



رفتار ایزوتوپ‌های اورانیوم در آنالوگ طبیعی تیتانیوم-تانتالوم-نیوبیم به‌عنوان ماتریکس اکتینیدها

در دمای 400 °C

INC29-1200

محمدحسین پور خانمیری^{۱,۲*}، محمد صمد فام^۱، محمد اتوکش^۱

۱. دانشکده مهندسی انرژی، دانشگاه صنعتی شریف، ۱۱۱۵۵-۱۱۳۶۵، تهران-ایران

۲. دانشکده رادیوشیمی، دانشگاه ایالتی سن پترزبورگ، ۱۹۹۰۳۴، سن پترزبورگ- روسیه

چکیده:

با بررسی رفتار ایزوتوپ‌های U^{238} و U^{234} در کانی‌های متامیکت اطلاعات سودمندی برای پیش‌بینی وضعیت اشکال جامد HLW (پسماندهای رادیواکتیو سطح بالا) و رفتار اکتینیدهای حاصل در مراحل انتهایی چرخه سوخت هسته‌ای در شرایط دفع زمین‌شناسی به دست می‌آید. در این کار پژوهشی رفتار ایزوتوپ‌های اورانیوم در کانسنگ رادیواکتیو تیتانیوم-تانتالوم-نیوبیم با کد آزمایشگاهی wk-8 به‌عنوان آنالوگ طبیعی اکتینیدها در دمای اتاق و 400 °C مورد مطالعه قرار گرفت. آنالیزهای رادیوشیمی و آلفا اسپکتروسکوپی نشان داد که تعادل سکولار در نمونه نقض شده و ۹۳ درصد ایزوتوپ‌های اورانیوم در طول تاریخ زمین‌شناسی کانسنگ به اتم‌های شش ظرفیتی اکسید شده‌اند. نسبت اکتیویته برابر به‌دست آمده بین ایزوتوپ‌های اورانیوم در بخش‌های U(IV) و U(VI) در دمای اتاق، با حرارت دادن کانسنگ در دمای 400 °C تغییر یافت و در بخش چهار ظرفیتی اورانیوم افزایش پیدا کرد؛ و همچنین مقدار اورانیوم چهار ظرفیتی از ۷ درصد به ۵۵ درصد تغییر کرد.

کلیدواژه‌ها: ایزوتوپ‌های اورانیوم، پسماندهای رادیواکتیو سطح بالا، آلفا اسپکتروسکوپی، آنالوگ‌های طبیعی اکتینیدها

On the behavior of uranium isotopes in the natural analogue of titanium-tantalum-niobium as matrices of actinides at 400 °C

Hosseinpour Khanmiri M.^{1,2*}, Samadfam M.¹, Outokesh M.¹

1 Department of Energy Engineering, Sharif University of Technology, 11365-11155, Tehran, Iran

2 Radiochemistry Department, Saint-Petersburg State University, 199034, Saint-Petersburg, Russia

Abstract:

By investigating the behavior of ^{238}U and ^{234}U isotopes in metamict minerals, useful information is obtained for predicting the state of solidified forms of HLW (high-level radioactive waste) and the behavior of the actinides produced in the final stages of the nuclear fuel cycle under geological disposal conditions. In this research work, the behavior of uranium isotopes in radioactive titanium-tantalum-niobium ore with laboratory code wk-8 as a natural analog of actinides was studied at room temperature and 400 °C. Radiochemical and alpha spectroscopic analyses showed that the secular equilibrium in the sample was violated, and 93% of the initial uranium isotopes were oxidized to hexavalent atoms during the geological history of the ore. The equal activity ratio obtained at room temperature between uranium isotopes in the U(IV) and U(VI) fractions was changed and increased in the tetravalent uranium fraction by heating the ore at 400 °C. Also, the amount of tetravalent uranium changed from 7% to 55%.

Keywords: Uranium isotopes, High-level radioactive waste, Alpha spectroscopy, Natural analogues of actinides



۱. مقدمه

کاملاً بدیهی است که کانی‌های متامیکت به‌عنوان آنالوگ‌های طبیعی اشکال فرم جامد HLW که در مرحله نهایی چرخه سوخت هسته‌ای به دست می‌آیند در نظر گرفته می‌شوند [۷-۱]. با توجه به این واقعیت که فروپاشی هسته‌ای می‌تواند باعث گرم شدن قابل توجه اشکال زباله‌های هسته‌ای مربوطه شود، نگاهی ویژه به فرآیندهای ترموشیمیایی در کانی‌های متامیکت قطعاً خالی از لطف نیست. درک رفتار حالت اکسیداسیون اتم‌های اورانیوم در مراحل مختلف متامیکتیزاسیون، قادر می‌سازد تا رفتار اکتینیدها در ماتریس‌های معدنی مورد استفاده برای دفع طولانی‌مدت HLW در مخازن زیرزمینی پیش‌بینی شود. دانستن نسبت پرتوزایی $AR(^{234}U/^{238}U)$ در سری پرتوزایی طبیعی U-238 اطلاعات مفیدی را در مورد رفتار ایزوتوپ‌های اورانیوم در کانی‌های مربوطه در اختیار محققان هسته‌ای که غالب حوزه فعالیت آن‌ها در ارتباط با دفن ایزوتوپ‌های سنگین حاصل در مراحل انتهایی چرخه سوخت هسته است، می‌گذارد. در کار تحقیقاتی [8]، یک رفتار ترموشیمیایی غیریکسان ایزوتوپ‌های اورانیوم در کانی متامیکت britholite مشاهده شد. در این کانی، در دمای اتاق، نسبت پرتوزایی $AR(^{234}U/^{238}U)$ در بخش $U(IV)$ برابر 0.014 ± 0.0875 و در بخش $U(VI)$ برابر با 0.015 ± 1.320 است و در طول تاریخ زمین‌شناسی این کانی، ۷۲ درصد از اورانیوم چهار ظرفیتی اولیه به حالت شش ظرفیتی اکسیدشده است. در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد، تساوی نهایی نسبت پرتوزایی $AR(^{234}U/^{238}U)$ در بخش‌های اورانیوم چهار ظرفیتی و شش ظرفیتی به دست می‌آید. در واقع در همان ابتدای فرآیند تبلور مجدد ساختار متامیکت کانی، با کاهش $U(VI)$ این تساوی نسبت پرتوزایی به‌دست‌آمده است. در دماهای بالاتر، همبستگی بین محتویات $U(IV)$ و $U(VI)$ تغییر می‌کند، اما نسبت‌های تعادلی $^{234}U/^{238}U$ در هر دو بخش $U(IV)$ و $U(VI)$ ثابت می‌ماند.

در این کار پژوهشی، رفتار ترموشیمیایی ایزوتوپ‌های ^{234}U و ^{238}U در کانسنگ رادیواکتیو تیتانیوم-تانتالوم-نیوبیوم با کد آزمایشگاهی wk-8 به‌عنوان آنالوگ طبیعی اکتینیدهای چرخه سوخت هسته‌ای در دمای اتاق و دمای $400^\circ C$ (برای مشاهده نتایج تجربی در دماهای بالاتر) مورد مطالعه قرار گرفته است.

۲. روش کار

۱.۲ معرفی مواد و شیمیایی

در این پژوهش، رزین آنیونی Dowex AB-۱۷-۸ با دانه‌بندی در اندازه ۱۰۰ تا ۲۰۰ مش و اسید نیتریک، اسید کلریک، اسید فلوئوریک غلیظ، اسید آسکوربیک، ایزوپروپیل الکل استفاده شدند. نمونه‌ی کانسنگ اورانیومی تیتانیوم-تانتالوم-نیوبیوم متامیکت از دانشکده‌ی رادیو شیمی دانشگاه دولتی سن پترزبورگ روسیه تهیه و تا اندازه‌ی ذرات کم‌تر از ۰.۱۲ mm برای انجام آنالیزهای شیمی هسته‌ای خرد شدند، از ^{232}U به‌عنوان ردیاب برای کنترل خروجی آزمایش‌های تخلیص اورانیوم و به‌منظور محاسبه‌ی ضریب ثبت آشکارساز آلفا (θ_α) از چشمه‌ی استاندارد ^{238}U با پرتوزایی مشخص 6.047 Bq استفاده شد.

۲.۲ لوازم و دستگاه‌ها

برای جداسازی و تخلیص ایزوتوپ‌های U از کانسنگ، دو ستون کروماتوگرافی در ابعاد بزرگ (۱۰۰×۱۰ mm) و کوچک (۷۵×۶ mm) انتخاب شد. به‌منظور انحلال کانسنگ از همزن مغناطیسی، جهت تهیه‌ی چشمه‌های U از دستگاه رسوبدهی الکترولیتی (ساخت کشور روسیه) و برای اندازه‌گیری پرتوزایی ایزوتوپ‌ها از دستگاه طیف‌نگاری آلفا (ساخت کشور روسیه) استفاده شده است.

**۳.۲ انحلال کانسنگ در اسید فلئوریک ۲۳M**

در یک همزن مغناطیسی، میزان معینی برحسب میلی‌گرم از هر نمونه کانسنگ خردشده تا اندازه‌ی ذرات کم‌تر از ۰.۱۲ mm در ۱۰ ml اسید فلئوریک غلیظ ۲۳ M همراه با ۲۰۰ μl محلول ^{232}U (حل‌شده در اسید کلریک ۰.۱ M) به‌صورت ردیاب به مدت ۸۰ min در ظروف تفلونی در دمای آزمایشگاه حل شد. محلول به‌دست‌آمده از انحلال کامل کانسنگ، ابتدا تا مرحله‌ی نیمه‌خشک شدن و سپس به‌منظور خروج گاز SiF_4 سه بار متوالی (هر بار ۳ ml) با اسید نیتریک غلیظ ۱۴ M و برای خروج گاز NO_2 سه بار با اسید کلریک غلیظ ۱۲ M حرارت داده شد. درنهایت، نمونه‌ی نیمه‌خشک را سه بار با اسید کلریک ۶ M حرارت داده و محلول پس از افزودن ۲ ml اسید کلریک ۶ M به ستون کروماتوگرافی تبادل یون انتقال داده شد.

۴.۲ کروماتوگرافی تبادل یون آنیونی

برای تخلیص و جداسازی ایزوتوپ‌های اورانیوم، روش کروماتوگرافی تبادل یون آنیونی با رزین آنیونی AB-Dowex ۱۷-۸ انتخاب شد. اورانیوم در محلول اسید کلریک تشکیل کمپلکس‌های $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^-$ و $[\text{UO}_2\text{Cl}_6]^{4-}$ می‌دهد که با افزایش غلظت اسید، میزان جذب U به رزین‌های مبادله‌کننده نیز بیش‌تر می‌شود [9,10]. با توجه به این‌که میزان جذب کمپلکس‌های Fe^{3+} به رزین نیز مانند U است، لذا از اسید آسکوربیک برای کاهش Fe^{3+} به Fe^{2+} استفاده شد. پس از اشباع کردن هر دو ستون بزرگ و کوچک با اسید کلریک ۶ M، محلول آزمایشی به ستون کروماتوگرافی بزرگ منتقل و دو بار با اسید کلریک ۶ M شست‌وشو داده شد. در این حالت فقط اتم‌های اورانیوم جذب رزین و Ra، Th، عناصر خاکی کمیاب، آهن و عناصر دیگر از ستون خارج می‌شوند. سپس، اورانیوم با اسید کلریک ۰.۱ M از ستون جدا و بعد از حرارت دادن مثل روش قبل برای تخلیص کامل‌تر، عمل جداسازی از طریق ستون کوچک انجام گردید. درنهایت، U خالص به‌دست‌آمده به دستگاه رسوب‌دهی الکترولیتی منتقل شد.

۵.۲ آنیل حرارتی نمونه

یک نمونه ۱۵۰ میلی‌گرمی از کانسنگ خردشده در یک لوله کوارتز قرار داده شد که با پمپ خلأ تخلیه‌شده بود. فشار باقی‌مانده به‌دست‌آمده توسط تخلیه ۰.۱-۰.۱ میلی‌متر جیوه بود. نمونه در ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ دقیقه حرارت داده شد. برای کنترل دما از ترموکوپل‌های Chromel-Copel و Chromel-Alumel و تنظیم‌کننده حرارتی OVEN TRM-1 (روسیه) استفاده شد.

۶.۲ رسوب‌دهی الکترولیتی برای تهیه‌ی چشمه‌های ایزوتوپ‌های اورانیوم

دقت اصلی و اولیه در تهیه‌ی چشمه‌های آلفا از ایزوتوپ‌های U، پوشیدن رخ جلوی آن با نازک‌ترین و یکنواخت‌ترین لایه‌ی ممکن مادی از اتم‌های پرتوزا است؛ بنابراین، از روش مشهور آبکاری مولکولی که در پژوهش‌های [11,12] برای تهیه‌ی چشمه‌های اورانیوم و توریوم به کار گرفته‌شده است استفاده شد. آبکاری مولکولی U در محیط ایزوپروپیل الکل در پتانسیل ۴۰۰ تا ۶۰۰ V با عبور جریان ۲۵ تا ۳۰ mA انجام شد. جنس آند از پلاتین و جنس کاتد (چشمه) که اتم‌های پرتوزای احیا و روی آن نشانده می‌شوند، از نیکل انتخاب شد. رسوب‌دهی به مدت ۷۰ تا ۱۰۰ min در درون سلول تفلنی با حجم ۵ ml انجام شد.



۷.۲ آلفا- اسپکتروسکوپی

چشمه‌های حاوی ایزوتوپ‌های U در دستگاه طیف‌نگاری آلفا در یک محفظه‌ی خلأ قرار داده شد. آشکارساز مورد استفاده از نوع نیم‌رسانای سد سطحی با قدرت تفکیک ذاتی ۲۵ تا ۳۵ keV و با توجه به کیفیت چشمه‌های تهیه‌شده و طول مدت اندازه‌گیری قدرت تفکیک ۳۰ تا ۹۰ keV قابل افزایش است و طیف‌نگاری در بازه‌ی انرژی 3.6 تا ۹ MeV امکان‌پذیر است. مساحت فعال آشکارساز ۳cm^2 و آنالیز آلفا- طیف با نرم‌افزار کامپیوتری خاص انجام گرفته است.

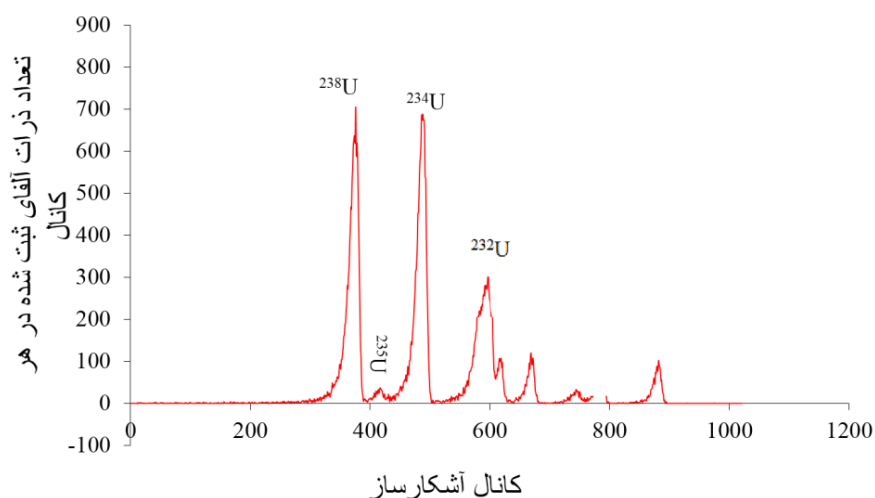
۳. نتایج و بحث

طبق تعادل سکولار نسبت پرتوزایی ایزوتوپ‌های دختر و ایزوتوپ‌های مادر در هر سری واپاشی رادیواکتیو باید برابر یک باشد. یکی از پارامترهای مهم در مورد دوام و توان شیمیایی یک کانی به‌عنوان ماتریکس برای دفن اکتینیدهای حاصل در چرخه سوخت هسته‌ای مطالعه و اندازه‌گیری نسبت پرتوزایی $\text{AR}(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ در کانی مربوطه است، چراکه کانسنگ‌ها و کانی‌ها در طول تاریخ زمین‌شناسی خود تحت تأثیر عوامل طبیعی شیمیایی و فیزیکی و بیوشیمیایی قرار می‌گیرند. این تأثیرات گاه باعث ایجاد تغییرات عمده در نوع ساختار و ترکیبات شیمیایی کانسنگ به دلیل فرآیند فروشویی می‌شوند؛ بنابراین در ابتدا لازم است وضعیت تعادل سکولار بین ایزوتوپ‌های ^{238}U و ^{234}U در نمونه مورد پژوهش را بررسی کنیم؛ و همچنین رفتار ایزوتوپ‌های مذکور به‌عنوان نماینده‌ی اکتینیدها در دماهای بالاتر اطلاعات مفیدی را در اختیار می‌گذارد. جدول ۱ نسبت پرتوزایی کل در نمونه و توزیع این پرتوزایی در بخش‌های اورانیوم چهار ظرفیتی و شش ظرفیتی در دمای اتاق و در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. همان‌طور که از جدول ۱ پیداست، نسبت اکتیویته کل $\text{AR}(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ در نمونه برابر ۰,۹۷۲ است که نشان از به هم ریختگی تعادل سکولار در سری پرتوزایی U-۲۳۸ است. سهم اورانیوم چهار ظرفیتی در نمونه برابر ۷ درصد است که ۹۳ درصد اتم‌های اورانیوم چهار ظرفیتی در طول تاریخ زمین‌شناسی کانی تحت تأثیر عوامل محیطی به اتم‌های شش ظرفیتی اکسید شده است. هم‌چنین می‌توان نتیجه گرفت که ایزوتوپ ^{234}U در مقایسه با ^{238}U بیشتر تحت تأثیر عوامل طبیعی مورد فروشویی قرار گرفته است. نکته قابل توجه این است که هرچند تعادل سکولار در کانی نقض شده است ولی یک نسبت پرتوزایی برابر در بخش‌های U(IV) و U(VI) برقرار است.

حرارت دادن نمونه در ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد باعث ایجاد تغییرات در نسبت اکتیویته در بخش‌های U(IV) و U(VI) شده است و میزان اورانیوم چهار ظرفیتی از ۷ درصد به ۵۵ درصد افزایش یافته است. دلیل این تغییرات احتمالاً مربوط به تلاش کانی برای کریستالیزه شدن است. گویا با افزایش دما کانی سعی در بازپس‌گیری ساختار اولیه کریستال خود است که تحت تأثیر عوامل طبیعی به حالت متامیکت درآمده بود. چراکه در مراحل اولیه تشکیل کانی اتم‌های اورانیوم به‌صورت چهار ظرفیتی در ساختار کریستال جای می‌گیرند. آلفا اسپکتروسکوپی ایزوتوپ‌های اورانیوم در بخش U(IV) در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد در شکل ۱ نمایش داده شده است. نکته مبهم و دور از انتظار در مورد نتایج پژوهشی، رفتار ایزوتوپ‌های اورانیوم است، به این دلیل که دو ایزوتوپ یک عنصر رفتار اکسیداسیون متفاوتی را از خود نشان داده‌اند. این رفتار غیر یکسان ایزوتوپ‌های اورانیوم هم‌چنین در کانی متامیکت britholite مشاهده شده است [8]. در این کانی تعادل سکولار نقض شده در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد در هر دو بخش U(IV) و U(VI) برقرار شده است؛ اما طبعاً در نمونه مورد پژوهش ما امکان برقراری تعادل سکولار به‌صورت هم‌زمان در بخش‌های U(IV) و U(VI) وجود ندارد، زیرا که نسبت پرتوزایی کل در کانسنگ رادیواکتیو تیتانیوم-تانتالوم-نیوبیوم با کد آزمایشگاهی wk-8 کوچک‌تر از واحد است ولی در britholite تعادل سکولار در بخش کلی برقرار است.

جدول ۱. پارامترهای ایزوتوپی در کانسنگ wk-8 در دمای ۲۵°C و ۴۰۰°C

T (°C)	AR(²³⁴ U/ ²³⁸ U)			AR(²³² U/ ²³⁴ U)		Content, %	
	U(IV)	U(VI)	U(Σ)	U(IV)	U(VI)	²³⁸ U (IV)	²³⁸ U (VI)
۲۵	0.972 ± 0.031	0.972 ± 0.013	0.972 ± 0.011	2.295 ± 0.058	0.178 ± 0.004	7	93
۴۰۰	0.980 ± 0.017	0.962 ± 0.017	0.972 ± 0.012	0.463 ± 0.010	0.218 ± 0.006	55	45



شکل ۱. آلفا- طیف ایزوتوپ‌های اورانیوم در بخش U(IV) در دمای ۴۰۰°C

۴. نتیجه‌گیری

آلفا اسپکتروسکوپی ایزوتوپ‌های اورانیوم در دمای اتاق در کانسنگ رادیواکتیو تیتانیوم-تانتالوم-نیوبیوم با کد آزمایشگاهی wk-8 نشان داد که تنها ۷ درصد ایزوتوپ‌های اورانیوم در طول تاریخ زمین‌شناسی کانسنگ در حالت چهار ظرفیتی باقی‌مانده‌اند و باوجود نقض تعادل سکولار در نمونه، یک برابری نسبت پرتوزایی بین ایزوتوپ‌ها در بخش‌های U(IV) و U(VI) برقرار است. با حرارت دادن نمونه در ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، رفتار غیر یکسان ایزوتوپ‌های اورانیوم با تغییر پارامترهای ایزوتوپی مشاهده شد. به طوری که میزان اورانیوم چهار ظرفیتی از ۷ درصد به ۵۵ درصد در دمای بالا تغییر کرد و نسبت پرتوزایی AR(²³⁴U/²³⁸U) در بخش‌های U(IV) و U(VI) به ترتیب افزایش و کاهش یافت.

۵. مراجع:

1. Deditius A. P. Smith F. N. Utsunomiya S. and Ewing R. C. (2015) Role of veinphases in nanoscale sequestration of U, Nb, Ti, and Pb during the alteration of pyrochlore. *Geochim Cosmochim Acta*. 150, 226–252.
2. Ewing R. C. Weber W. J. and Lian J. (2004) Nuclear waste disposal—pyrochlore (A₂B₂O₇): nuclear waste form for the immobilization of plutonium and “minor” actinides. *J. Appl. Phys.* 95(11), 5949–5971.



3. Lumpkin G. R. (2012) *Comprehensive Nuclear Materials*. V.5: Material Performance and Corrosion. Waste Materials, pp. 563–600.
4. Bogdanov R. V. Skriplev M. I. Petrunin A. A. and Titov A. V. (2013) The Thermochemistry of Uranium and Cerium in Native Britholite. *J. Nucl. Mater.* 440, 440–444.
5. Hosseinpour Khanmiri M. and Bogdanov R. V. (2018) Nuclear chemical effects in the paragenetic mineral association based on polycrase. *Radiochem.* 60, 74–85.
6. Hosseinpour Khanmiri M. Goldwirt D. Platonova N. Janson S. Polekhovsky Yu. and Bogdanov R. (2018) On the identification of Ti-Ta-Nb-oxides in “Wiikites” from Karelia. *Mining of Mineral Deposits* 12, 28–38.
7. Hosseinpour Khanmiri M. Yanson S. Yu. Fomin E. V. Titov A. V. Grebeniuk A. V. Polekhovsky Yu. S. and Bogdanov R. V. (2018) Uranium as a possible criterion for the hydro-chemical alteration of betafite. *Phys. Chem. Miner.* 45, 549–562.
8. Skriplev M. I. Bogdanov R. V. and Schwink L. R. (2017) Non-Identical thermochemical behavior of ^{234}U - and ^{238}U - isotopes in metamict britholite. *Appl. Radiat. Isot.* 119, 1–5.
9. Marhol M. (1982) *Ion Exchangers in analytical chemistry: Their properties and use in inorganic chemistry*, Amsterdam: Elsevier Scientific.
10. O. Самуэльсон, Ионообменные разделения в аналитической химии, (1966) 288–301. (O.Samuelson, Ion exchange separation in analytical chemistry, (1966) 288–301) (in Russian).
11. R.V. Bogdanov, E. V. Puchkova, N. G. Parnikov, A.S. Sergeev, Radiogenic uranium in paragenetic mineral associations, *Radiochemistry.* 53 (2011) 651–661.
12. M. Hosseinpour Khanmiri, The modelling investigation of wiikit ore as radioactive waste matrices by studying behavior of its U and Th atoms, *J. of Nuclear Sci. and Tech.* 80 (2017) 44–52.