специальные контрольные пробы серии «КП-УР» с аттестованными значениями активности ^{238}U и ^{226}Ra и различной степенью неравновесия между ^{238}U и ^{226}Ra (таблица 1).

Таблица 1

Характеристика контрольных проб урановых руд серии «КП-УР»

Номер контрольной пробы	Аттестованные значения удельной активности радионуклидов, Бк/г		Значение КРР $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$	Свидетельство о поверке
	^{238}U	^{226}Ra		
КП-УР № 108	$1,55 \pm 0,12$	$5,70 \pm 0,60$	3,7	42080.9И573
КП-УР № 184	$7,30 \pm 0,50$	$7,05 \pm 0,75$	1,0	42080.9И572
КП-УР № 256	$29,0 \pm 1,5$	$11,4 \pm 1,1$	0,4	42080.9И571

При выполнении гамма- спектрометрических измерений рудных проб естественные радионуклиды с энергиями квантов, близкими к энергиям ^{234}Th и ^{226}Ra , могут вносить вклад в аналитические пики определяемых изотопов (таблица 2).

Таблица 2

Мешающие радионуклиды при измерении активности ^{238}U и ^{226}Ra

Радионуклид	Энергия кванта, кэВ	Выход на распад, %
^{231}Th	92,3	0,43
^{214}Bi	92,4	0,062
^{235}U	185,7	54
^{230}Th	185,8	0,009
^{234}Pa	186,0	1,9

Ограничение возможностей методики интервалом значений КРР от 0,2 до 5 обусловлено вкладом в аналитические пики ^{234}Th и ^{226}Ra мешающих радионуклидов, который становится статистически значимым за пределами указанного интервала КРР. Их влияние на конечный результат измерения учитывается в формуле статистической погрешности измерения.

На рисунке 1 показан типичный спектр гамма- излучения ^{234}Th ($=^{238}\text{U}$), ^{235}U и ^{226}Ra , измеренный в государственном стандартном образце равновесной урановой руды силикатного состава с содержанием ^{238}U 0,768 % (95,3 Бк/г) «ГСО УР-768С».

Основным критерием выбора минимально возможной экспозиции при измерении счетных образцов является скорость счета в аналитических пиках ^{234}Th (92,4 + 92,8 кэВ) и ^{226}Ra (186 кэВ), обеспечивающая статистическую погрешность измерения не хуже 25 %.

Приведенные в таблицах 3 и 4 примеры из массива аттестационных экспериментов свидетельствуют, что в диапазоне $10^3 - 10^5$ Бк/кг (эквивалентно содержанию ^{238}U от 0,08 до 0,80 %) полученные по новой методике результаты имеют относительное расхождение с аттестованными значениями или данными независимых аттестованных методов не более 11 % (для ^{226}Ra) и 17 % (для ^{238}U), при отсутствии значимой систематической составляющей.

Таблица 3

Результаты измерения удельной активности ^{226}Ra в пробах урановых руд по разработанной МВИ

Аттестуемый интервал УА, Бк/кг	Лабораторный номер пробы	X_i – измеренная удельная активность по разработанной МВИ, Бк/кг	X_0 – аттестованная или измеренная независимым контрольным методом удельная активность, Бк/кг	Относительное расхождение результатов: $\frac{X_i - X_0}{X_0} \cdot 100$
1000-2999	116	1458	1452	0,5
	132	2494	2289	8,9
3000-4999	141	3987	4202	-5,1
	162	3508	3351	4,7
5000-9999	108	5552	5608	-1,0
	184	6106	6401	-4,6
10000-49999	261	12873	11816	8,9
	УР-114С	12647	14140	-10,6
50000-100000	УР-768С	99290	95300	4,2

**Результаты измерения удельной активности ^{238}U
в пробах урановых руд по разработанной МВИ**

Аттестуемый интервал УА, Бк/кг	Лабораторный номер пробы	X_i – измеренная удельная активность по разработанной МВИ, Бк/кг	X_0 – аттестованная или измеренная независимым контрольным методом удельная активность, Бк/кг	Относительное расхождение результатов: $\frac{(X_i - X_0)}{X_0} \cdot 100$
1000-2999	116	1916	1860	3,0
	132	1378	1600	-13,9
3000-4999	152	4092	4218	-3,0
	156	4159	4467	-6,9
5000-9999	184	7955	7818	1,8
	197	10833	9926	9,1
10000-49999	264	38020	37186	2,2
	УР-114С	16524	14140	16,9
50000-100000	УР-768С	95570	95300	0,3

Возможность измерения ^{226}Ra и ^{238}U с заявленной суммарной неопределенностью $\leq 30\%$ в пробах с УА < 1000 Бк/кг и значениями КРР > 5 или КРР $< 0,2$ пока проблематична, так как определяется характеристиками конкретного спектрометра и уровнем влияния мешающих радионуклидов.

В таких случаях могут быть использованы альфа-спектрометрический метод с радиохимической пробоподготовкой ($^{238,234,235}\text{U}$) и гамма-спектрометрический метод определения ^{226}Ra по его дочерним продуктам распада.

Для реализации методики необходим спектрометр с коаксиальным полупроводниковым детектором из особо чистого германия с параметрами не хуже:

- энергетическое разрешение (FWHM) по линии 1,33 МэВ (^{60}Co): ≤ 2 кэВ;
- энергетическое разрешение (FWHM) по линии 127 кэВ, (^{57}Co): ≤ 1 кэВ;
- относительная эффективность регистрации (по NaI(Tl) для 1,33 МэВ (^{60}Co): $\geq 60\%$;

Заключение

Разработанная в ФГУП «ВИМС» методика может быть использована лабораторном обеспечении поисково-разведочных работах на уран, оценке и подсчете запасов, особенно на объектах с неравновесными рудами. Методика существенно ускоряет аналитический цикл, снижает трудоемкость выполнения измерений и повышает достоверность получаемых данных, так как и ^{238}U и ^{226}Ra определяются в одной навеске. Использование методики также возможно и на различных стадиях технологической переработки урановых руд.

Выполнение измерений изотопов ^{238}U и ^{226}Ra по новой методике обеспечивает получение окончательного результата через 1-2 дня после поступления пробы в лабораторию, в то время как измерения удельной активности ^{226}Ra по дочерним продуктам распада (^{214}Pb , ^{214}Bi) позволяют получить необходимую информацию не ранее, чем через 2 – 3 недели после герметизации образца. Преимуществами методики являются также сравнительно небольшая навеска пробы (10г); выполнение измерений на одном приборе; отсутствие сложной пробоподготовки.

Авторы признательны И.А. Шишкову, доктору экономики, начальнику Центральной опытно-методической Экспедиции АО «Волковгеология», за активную поддержку исследований и обеспечение внешнего лабораторного контроля.

Авторы благодарны руководителю НИО-4 ФГУП «ВНИИФТРИ», доктору технических наук В.П. Ярыне за конструктивную критику, полезные советы и помощь в создании методики выполнения измерений.