

УДК 54.061:546.791

## КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ УРАНСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ЯДЕРНОЙ КРИМИНАЛИСТИКИ

© 2023 г. А. В. Жуков<sup>a, b, \*</sup>, А. В. Кучкин<sup>a, \*\*</sup>, К. Д. Жижин<sup>a</sup>,  
А. С. Бабенко<sup>a</sup>, Ю. А. Комаров<sup>a</sup>, В. А. Стебельков<sup>a</sup>

<sup>a</sup>НП “Лаборатория анализа микрочастиц”, Москва, 117218 Россия

<sup>b</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, 125047 Россия

\*e-mail: a.zhukov@lma.su

\*\*e-mail: a.kuchkin@lma.su

Поступила в редакцию 21.04.2022 г.

После доработки 16.06.2022 г.

Принята к публикации 16.06.2022 г.

Представлен оптимальный алгоритм исследования неизвестных образцов твердых урансодержащих материалов и получения максимально возможной информации об их сходстве–различии, о технологии их производства и возможном источнике происхождения для целей ядерной судебной экспертизы. Проанализированы результаты исследования физических характеристик, изотопного, элементного и фазового состава, морфологии и других параметров образцов материалов, полученных Лабораторией в ходе участия в международном эксперименте CMX5 (Collaborative Materials Exercise 5), организованном Международной технической рабочей группой по ядерной криминалистике.

**Ключевые слова:** ядерное топливо, ядерная судебная экспертиза, CMX-5, альфа-автордиография, изотопный состав, элементный состав, фазовый состав, морфология поверхности, микроструктура.

**DOI:** 10.31857/S1028096023020164, **EDN:** DTPRQH

### ВВЕДЕНИЕ

Ядерная криминалистика, включая ядерную судебную экспертизу, развивается как раздел криминалистической науки, направленный на расследование инцидентов, связанных с незаконным оборотом ядерных и других радиоактивных материалов, и установление происхождения этих материалов [1–4]. Для этого выявляют особенности конкретного материала, так называемые сигнатуры (физические характеристики, элементный и фазовый состав, изотопный состав, морфологию и другие параметры), которые помогают раскрыть историю его происхождения [5–9]. В ходе расследования важно, как можно быстрее получить максимально возможную достоверную информацию о материале.

Основной характеристикой радиоактивных материалов в ядерной судебной экспертизе является изотопный состав. В частности, для урансодержащих материалов отношение изотопов  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  позволяет определить уровень обогащения урана – например, природный, низко- или высокообогащенный уран [1, 2, 4, 10, 11]. Уровень обога-

щения урана отражается во многих законодательных актах и нормативных документах и зачастую является критерием легальности использования материала. Другие изотопы урана –  $^{234}\text{U}$  и  $^{236}\text{U}$  – также несут значимую информацию о материале.

Для изотопного анализа урана помимо гамма-спектрометрии и термоионизационной масс-спектрометрии все чаще применяется масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой [4, 11–14]. Мощным инструментом анализа твердых образцов является масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой с лазерной абляцией [15, 16].

Важным, а если на месте инцидента обнаруживаются только следы материалов, то и единственным источником информации о преступлении являются частицы микронных и субмикронных размеров, изучить которые позволяет растровая электронная микроскопия с системой микроанализа и масс-спектрометрия вторичных ионов. Точность определения элементного состава материала микрочастиц может иметь решающее значение [17]. Применение альфа-автордиографии позволяет выявить следы радиоактивного мате-

риала [18], а также установить неоднородности в структуре твердого радиоактивного материала [5]. Правильная интерпретация экспериментальных данных и окончательные выводы судебной экспертизы зависят от качества аналитических результатов.

С целью повышения способности лабораторий ядерной судебной экспертизы предоставлять высококачественные данные, а также для выявления и обмена лучшими аналитическими решениями Международная техническая рабочая группа по ядерной криминалистике регулярно организует международные эксперименты со сравнением результатов (Collaborative Materials Exercise – CMX) исследования ядерных радиоактивных материалов [4, 12, 19].

Эксперимент CMX-5 был организован как часть расследования инцидента с незаконным оборотом ядерного материала [20]. В нем приняли участие 21 лаборатория из разных стран мира и одной международной организации – Европейской комиссии по атомной энергии. В эксперименте участвовали практически все лаборатории мира, развивающие ядерную криминалистику как одно из направлений своей деятельности.

Эксперимент по своей сути представлял собой имитацию судебной экспертизы ядерных радиоактивных материалов. В его ходе участвующие лаборатории выполнили аналитические исследования двух образцов урансодержащих материалов, изъятых по сценарию эксперимента в процессе уголовного расследования инцидента с ядерными материалами.

Одинаковые по форме и составу образцы были направлены в каждую лабораторию для проведения анализа элементного, изотопного, фазового составов, содержания микроэлементов, морфологических характеристик и других свойств. Лаборатории должны были предоставить отчеты об исследованиях в течение 24 ч, одной недели и двух месяцев после начала эксперимента и ответить на вопросы “следствия”, опираясь на полученные результаты. Кроме того, участвующие лаборатории также должны были соблюдать требования обращения с представленными в их распоряжение образцами как с вещественными доказательствами.

Целью работы было описание оптимального алгоритма исследования неизвестных образцов твердых урансодержащих материалов и получение максимально возможной информации о них. Проанализированы результаты, полученные Лабораторией в ходе международного эксперимента CMX-5, имитирующего ядерную судебную экс-

пертизу в процессе расследования радиологического преступления.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### *Образцы для анализа*

После окончания эксперимента CMX-5 участникам была предоставлена подробная информация о подготовке образцов [21]. Данная информация позволяет объективно оценить результаты, полученные каждой лабораторией.

Образцы А и Б были специально произведены для эксперимента CMX-5 Исследовательским центром Кадараш Комиссариата по атомной и альтернативным видам энергии (Франция). Они обладали как схожими, так и различающимися характеристиками – физическими параметрами, элементным составом, технологическими стадиями процесса производства.

Образцы представляли собой таблетки керамического уранового топлива на основе диоксида урана. В качестве исходного материала для приготовления таблеток А и Б использовали низкообогащенный (относительное содержание  $^{235}\text{U}/\text{U}$  на уровне 4.3%) и обедненный (относительное содержание  $^{235}\text{U}/\text{U}$  на уровне 0.3%) порошки диоксида урана. Порошок низкообогащенного диоксида урана ( $^{235}\text{U}/\text{U} = 4.3\%$ ) был приготовлен из двух порошков, содержащих 4.2 и 4.5%  $^{235}\text{U}$ , смешанных в пропорции 67/33.

Все исходные порошки диоксида урана были получены гидролизом гексафторида урана водой до уранилфторида с последующим восстановлением диоксида урана. В качестве примесного макрокомпонента был использован оксид алюминия. Образцы А и Б были изготовлены на двух различных производственных линиях с применением двух различных процессов производства. В рамках контроля качества производства таблеток организаторами был проведен анализ усредненного изотопного состава полученных таблеток методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Было подготовлено по три препарата каждой таблетки. Физические характеристики, морфологические параметры таблеток и результаты анализа приведены в табл. 1. Всего был подготовлен 21 идентичный экземпляр каждого образца, которые были разосланы по всему миру в лаборатории, принимающие участие в эксперименте.

**Таблица 1.** Характеристики образцов

Физические характеристики, морфологические параметры		
Параметр	Образец А	Образец Б
Форма	Наличие сферической лунки и фаски на верхней поверхности таблетки, финишное фрезерование диаметра	Отсутствие лунки и фаски на поверхности, финишное фрезерование диаметра не проводилось
Средний диаметр, мм	8.192 + 0.002	8.520 + 0.008
Средняя высота, мм	10.56 + 0.15	10.05 + 0.21
Средняя масса, г	5.68 + 0.08	5.95 + 0.12
Плотность, % от теоретической	94.7 + 0.1	94.8 + 0.2
Средний размер зерна, мкм	11.3 ± 1.1	12 ± 4
Минимальный размер зерна, мкм	1.0	1.56
Максимальный размер зерна, мкм	25	30

## Изотопный состав урана в таблетках

Изотоп	Образец А			Образец Б		
	№ препарата					
	1	2	3	1	2	3
<sup>234</sup> U	0.00745 ± ± 0.00015	0.00745 ± ± 0.00015	0.00750 ± ± 0.00015	0.00776 ± ± 0.00011	0.00738 ± ± 0.00010	0.00758 ± ± 0.00010
<sup>235</sup> U	0.9958 ± ± 0.0010	0.9955 ± ± 0.0010	0.9972 ± ± 0.0010	1.0297 ± ± 0.0011	0.9645 ± ± 0.0010	1.0023 ± ± 0.0010
<sup>236</sup> U	0.00010 ± ± 0.00006	0.00009 ± ± 0.00008	0.00015 ± ± 0.00007	0.00014 ± ± 0.00007	0.00011 ± ± 0.00005	0.00008 ± ± 0.00006
<sup>238</sup> U	98.9967 ± ± 0.0011	98.9970 ± ± 0.0011	98.9951 ± ± 0.0011	98.9624 ± ± 0.0011	99.0080 ± ± 0.0011	98.9900 ± ± 0.0011

*Аналитический план исследований*

Образцы неизвестных радиоактивных материалов А и Б, изъятых с мест радиологических инцидентов, поступили в лабораторию для проведения экспертных исследований в двух опломбированных пластиковых контейнерах белого цвета с желтыми крышками.

В соответствии с заданием в первые 24 ч перед лабораторией была поставлена задача обеспечения правоохранительных органов информацией, необходимой для принятия решения о наличии факта противоправного инцидента с незаконным оборотом ядерного материала неизвестного происхождения. Для решения задачи необходимо было установить, присутствует ли в образцах уран, и если да, то какова масса урана в изъятых образцах А и Б, какая степень обогащения урана

изотопом <sup>235</sup>U и какая масса изотопа <sup>235</sup>U в образцах.

Прежде чем начать исследования образцов, необходимо было составить аналитический план исследований. Для ответа на вопросы первого этапа можно было бы ограничиться довольно узким набором методов исследований. Но, исходя из опыта проведения реальных судебных экспертиз, при составлении аналитического плана исследований мы руководствовались принципом получения максимального количества информации об исследуемых объектах за минимальное время. Поэтому уже на первом этапе в план были включены методы, позволяющие получить первоначальную информацию о технологии изготовления образцов, о сходстве—различии их характеристик, об их возможных источниках производства (табл. 2). На втором (семь дней) и третьем

Таблица 2. Аналитический план исследований

Этап	Характеристика	Используемые методы
24-часовой	Радиационные характеристики	Гамма-дозиметрия, Альфа- и нейтронная радиометрия
	Распределение активности по поверхности	Альфа-автордиография
	Масса и плотность	Гравиметрия
	Геометрические размеры	Растровая электронная микроскопия (РЭМ)
	Элементный состав	Растровая электронная микроскопия с рентгеновским микроанализом (РЭМ-РМА)
	Изотопный состав	Альфа-спектрометрия, Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП)
	Изотопный состав отдельных частиц	Масс-спектрометрия вторичных ионов (МСВИ)
Недельный	Фазовый состав	Рентгенофазовый анализ
	Содержание примесей	МС-ИСП
Двухмесячный	Изотопный состав отдельных частиц (менее 2 мкм)	МСВИ
	Микроструктура шлифов образцов, пористость	РЭМ
	Изотопный состав	МС-ИСП

(два месяца) этапе исследований, когда вопросы сравнения образцов, технологии их изготовления, источника их происхождения были заданы, полученная Лабораторией на первом этапе информация уточнялась и дополнялась.

### Методы

**Радиационный контроль и внешний осмотр.** Перед началом исследований проводили радиационный контроль контейнеров с помощью дозиметра-радиометра ДКС-96 (НПП “Доза”, Россия) с блоками детектирования БДПГ-96 и БДМН-96. Внешний осмотр контейнеров и их содержимого проводили при естественном и искусственном освещении визуально. Внешний вид объектов фиксировали цифровой камерой Canon 7D. После осмотра и дозиметрического контроля образцы исследовали различными физическими и физико-химическими методами анализа.

**Альфа-автордиография.** Торцевые поверхности образцов А и Б исследовали методом альфа-автордиографии с помощью полимерных треко-

вых детекторов CR-39. Образцы помещали в чашки Петри, над каждым из них устанавливали трековый детектор с зазором 200 мкм между поверхностью детектора и торцевой поверхностью образцов. В качестве экспозиции был выбран временной интервал 48 ч.

Для проявления трековой картины было проведено химическое травление детекторов. Для этого сосуд Шиффердекера, заполненный гидроксидом натрия (NaOH), был разогрет на водяной бане до 80°C. После достижения заданной температуры каждый трековый детектор был помещен внутрь сосуда в щелочной раствор и выдержан в течение 4 ч. После этого трековые детекторы помещали на 5 мин в 5%-ный раствор уксусной кислоты для нейтрализации щелочи и завершения процесса травления. Далее детекторы промывали дистиллированной водой и вытирали с помощью безворсовых салфеток до сухого состояния. Последующий анализ трековой картины осуществляли с помощью оптического микроскопа Leitz Wetzlar Metalloplan.

**Альфа-спектрометрия.** Навески измельченного материала образцов А и Б массой 0.005 г растворяли в 1 мл концентрированной азотной кислоты (Ultra-Pure) при 60°C, после чего проводили электролитическое осаждение радионуклидов на диск из нержавеющей стали. Полученные счетные образцы измеряли, используя альфа-спектрометр МУЛЬТИРАД-АС (ООО “НТЦ Амплитуда”, Россия), который позволяет получать спектр в энергетическом диапазоне 2000–9000 кэВ с энергетическим разрешением 30 кэВ. Ввиду ограниченности длительности первого этапа время набора спектра по каждому образцу составило 1200 с.

**Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ.** Исследование поверхности и определение элементного состава образцов проводили с помощью растрового электронного микроскопа Luga-3 (TESCAN, Чехия) оснащенного энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором X-max 80 (OXFORD Instruments, Англия) при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Важным параметром для таблеток ядерного топлива является их диаметр. Точные значения диаметров образцов А и Б были определены также с помощью растрового электронного микроскопа. Перед проведением измерений микроскоп был откалиброван с помощью объект-микроскопа. Для изучения микроструктуры были изготовлены шлифы фрагментов образцов А и Б и были получены изображения их поверхности до и после химического травления (8 М HNO<sub>3</sub>).

**Рентгенофазовый анализ.** Фазовый состав исследовали на дифрактометре D8 Discover (Bruker, Германия) в интервале  $2\theta = 20^\circ - 90^\circ$  с шагом 0.02° и экспозицией 0.5 с. Идентификацию фаз осуществляли по базе данных JCPDS PDF-2. Параметр кубической решетки  $a$ , размер кристаллитов и микронапряжений оценивали при помощи программного обеспечения DIFFRAC.TOPAS 5 методом Ритвельда. Проводили анализ поверхности образцов.

**Масс-спектрометрия вторичных ионов.** Изотопный состав урана в материале индивидуальных микрочастиц определяли на масс-спектрометре вторичных ионов Cameca IMS-1280-HR. Микрочастицы, полученные измельчением фрагментов образцов, наносили на подложку из монокристаллического кремния и фиксировали при помощи связующего (раствор полиизобутилена в гептане), которое выжигали при 350°C. Таким образом, на кремниевой подложке получался монослой отдельных микрочастиц каждого образца. Подложку с пробой помещали в камеру масс-спек-

трометра и подвергали анализу в соответствии с методикой. Все измерения были выполнены с использованием многоколлекторной детекторной системы. Автоматический поиск микрочастиц и их предварительный анализ проводили в автоматическом режиме, размер поля составлял  $500 \times 500$  мкм.

**Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.** Для анализа изотопного состава урана исследуемых образцов фрагменты таблеток были взвешены на аналитических весах SHIMADZU AUW220D и помещены в пробирки Gilson объемом 15 мл. Для обоих образцов были подготовлены навески в широком диапазоне масс. Навески растворяли в 0.4 мл концентрированной азотной кислоты J.T.Baker Ultrapure при ультразвуковом воздействии (30 мин), объем раствора доводили до 15 мл деионизированной водой с удельным сопротивлением 18.2 мОм · см. Из полученных препаратов отбирали аликвоты 0.1 мл и разбавляли 2%-ным раствором азотной кислоты до объема 50 мл, после чего проводили измерения на масс-спектрометре с ионизацией в индуктивно-связанной плазме Thermo Scientific ELEMENT2. В качестве бланк-препарата использовали 2%-ную азотную кислоту.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Радиационный контроль и внешний осмотр*

Мощность эквивалентной дозы гамма-излучения незначительно превышала фоновые значения: для образца А –  $0.09 \text{ мкЗв} \cdot \text{ч}^{-1}$ , для образца Б –  $0.07 \text{ мкЗв} \cdot \text{ч}^{-1}$ . Это свидетельствует об отсутствии в пробах радионуклидов со значительной гамма-активностью, например, продуктов деления. Нейтронное излучение не обнаружено.

После радиационного контроля образцы А и Б извлекли из контейнеров, поместили в чашку Петри и измерили плотность потока альфа-частиц с поверхности образца дозиметром-радиометром ДКС-96 (детектор БДЗА-96). Для образца А плотность потока альфа-частиц составляла  $4.4 \text{ см}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$ , а для образца Б –  $3.2 \text{ см}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$ , что указывает на присутствие в образцах альфа-излучающих радионуклидов.

Внешний осмотр показал, что образцы представляют собой цилиндрические таблетки черного цвета. Отличительной особенностью образца А – наличие фаски и сферической лунки, характерных для таблеток ядерного топлива. Образец Б не имел фаски и лунки. Плотность образцов А и Б составила  $10.2 \pm 0.1$  и  $10.4 \pm 0.1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$  соответственно.

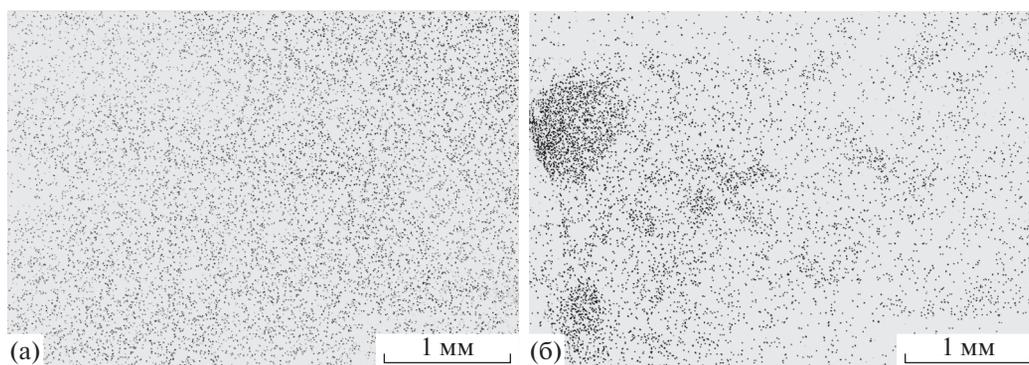


Рис. 1. Поверхность трековых детекторов после экспозиции над образцами А (а) и Б (б).

#### *Альфа-авторадиография*

В качестве неразрушающего метода для предварительной оценки неоднородности образцов по изотопному составу можно использовать метод альфа-авторадиографии. При использовании плоских трековых детекторов для получения трековой картины необходима плоская поверхность образцов.

На рис. 1 представлены результаты микроскопии поверхности детекторов после экспозиции и травления. На изображениях наблюдаются значительные различия в однородности трековых скоплений. Для образца А характерно равномерное распределение треков по поверхности детектора, а для образца Б – их неравномерное распределение (наличие областей с более высокой активностью). Можно сделать вывод о сильном различии степеней однородности образцов по альфа-активным компонентам, что свидетельствует о различиях в технологии получения материалов.

#### *Альфа-спектрометрия*

В соответствии с рекомендациями МАГАТЭ по ядерной криминалистике на первом этапе был проведен альфа-спектрометрический анализ образцов А и Б. Кратковременное накопление спектров позволило качественно определить изотопный состав ядерного материала, из которого были изготовлены образцы А и Б. Помимо изотопов урана (234, 235 и 238), образцы не содержали других альфа-излучающих материалов, например, изотопов плутония. Расчетное относительное содержание  $^{235}\text{U}/\text{U}$  в образце А составило  $0.8 \pm 0.3$  ат. %, а в образце Б –  $0.7 \pm 0.3$  ат. %.

#### *Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ*

**Геометрические размеры и поверхность.** Диаметры образцов, измеренные при помощи микрометра, составили  $8.19 \pm 0.01$  мм (образец А) и  $8.52 \pm 0.01$  мм (образец Б). Анализ поверхности образцов позволяет установить их элементный состав и сравнить между собой. Исследование поверхности образцов А и Б методом рентгеноспектрального микроанализа показало, что образцы поликристаллические, с характерной для керамического уранового топлива зернистой структурой (рис. 2).

Сравнение результатов обработки изображений показало, что средний (медианный) размер зерен и их распределение по размерам образцов А и Б различаются: для образцов А и Б он составил  $12.1 \pm 0.1$  и  $14.9 \pm 0.1$  мкм соответственно. По элементному составу образцы аналогичны, содержали в своем составе уран (А –  $86.5 \pm 1.6$ , Б –  $87.1 \pm 1.5\%$ ) и кислород и были близки к  $\text{UO}_2$ . Таким образом, изучение поверхности материалов на первом этапе исследования позволило определить их элементный состав и установить различия в микроструктуре керамики.

**Шлифы.** На следующем этапе работы необходимо было изучить микроструктуру образцов. Для этого были изготовлены шлифы, изображения которых представлены на рис. 3. Анализ изображений показал, что для образца А характерна однородная плотная микроструктура, более узкое и равномерное распределение зерен по размерам. Равномерно распределенная пористость свидетельствует о добавлении выгорающего при спекании порообразователя, позволяющего формировать равномерную заданную пористость. Плотная структура образца указывает на прессование гомогенного мелкодисперсного порошка.

Для образца Б характерна неоднородная структура. Наличие трещин свидетельствует об применении гранулированного порошка (размер гранул до 1 мм). Отсутствие равномерной по размеру регулярной пористости, по-видимому, связано с отсутствием порообразователя при изготовлении таблетки.

#### Рентгенофазовый анализ

По данным рентгенофазового анализа образцы А и Б состояли из  $UO_2$  кубической сингонии (JCPDS № 05-0550) и не содержали других посторонних фаз (рис. 4). Однако, несмотря на одинаковый фазовый состав, дифрактограммы образцов различаются: интегральная ширина рефлексов образца А больше, чем образца Б, что свидетельствует о различиях микроструктуры.

В табл. 3 приведена информация о характеристиках фазы  $UO_2$  образцов А и Б. Образец А состоял из кристаллитов меньшего размера и имел больше микронапряжений в кристаллической решетке по сравнению с образцом Б. Параметры решетки  $a$  фазы  $UO_2$  образцов А и Б различались, что, предположительно, связано с некоторыми различиями в химическом составе (кислородным коэффициентом, примесями) и условиями получения образцов.

#### Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

При измерении изотопного состава препаратов, приготовленных из навесок массой 2 мг, в первые 24 ч был установлен средний изотопный состав материалов образцов А и Б (табл. 4). Можно видеть, что по изотопному составу оба образца близки. Однако выявить различия в происхождении материалов позволяет измерение содержания некоторых микропримесей. В табл. 5 представлены результаты определения содержания некоторых элементов, входящих в состав образцов А и Б.

На последующем двухмесячном этапе уточнение изотопного состава образцов при получении препаратов из малых навесок образцов А и Б позволило выявить различие изотопного состава. Было установлено, что при уменьшении навески от 2 мг до 40 мкг содержание  $^{235}U$  в образце А не изменялось и составляло 1%, тогда как в образце Б происходило увеличение или уменьшение содержания  $^{235}U$  до 0.78–1.3% (рис. 5). Это свидетельствует о неомогенности образца Б и не представительности препаратов, приготовленных из навесок менее 2 мг. Такая навеска соответствует

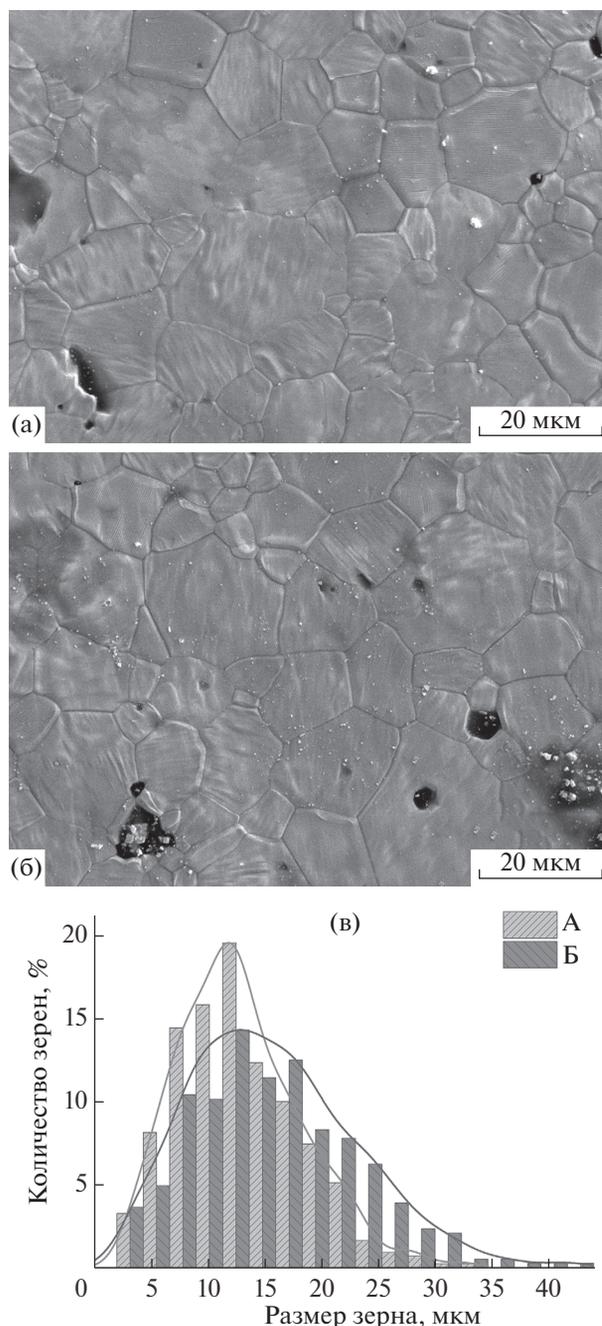


Рис. 2. Поверхность образцов А (а) и Б (б) и распределение зерен по размерам (в).

фрагменту образца с линейным размером 1.4 мм, что сопоставимо с размером гранул порошков, использованных при производстве образца Б (рис. 3).

Таким образом, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой является эффективным методом для установления среднего изотопного состава материала. В случае, когда один из материалов является неоднородным, а другой доста-

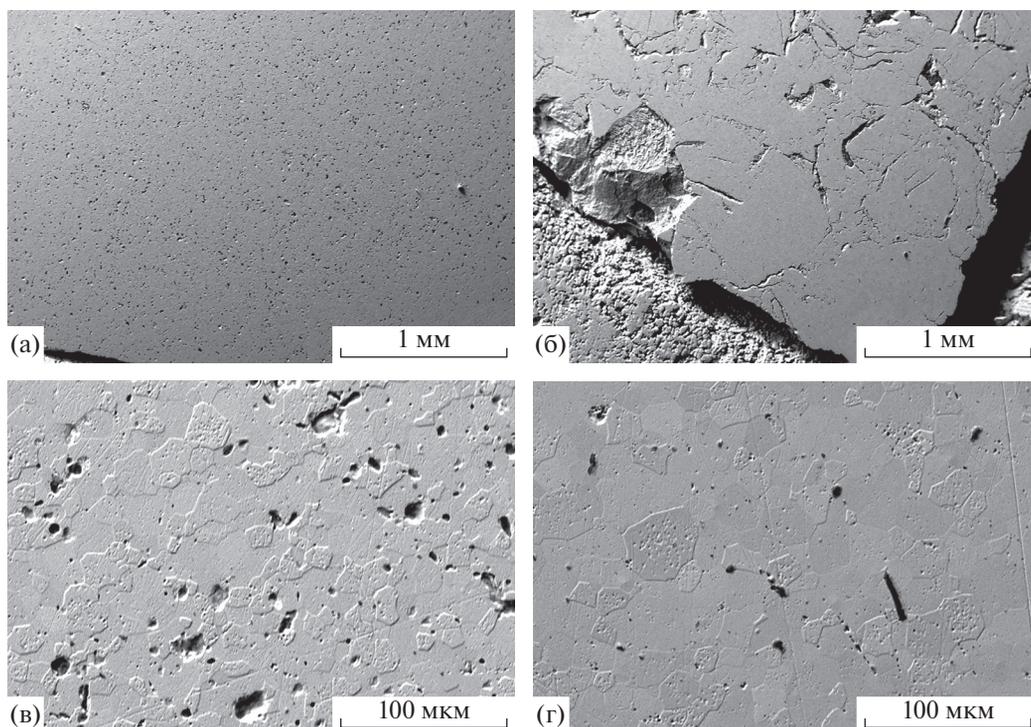


Рис. 3. Поверхность шлифов образца А (а, в) и Б (б, г).

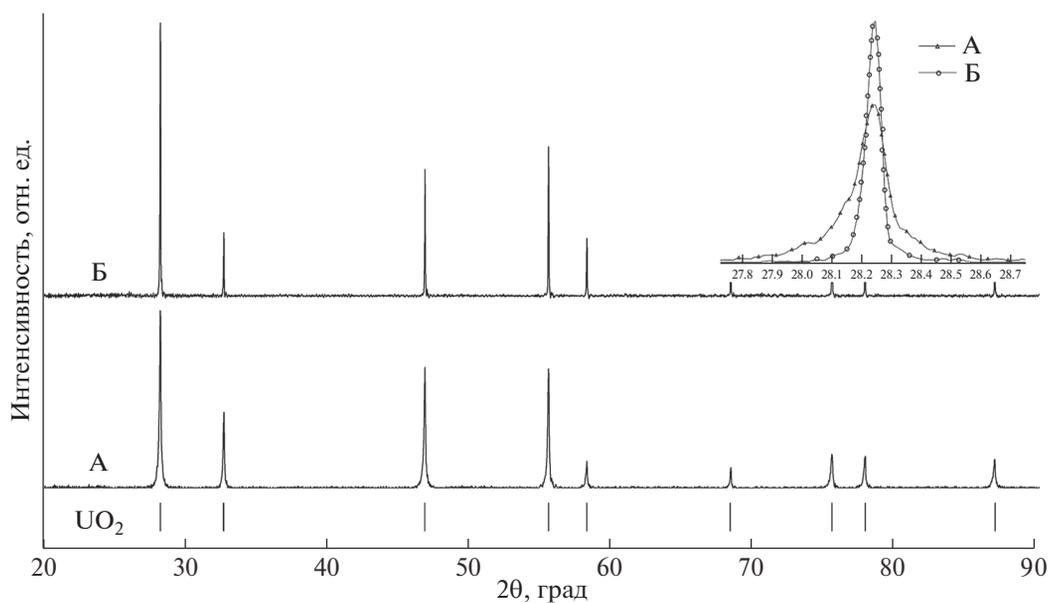


Рис. 4. Дифрактограммы образцов А и Б. На вставке – основной пик фазы при  $2\theta = 28.25^\circ$ .

Таблица 3. Характеристики фазы  $\text{UO}_2$

Параметр	Образец А	Образец Б
$a$ , Å	$5.47406 \pm 0.00007$	$5.47159 \pm 0.00006$
Размер кристаллитов, нм	$85 \pm 6$	Более 500
Микронапряжения $e$ , %	$0.020 \pm 0.002$	$0.004 \pm 0.002$

**Таблица 4.** Изотопный состав материалов

Образец	Содержание, %			
	$^{234}\text{U}$	$^{235}\text{U}$	$^{236}\text{U}$	$^{238}\text{U}$
А	$0.0073 \pm 0.0004$	$0.995 \pm 0.028$	Менее 0.0002	$98.99 \pm 0.02$
Б	$0.0071 \pm 0.0004$	$1.002 \pm 0.031$	Менее 0.0002	$98.99 \pm 0.02$

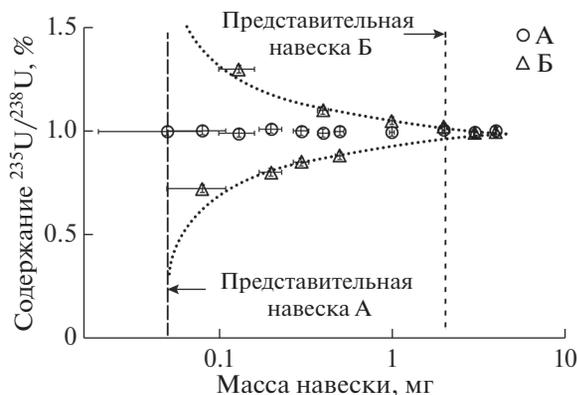
**Таблица 5.** Содержание примесных элементов в составе образцов А и Б

Элемент	Содержание, мг/г U	
	Образец А	Образец Б
Al	$61.2 \pm 19.8$	$75.1 \pm 20.2$
Ba	$16.9 \pm 1.7$	$9.4 \pm 3.8$
Ce	$8.1 \pm 1.7$	$2.3 \pm 0.8$
Cr	$21.1 \pm 2.0$	$3.2 \pm 0.5$
Co	$8.1 \pm 1.6$	$2.7 \pm 0.8$
Fe	$73.1 \pm 3.8$	$18.9 \pm 0.9$
La	$3.7 \pm 0.8$	$0.8 \pm 0.2$
Mg	$5.1 \pm 1.3$	$1.9 \pm 0.6$
Mn	$1.5 \pm 0.5$	$0.5 \pm 0.3$
Mo	$4.2 \pm 0.7$	$2.1 \pm 0.4$
Ni	$20.5 \pm 4.7$	$11.1 \pm 3.8$
Pb	$3.5 \pm 0.8$	Менее 0.1
V	$15.3 \pm 2.1$	Менее 0.1
Zr	$3.8 \pm 0.8$	$0.6 \pm 0.2$

точно гомогенный, при их близком среднем изотопном составе он позволяет выявить эти различия.

#### Масс-спектрометрия вторичных ионов

Для оценки однородности материалов по изотопному составу был использован метод масс-

**Рис. 5.** Зависимость содержания  $^{235}\text{U}$  от массы навески образцов А и Б.

спектрометрии вторичных ионов. Для этого из фрагментов образцов были получены микрочастицы размером от 0.1 до нескольких десятков мкм.

На рис. 6 представлено распределение частиц по содержанию  $^{235}\text{U}$ , полученное по результатам автоматического сканирования. Можно видеть, что содержание  $^{235}\text{U}$  в микрочастицах образца А варьирует в интервале 0.3–2.1% (максимум около 1%), распределение близкое к нормальному, тогда как в образце Б — в более широком интервале 0.3–5%, причем распределение бимодальное, с максимумами около 0.7 и 4.3%. Таким образом, уже предварительный анализ позволяет оценить обогащение изотопом  $^{235}\text{U}$  и установить различие в материалах.

Анализ отдельных микрочастиц в ручном режиме позволяет с достаточно высокой точностью установить изотопный состав материалов, из которых были изготовлены образцы. Кроме того, по отношению  $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$  можно судить, одного ли происхождения материалы, а по отношению  $^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$  — изготовлен ли материал из рециклированного урана, извлеченного из облученного ядерного топлива.

На рис. 7а, б представлены зависимости содержания  $^{234}\text{U}$  и  $^{236}\text{U}$  от  $^{235}\text{U}$ . Было установлено, что образцы были изготовлены из нерециклированного урана (отсутствие  $^{236}\text{U}$  в значительном количестве). Кроме того, для изготовления обоих образцов использовали одинаковые материалы. Анализ микрочастиц, размер которых был на порядок меньше среднего размера зерна ( $1.5 \pm 0.5$  мкм), позволил установить обогащение изотопом  $^{235}\text{U}$  используемых при изготовлении материалов — 0.3 и 4.3% (рис. 7в), причем не только в образце Б, но и гомогенном образце А. Образец Б не содержал микрочастиц с промежуточными значениями концентраций  $^{235}\text{U}$ . Наличие промежуточных значений концентраций  $^{235}\text{U}$  в микрочастицах образца А связано с более высокой гомогенностью образца.

Таким образом, анализ изотопного состава отдельных частиц методом масс-спектрометрии вторичных ионов позволил уже на первом 24-часовом этапе установить, что при производстве об-

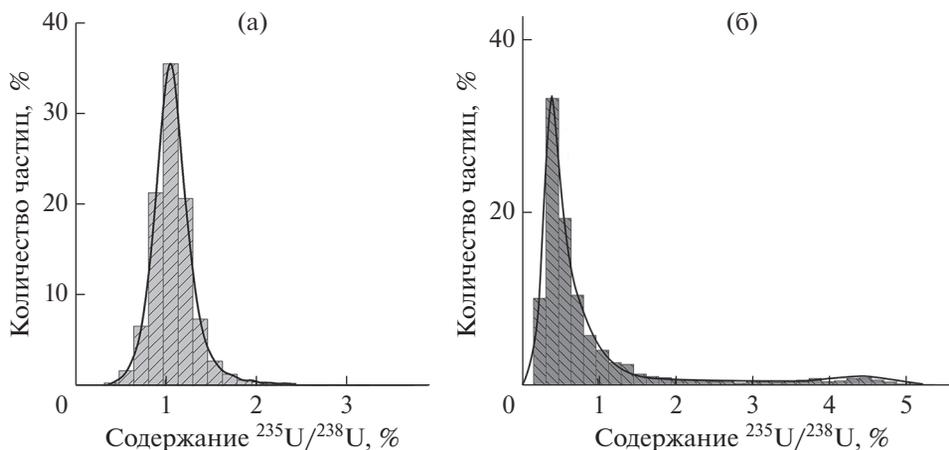


Рис. 6. Распределение частиц образцов А (а) и Б (б) по содержанию  $^{235}\text{U}$ .

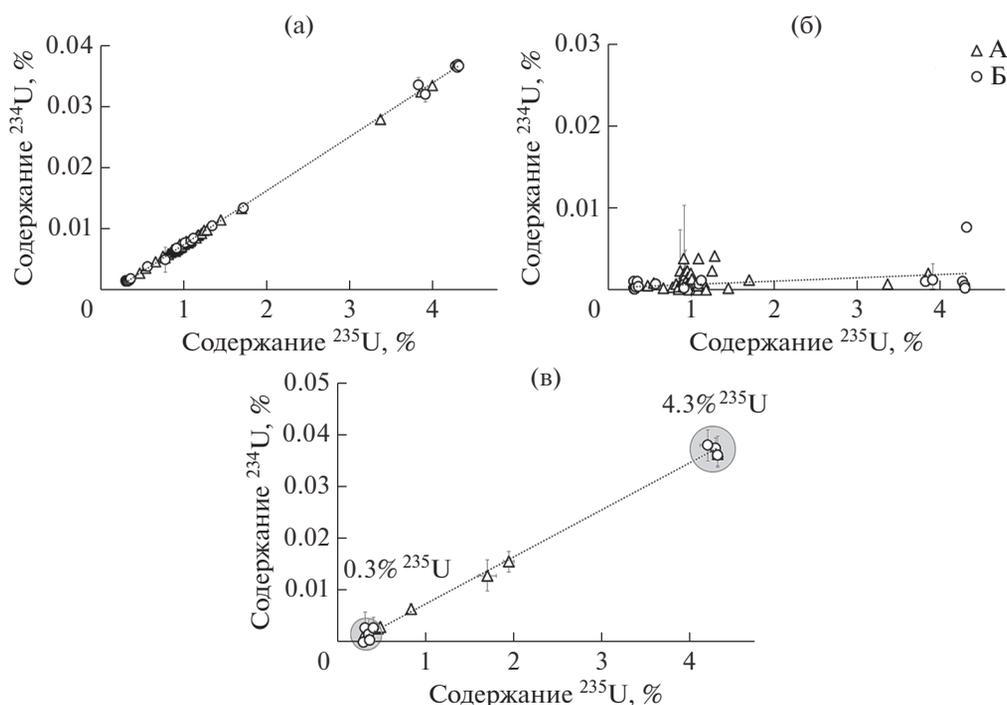


Рис. 7. Зависимость содержания  $^{234}\text{U}$  (а) и  $^{236}\text{U}$  (б) от содержания  $^{235}\text{U}$  в микрочастицах, а также в микрочастицах размером менее 2 мкм (в).

разцов А и Б использовали как минимум два исходных порошка с разным обогащением  $^{235}\text{U}$ , при этом таблетки А и Б изготовлены из одних и тех же исходных материалов, но в различных технологических процессах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итог, можно констатировать, что предложенный алгоритм комплексного исследования образцов твердых урансодержащих материалов, произведенных из одних и тех же исходных

материалов, но по разным технологиям, позволяет выявить разницу между образцами, обусловленную особенностями технологий изготовления, и установить основные характеристики исходных материалов, включая их изотопный состав, даже в достаточно гомогенных образцах. Алгоритм позволяет получить ответы на основные вопросы ядерной судебной экспертизы в первые 24 ч после начала исследований.

Наиболее информативными при исследовании образцов оказались методы масс-спектрометрии вторичных ионов, масс-спектрометрии с

индуктивно связанной плазмой и растровой электронной микроскопии, особенно при исследовании шлифов. Остальные методы дополнили картину сравнения характеристик образцов и позволили независимым путем подтвердить основные результаты исследования.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kristo M.J., Gaffney A.M., Marks N. et al.* // *Annu. Rev. Earth Planetary Sci.* 2016. V. 44. P. 555. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-060115-012309>
2. *Mayer K., Wallenius M., Varga Z.* // *Chem. Rev.* 2013. V. 113. P. 884.
3. Nuclear Forensics in Support of Investigations. Vienna: IAEA, 2015. 67 p. <https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/Pub1687web-74206224.pdf>
4. *Krachler M., Varga Z., Nicholl A. et al.* // *Microchem. J.* 2018. V. 140. P. 24. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.03.038>
5. *Parsons-Davis T., Knight K., Fitzgerald M. et al.* // *Forensic Sci. Int.* 2018. V. 286. P. 223. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2018.03.027>
6. *Higginson M., Gilligan C., Taylor F. et al.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2018. V. 318. P. 157. <https://doi.org/10.1007/s10967-018-6021-z>
7. *Kaltofen M.* // *Environ. Engin. Sci.* 2019. V. 36. P. 1. <https://doi.org/10.1089/ees.2018.0036>
8. *Vlasova I.E., Kalmykov S.N., Sapozhnikov Y.A. et al.* // *Radiochem.* 2006. V. 48. P. 613. <https://doi.org/10.1134/S1066362206060154>
9. *Kaltofen M., Gundersen A.* // *Sci. Total Environ.* 2017. V. 607–608. P. 1065. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.091>
10. *Marin R.C., Sarkis J.E.S., Nascimento M.R.L.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2013. V. 295. P. 99. <https://doi.org/10.1007/s10967-012-1980-y>
11. *Spano T.L., Simonetti A., Balboni E. et al.* // *Appl. Geochem.* 2017. V. 84. P. 277.
12. *Kuchkin A., Stebelkov V., Zhizhin K. et al.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2018. V. 315. P. 435. <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5681-4>
13. *Hubert A., Claverie F., Péchevran C., Pointurier F.* // *Spectrochim. Acta. B.* 2014. V. 93. P. 52. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.12.007>
14. *Donard A., Pointurier F., Pottin A.-C. et al.* // *J. Anal. Atom. Spectr.* 2017. V. 32. P. 96. <https://doi.org/10.1039/C6JA00071A>
15. *Boulyga S.F., Prohaska T.* // *Anal. Bioanal. Chem.* 2008. V. 390. P. 531. <https://doi.org/10.1007/s00216-007-1575-6>
16. *Lloyd N.S., Parrish R.R., Horstwood M.S.A., Chenery S.R.N.* // *J. Anal. Atom. Spectry.* 2009. V. 24. P. 752. <https://doi.org/10.1039/B819373H>
17. *Zhukov A.V., Kuchkin A.V., Babenko A.S. et al.* // *J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2021. V. 15. P. 52. <https://doi.org/10.1134/S1027451021010183>
18. Identification of High Confidence Nuclear Forensics Signatures. Vienna: IAEA, 2017. 118 p. ISBN 978-92-0-105617-7
19. *Schwantes J.M., Marsden O., Reilly D.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2018. V. 315. P. 347. <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5663-6>
20. ITWG Nuclear Forensics Update. 2017. № 4. 8 p. [http://www.nf-itwg.org/newsletters/ITWG\\_Update\\_no\\_4.pdf](http://www.nf-itwg.org/newsletters/ITWG_Update_no_4.pdf)
21. *Taylor F., Schwantes J.M., Marsden O. et al.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2020. V. 323. P. 415. <https://doi.org/10.1007/s10967-019-06950-7>

## Integrated Study of Solid Uranium-Containing Materials for the Purposes of Nuclear Forensics

A. V. Zhukov<sup>1,2,\*</sup>, A. V. Kuchkin<sup>1,\*\*</sup>, K. D. Zhizhin<sup>1</sup>, A. S. Babenko<sup>1</sup>, Y. A. Komarov<sup>1</sup>, V. A. Stebelkov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratory for Microparticle Analysis, Moscow, 117218 Russia

<sup>2</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia

\*e-mail: a.zhukov@lma.su

\*\*e-mail: a.kuchkin@lma.su

An optimal algorithm is presented for studying unknown samples of solid uranium-containing materials and obtaining the maximum possible information about their similarities and differences, about their production technology and a possible source of origin for the purposes of nuclear forensics. The results of the study of physical characteristics, isotopic, elemental and phase composition, morphology and other parameters of material samples obtained by the Laboratory in the course of participation in the international experiment CMX5 (Collaborative Materials Exercise 5), organized by the Nuclear Forensics International Technical Working Group, are analyzed.

**Keywords:** nuclear fuel, nuclear forensics, CMX-5, alpha autoradiography, isotopic composition, elemental composition, phase composition, surface morphology, microstructure.