

王岚, 初泉丽, 葛良胜, 等. 铀矿浓缩物中稀土元素的核法证学分析[J]. 岩矿测试, 2024, 43(4): 622–631. DOI: [10.15898/j.ykcs.202302030013](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202302030013).

WANG Lan, CHU Quanli, GE Liangsheng, et al. Nuclear Forensic Analysis of Rare Earth Elements in Uranium Ore Concentrates[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(4): 622–631. DOI: [10.15898/j.ykcs.202302030013](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202302030013).

铀矿浓缩物中稀土元素的核法证学分析

王岚^{1,2}, 初泉丽², 葛良胜^{1*}, 纪建臣², 黄明³, 武朝辉²

(1. 中国地质调查局自然资源综合调查指挥中心, 北京 100055;

2. 国家核安保技术中心, 北京 102401;

3. 中国地质调查局牡丹江自然资源调查中心, 黑龙江 牡丹江 157000)

摘要: 铀矿浓缩物中稀土元素的分布模式已成为核法证学地理溯源的重要指纹信息, 因此准确测定稀土元素的含量尤为重要。采用直接溶样电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定铀矿浓缩物中的稀土元素时, 由于大量铀基体效应, 造成稀土元素的离子化效率较低, 测定结果明显偏低, 去除大量铀基体是铀矿浓缩物中精确测定稀土元素的关键因素。本文通过对 Eichrom TRU 树脂铀上柱酸的浓度、稀土吸附酸的浓度、淋洗酸的浓度和体积等条件实验研究, 建立了快速分离铀矿浓缩物中稀土元素的分析方法。使用该方法对铀矿浓缩物中铀和稀土元素进行分离后, 洗脱液中铀含量低于 ng/kg 量级, 稀土元素的回收率在 88.3%~104.0% 之间, 稀土元素的检出限在 0.001~0.190 μg/kg 范围内。将该方法用于测定铀矿石标准物质 GBW04205, 其测定值与标准值一致, 进一步对 4 个不同来源的铀矿浓缩物样品进行分析, 表明该方法可以准确测定铀矿浓缩物中的稀土元素, 建立的稀土元素分布模式对铀矿浓缩物核法证学地理溯源可行。

关键词: 核法证; 铀矿浓缩物; Eichrom TRU 树脂; 稀土元素; 电感耦合等离子体质谱法

要点:

- (1) 通过对 Eichrom TRU 树脂铀上柱酸度、稀土吸附酸度、淋洗酸度和体积等条件实验研究, 确定了 TRU 树脂对铀矿浓缩物中铀和稀土元素分离的酸度和体积。
- (2) 铀矿浓缩物中大量的铀、碱金属和微量稀土元素的分离, 消除了 ICP-MS 测定铀矿浓缩物中的稀土元素时同质异位素和铀基体造成的干扰和污染。
- (3) 四个铀矿浓缩物样品中的稀土元素显示出不同的配分模式, 表明其可示踪铀矿浓缩物的地质来源。

中图分类号: O657.63

文献标识码: B

铀矿浓缩物(俗称“黄饼”)是核燃料循环前端的重要中间产物, 从铀矿石中通过浸出和提取产生, 化学性质稳定, 核扩散风险小, 易于储存和运输, 是国际贸易的一项重要物质^[1]。由于铀矿浓缩物的化学组成尤其是其中杂质含量在很大程度上取决于未加工的铀矿石性质、加工工艺和生产过程, 所以通过铀矿浓缩物的这些属性, 可以确定未知铀矿浓缩

物的来源^[2]。近年来, 非法贩运铀矿浓缩物呈上升趋势, 对其进行溯源研究成为核法证学关注的重点课题^[3]。

核法证学是利用核材料中某些可测量特征信息和其地质来源的相关性进行溯源分析, 这些特征信息包括同位素信息^[4-6]、年龄^[7-8]、杂质元素组成^[9]和微米、纳米尺度元素和同位素空间分布特征、

收稿日期: 2023-02-02; 修回日期: 2024-05-31; 接受日期: 2024-06-13

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目“全国自然资源综合调查项目实施费”(020206); 国际原子能机构项目“Coordinated Research Project”(CRP-J02013)

第一作者: 王岚, 博士, 正高级工程师, 分析化学/地球化学专业。E-mail: wanglan437@163.com。

通信作者: 葛良胜, 博士, 研究员/正高级工程师, 主要从事矿床学研究与矿产勘查工作。E-mail: geliangsheng@aliyun.com。

微观形态学特征研究^[10]等。铀矿浓缩物核法证学研究的可测量参数中,杂质元素组成是最常用于溯源的技术之一。由于铀矿石的类型、性质和品位决定了铀矿浓缩物的加工工艺,加工工艺又影响了铀矿浓缩物杂质元素组成,因此杂质元素组成既携带了铀矿石的地质、地域等来源特征,也蕴含了其加工工艺的历史信息。特别是稀土元素(REEs),由于有非常相似的化学性质,通常被认为在地壳环境中具有抗分馏能力,这些特征加上它们低的溶解度,使得REEs的分布可用作指纹识别工具^[10-13]。研究还表明,REEs的组成分布模式在铀矿浓缩物的水冶过程中几乎不受影响而与铀矿石保持一致^[14-15],因此REEs的组成分布模式常常被用于铀矿石产地和类型的溯源^[16-19]。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)技术具有极低的检测限和高精度的测量能力,是铀矿浓缩物中REEs含量分析的首选方法,但受到铀矿浓缩物中同质异位素的干扰以及大量铀基体等影响,导致铀矿浓缩物中REEs的测定结果偏差较大。从基体中化学分离REEs可减少质谱干扰、基体抑制效应和减少仪器污染(如铀的污染等),而且还可将REEs浓缩至更高浓度。目前,国际上通常采用溶剂萃取法、离子交换法和萃取色谱法进行铀和REEs的分离^[20-21],对于铀矿浓缩物核法证学溯源研究主要集中在Sr/Pb同位素和铀年龄^[1,22],对REEs的研究内容主要为铀矿石分析方法的建立^[23-25],而对铀矿浓缩物中REEs的分析研究还需有待加强。

本文根据Eichrom TRU树脂(以下简称:TRU树脂)对铀和稀土元素的吸附特性,通过上柱、淋洗和洗脱等条件实验研究,有效地分离了铀矿浓缩物中铀基体、碱土金属和痕量稀土元素,建立了铀矿浓缩物中稀土元素的分离和分析方法。利用该方法对铀氧化物国家一级标准物质GBW04205和4个铀矿浓缩物样品中的稀土元素进行了分离和测试,并对4个样品中的稀土元素及其分布模式进行分析,为铀矿浓缩物核法证学溯源研究提供判断依据。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

电感耦合等离子体质谱仪(美国ThermoFisher公司),具有冷却雾化的功能。其工作参数为:射频功率1250W,扫描方式为跳峰,雾化器气体流速0.89L/min,辅助气流速0.80L/min,冷却气流速13.0L/min,数据采集时间30s,以 $1\mu\text{g/L}$ 的 ^7Li 、 ^{59}Co 、 ^{115}In 、 ^{238}U 混合标准溶液进行仪器条件最佳化选择。

1.2 标准溶液和主要试剂

稀土元素标准溶液:由CLMS-1标准溶液($10\mu\text{g/mL}$,美国spex公司)逐级稀释而得。

Rh内标元素标准溶液:由Rh标准溶液($10\mu\text{g/mL}$,美国spex公司)逐级稀释成 1ng/mL ,三通在线加入。

去离子超纯水:由实验室超纯制水机制备,电阻率 $>18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

硝酸:由MOS级经亚沸二次蒸馏。

盐酸:由微电子纯经亚沸二次蒸馏。

TRU树脂(2.0mL , $50\sim 100\mu\text{m}$,购自法国Triskem公司)。

本文选用TRU树脂进行铀和稀土元素的吸附和淋洗。选用TRU树脂的原因是:TRU树脂可高度吸附铀(其分配系数通常为在硝酸浓度超过 2mol 时高于900),镧系元素在硝酸介质中的吸附相对较高,不吸附碱金属、碱土金属元素和大多数过渡金属。

1.3 实验样品

八氧化三铀成分分析国家一级标准物质:GBW04205(核工业北京化工冶金研究院研制)。

铀矿石浓缩物样品:中核二七二铀业有限责任公司提供。

1.4 铀矿浓缩物中稀土元素的分离方法

选用TRU树脂(2mL ,规格 $5\sim 100\mu\text{m}$),用 5mL 去离子水清洗分离柱,再用 5mL 3mol/L 硝酸平衡分离柱。移取一定量的铀矿浓缩物样品溶液至分离柱,待样品溶液缓慢流过TRU树脂后,用 1mL 3mol/L 硝酸洗涤上样溶液。然后用 2mL 6mol/L 盐酸进行淋洗,将树脂转化成为氯离子体系,最后分5次按每次 1mL 的量,总计加入 5mL 3mol/L 盐酸将树脂上的稀土元素全部淋洗下来。将淋洗待测液酸的浓度调节为ICP-MS测量适宜的酸浓度,由ICP-MS测定稀土元素含量。稀土元素具体分离流程如图1所示。

2 结果与讨论

2.1 上柱酸的浓度试验

分别配制 1.0 、 2.0 、 3.0 、 4.0 、 5.0 、 6.0 、 7.0mol/L 不同浓度硝酸进行铀和稀土元素上柱酸浓度的条件实验。

2.1.1 铀上柱酸的浓度

先用 5mL 去离子水清洗分离柱,然后用 5mL 上述不同酸浓度的硝酸润洗柱子,每个柱子中分别加入约 38mg 铀进行吸附和淋洗,用水解吸后,测定

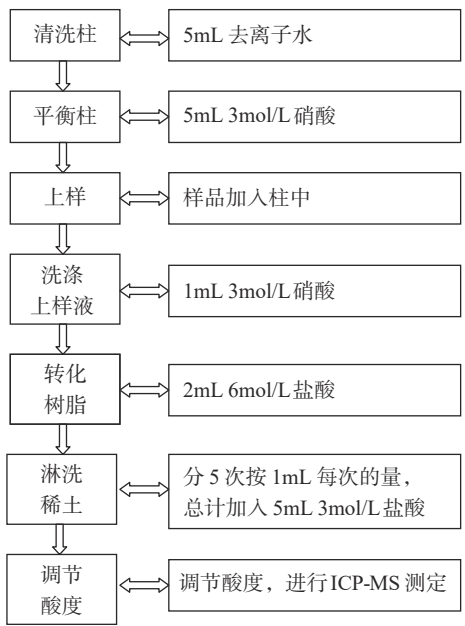


图1 铀矿浓缩物中稀土元素的分离流程
Fig. 1 Separation process of REEs in uranium ore concentrates.

解吸液中铀的含量,并计算铀的吸附率。由表 1 结果可知,随着硝酸浓度的增加,铀吸附在 TRU 树脂上的量越来越多;当硝酸浓度大于 2mol/L 时,铀基本全被吸附在树脂上,吸附时选择 2~7mol/L 硝酸的浓度都能作为上柱酸的浓度。

表 1 铀在不同硝酸浓度中的吸附率
Table 1 The absorption rate of uranium in nitric acid with different acidity.

硝酸浓度 (mol/L)	铀的加入量 (mg)	铀的测定量 (mg)	铀的吸附率 (%)
1	38.6	36.0	93.90
2	38.2	37.0	98.00
3	38.5	38.0	99.66
4	38.3	38.0	99.40
5	38.4	38.0	99.57
6	38.4	38.0	99.78
7	38.3	38.2	99.75

2.1.2 稀土元素上柱和淋洗酸的浓度的选择

用 5mL 上述不同浓度的硝酸 (1~7mol/L) 润洗柱子,分别在树脂中加入 86.39ng 的 CLMS-1 稀土元素标准溶液,在不同硝酸浓度下进行稀土元素吸附和淋洗,然后用 7mL 相应浓度的硝酸分多次淋洗柱子,每次接收 1mL,测定淋洗液中稀土元素含量。由结果得知,稀土元素在不同硝酸浓度下,几乎都会被吸附在 TRU 树脂上,除 Gd 吸附率在 98.1%~

98.8% 外,其他稀土元素的吸附率达到 99% 以上。
图 2 为分别加入 1~7mL 浓度为 1~7mol/L 硝酸淋洗上柱后,测得淋洗液中的稀土元素的含量。当加入不同硝酸开始淋洗,硝酸浓度较低时,随着硝酸加入量的增加,重稀土元素会优先洗出,Lu 在加入 1mL 1mol/L 硝酸时就已开始淋洗出。当硝酸加入到 7mL 时,在 1、2、3、4 和 5mol/L 硝酸中,重稀土元素 Lu、Yb、Tm、Er 和 Ho 都有洗出;加入不同浓度的硝酸时,Gd 元素都有少量洗出。所以,硝酸淋洗时尽量用高浓度、小体积。本实验选用 1mL 3mol/L 硝酸洗涤和淋洗上样溶液。

2.2 稀土元素洗脱液盐酸的浓度

由上述实验可知,铀在 2mol/L 以上硝酸介质中都可以被 TRU 树脂吸附。镧系元素在 1~7mol/L 硝酸中,TRU 树脂对其都有较高的吸附效率,但盐酸可将其洗脱下来。为了将铀矿浓缩物中的稀土洗脱干净,提高回收率,需要控制一定的洗脱浓度和体积,因为当洗脱体积增大到一定的范围后,一些与树脂结合较弱的铀可能会被洗脱下来,在洗脱液中造成基体干扰,影响稀土元素的测定。实验中,测试液使用 3mol/L 硝酸的浓度上样,随后用 1mL 3mol/L 的硝酸淋洗,然后用 2mL 50% 亚沸盐酸将树脂转为氯离子体系。随后镧系元素用 7mL 不同浓度的盐酸多次洗脱,每次接收 1mL,接收后测定其中的铀和稀土元素的含量,确定洗脱盐酸的浓度和体积。由于所选 TRU 树脂的最大吸附铀柱容量为 40mg,故洗脱实验时铀上柱量要低于 40mg。

实验首先在 TRU 树脂中加入相同稀土元素 (86.39ng)和约 34mg 铀,不同浓度盐酸分别进行淋洗。从实验结果可得出,虽然标准 TRU 树脂对铀的吸附量为 40mg,但用盐酸进行稀土元素洗脱时,若加入的铀量较大,当洗脱液体积较大时,极易将铀洗脱掉。铀量上柱约 34mg 时,1mol/L 和 2mol/L 盐酸加入 1mL 时,洗脱液中并没有测到稀土元素,但已测到大量的铀。而 3~5mol/L 盐酸加入 2mL 时,洗脱液开始测到重稀土元素,3mL 时开始测到轻稀土元素,但当盐酸加入 1mL 时,洗脱液中也已经测到大量的铀。故 TRU 进行铀上柱和洗脱稀土时,若加入的铀量接近柱容量,进行稀土元素洗脱时,由于部分铀和树脂结合较弱,极易被洗脱下来。

当上柱铀量减半后(约 17~20mg 铀),1mol/L 和 2mol/L 盐酸加入 1mL 时也测到一定的铀量,盐酸加入到 4mL 时,稀土已全部洗脱完,同时又淋洗了部分铀。3mol/L 盐酸加入 1mL 时,铀基本没有被洗出,

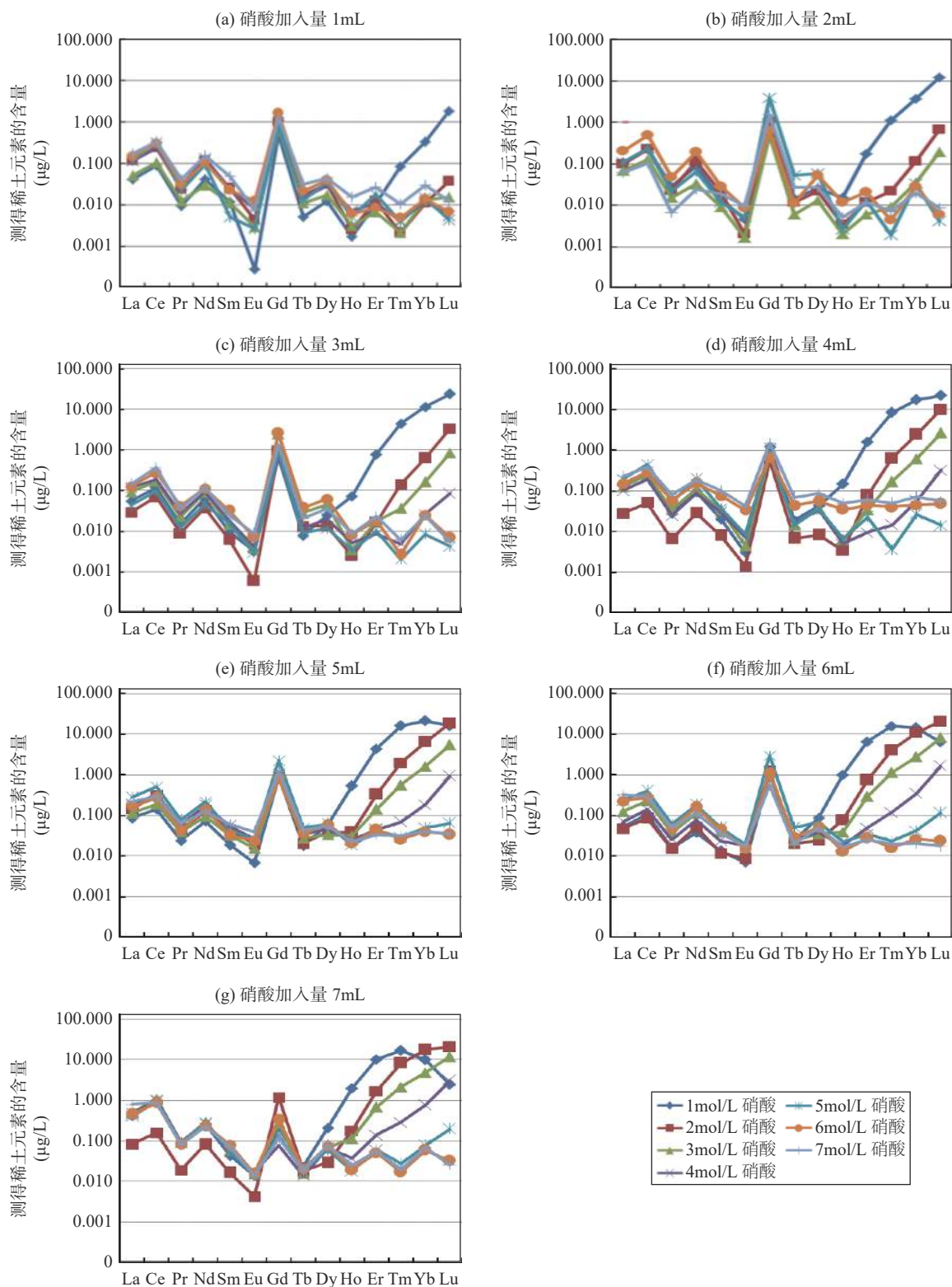


图2 分别淋洗 1~7mL 相应浓度的硝酸后测得稀土元素含量

Fig. 2 Content of REEs after eluted with 1-7mL HNO_3 with different concentrations.

盐酸加入到 5mL 时, 稀土元素已全部洗脱, 所有洗脱液中也基本不存在铀基体(铀含量为 ng/kg 量级)。加入浓度为 4mol/L 和 5mol/L 盐酸各 1mL 洗脱, 测

得的铀量比加入浓度为 3mol/L 时的铀量浓度大, 故 3mol/L 盐酸洗脱稀土元素是最佳酸度。进行铀矿浓缩物中稀土元素吸附洗脱时, 铀上柱量可选择低于

柱容量一半(小于 20mg), 盐酸洗脱液酸度可选择 3mol/L, 洗脱体积选择 5mL, 可将稀土全部洗脱出, 而铀基本不被淋洗出来。

2.3 方法加标回收实验和检出限

称取 3 份八氧化三铀标准物质 GBW04205, 每份约为 22mg, 分别加入硝酸完全溶解后, 用移液枪准确加入 1mL 102ng/mL 稀土元素标准溶液 (CLMS-1), 同时也进行称重, 蒸干, 用 1mL 3mol/L 硝酸提取; 用 3mol/L 硝酸上柱 (预平衡好的柱子) 分离, 再用 1mL 3mol/L 硝酸淋洗, 加入 2mL 50% 亚沸后的盐酸转化树脂体系, 然后分批加入, 一次加入 1mL, 总计共加入 5mL 3mol/L 盐酸进行洗脱, 称重并将溶液稀释至硝酸的浓度为 3%, 用 ICP-MS 测定稀土元素含量, 回收率见表 2。可以看出, 使用 3mol/L 硝酸上柱铀矿浓缩物, 3mol/L 盐酸淋洗铀矿浓缩物中的稀土元素, 3 次平行测定除 Gd 回收率在 88.3% ~ 93.9% 之间外, 其余稀土元素回收率都在 93.9% ~ 104.0% 之间。

表 2 建立的铀矿浓缩物中稀土元素分析方法的加标回收率
Table 2 Spiked recovery rate of REEs analysis method in uranium ore concentrates.

稀土元素	加标回收率 (%)		
	第 1 次	第 2 次	第 3 次
La	94.1	101.0	101.0
Ce	94.8	101.0	102.0
Pr	95.3	101.0	102.0
Nd	94.8	101.0	100.0
Sm	93.9	100.0	101.0
Eu	95.5	102.0	102.0
Gd	88.6	93.9	88.3
Tb	94.9	100.0	100.0
Dy	94.9	100.0	99.0
Ho	95.3	102.0	104.0
Er	94.2	101.0	100.0
Tm	96.1	101.0	102.0
Yb	96.2	104.0	102.0
Lu	96.5	101.0	102.0

表 4 八氧化三铀标准物质 GBW04205 中稀土元素的参考值与测定值

Table 4 Recommended values and determined values of REEs content in U₃O₈ standard material GBW04205.

稀土元素	元素含量 参考值 (μg/g)	元素含量分次测定值 (μg/g)						元素含量测定 平均值 (μg/g)
		第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次	
Dy	0.01	0.018	0.024	0.025	0.019	0.020	0.016	0.019
Gd	0.006	0.004	0.006	0.007	0.005	0.005	0.007	0.006
Sm	0.007	0.003	0.003	0.004	0.004	0.004	0.003	0.004
Eu	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001

按照实验方法连续测定 12 份上述全流程的空白溶液, 计算各稀土元素的检出限, 在 0.001 ~ 0.190μg/kg(表 3), 表明该方法的建立可以满足铀矿浓缩物中稀土元素的测定要求。本文方法检出限和 Zsolt 等^[20] 经过 TRU 树脂分离后用 ICP-SFMS 测定的检出限数量级一致, 相比其在直接稀释后测定的检出限低两个数量级, 相比曾江萍等^[24] 对铀矿石中稀土元素测定低三个数量级。主要原因是样品通过树脂分离后稀土元素有较高的预浓缩 (稀释较少), 同时去除铀基体后消除了大量铀基体对稀土信号的抑制; 其次是由于 Ba 离子在铀矿浓缩物洗脱液中的计数小于 10⁴cps, 其氧化物对稀土元素的干扰也可以忽略。

表 3 稀土元素检出限

Table 3 Detection limit of the methods for REEs.

稀土元素	方法检出限 (μg/kg)	稀土元素	方法检出限 (μg/kg)
La	0.078	Tb	0.003
Ce	0.190	Dy	0.017
Pr	0.027	Ho	0.003
Nd	0.116	Er	0.004
Sm	0.027	Tm	0.001
Eu	0.005	Yb	0.006
Gd	0.179	Lu	0.001

2.4 方法正确度

为了验证本方法, 称取国家标准物质 GBW04205 约 22mg 各 6 份, 在同样条件下, 按照同样的实验方法进行化学处理和测定, 测定结果见表 4 和表 5。从表 4 可看出, 采用本文建立的铀矿浓缩物中稀土元素的分析方法, GBW04205 的测定值与其参考值一致, 说明本文建立的方法准确、可靠。而对于未推荐参考值的其他稀土元素, 通过本方法的测定, 本文也给出测定值 (表 5), 这对于后续研究铀氧化物中稀土元素的含量提供了参考价值。

表 5 八氧化三铀标准物质 GBW04205 中无标准值稀土元素的测定值

Table 5 Analytical values of REEs with unrecommended values in U₃O₈ standard material GBW04205.

稀土元素	元素含量分次测定值 (μg/g)						元素含量测定 平均值 (μg/g)
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次	
La	0.016	0.015	0.016	0.020	0.025	0.015	0.018
Ce	0.033	0.035	0.032	0.036	0.037	0.041	0.036
Pr	0.004	0.004	0.004	0.003	0.004	0.003	0.004
Nd	0.014	0.015	0.010	0.011	0.013	0.011	0.012
Tb	0.003	0.004	0.005	0.005	0.003	0.003	0.004
Ho	0.006	0.005	0.006	0.005	0.004	0.005	0.005
Er	0.024	0.025	0.021	0.021	0.020	0.024	0.023
Tm	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.003	0.004
Yb	0.035	0.038	0.027	0.030	0.028	0.026	0.031
Lu	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004

3 铀矿浓缩物样品的稀土元素溯源分析

称取 4 个铀矿浓缩物样品 (编号分别为 1、2、3 和 4) 各 25mg 左右 (精确至 0.00002g), 加入 2mL 亚沸浓硝酸和 2~3 滴氢氟酸, 170℃ 溶解 36h, 开盖, 用超纯水冲洗附着在罐壁的残留样品, 150℃ 蒸干;

加 1mL 浓硝酸 170℃ 继续加热 12h, 打开盖, 超纯水冲洗, 150℃ 蒸干; 再加入 1mL 浓硝酸 170℃ 继续加热 12h, 打开盖, 超纯水冲洗, 150℃ 蒸干。加入 1mL 3mol/L 硝酸, 待样品完全溶解, 按 1.4 节的分离流程进行实验, 分别测定稀土元素含量, 结果见表 6。

表 6 实际铀矿浓缩物样品中稀土元素的测定值

Table 6 Analytical values of REEs content in real UOC samples.

样品编号	La (μg/g)	Ce (μg/g)	Pr (μg/g)	Nd (μg/g)	Sm (μg/g)	Eu (μg/g)	Gd (μg/g)	Te (μg/g)	Dy (μg/g)	Ho (μg/g)	Er (μg/g)	Tm (μg/g)	Yb (μg/g)	Lu (μg/g)
1 [#] -1	0.945	2.21	0.926	0.745	0.503	0.345	0.564	0.214	0.173	0.124	0.103	0.086	0.088	0.079
1 [#] -2	0.907	2.30	0.895	0.707	0.477	0.345	0.511	0.241	0.181	0.106	0.097	0.082	0.100	0.079
1 [#] -3	0.857	2.06	0.842	0.655	0.438	0.293	0.487	0.187	0.146	0.106	0.097	0.094	0.094	0.079
1 [#] -4	0.924	2.35	0.947	0.728	0.431	0.362	0.521	0.214	0.161	0.106	0.103	0.090	0.088	0.079
含量平均值	0.907	2.22	0.905	0.709	0.464	0.328	0.521	0.214	0.165	0.106	0.103	0.090	0.094	0.079
RSD(%)	4.20	5.74	4.94	5.53	7.19	7.61	6.16	8.44	8.58	8.55	4.27	6.28	4.74	5.20
2 [#] -1	0.726	1.83	0.558	0.445	0.301	0.224	0.341	0.160	0.138	0.088	0.079	0.078	0.059	0.039
2 [#] -2	0.730	1.70	0.558	0.475	0.327	0.207	0.311	0.160	0.134	0.088	0.079	0.039	0.059	0.039
2 [#] -3	0.764	1.65	0.579	0.488	0.333	0.207	0.350	0.187	0.126	0.088	0.073	0.078	0.053	0.039
2 [#] -4	0.738	1.78	0.568	0.497	0.307	0.207	0.355	0.160	0.130	0.088	0.079	0.078	0.059	0.039
含量平均值	0.738	1.73	0.568	0.475	0.314	0.207	0.341	0.160	0.134	0.088	0.079	0.078	0.059	0.039
RSD(%)	2.20	4.57	2.19	4.78	4.71	2.89	5.88	2.40	4.00	1.42	2.73	4.10	5.46	5.09
3 [#] -1	1.41	1.75	1.04	0.964	1.27	1.12	2.55	3.10	4.29	6.57	10.3	13.1	16.5	18.4
3 [#] -2	1.25	1.72	0.968	0.938	1.27	1.14	2.61	3.29	4.72	7.16	11.1	14.6	18.5	20.9
3 [#] -3	1.38	1.90	1.06	1.05	1.27	1.21	2.35	3.21	4.72	7.31	11.3	14.2	18.5	20.5
3 [#] -4	1.28	1.76	0.989	0.976	1.28	1.24	2.36	3.18	4.53	7.07	10.9	13.7	17.6	19.6
含量平均值	1.41	1.75	1.04	0.964	1.27	1.12	2.55	3.10	4.29	6.57	10.3	13.1	16.5	18.4
RSD(%)	4.86	4.22	4.35	4.53	0.36	4.53	4.82	2.10	4.32	3.98	3.55	4.22	4.71	5.09
4 [#] -1	4371	6346	4032	2970	2242	164	1144	866	587	350	308	253	258	212
4 [#] -2	4456	6346	4074	2784	2294	171	1163	920	614	367	314	264	242	222
4 [#] -3	4333	6057	3832	2842	2222	163	1071	904	598	357	309	238	248	225
4 [#] -4	4101	5922	3905	2835	2163	156	1080	861	563	341	292	241	249	204
含量平均值	4316	6168	3958	2859	2229	163	1114	888	591	353	306	249	249	216
RSD(%)	3.51	3.46	2.82	2.77	2.42	3.58	4.11	3.23	3.65	3.17	3.03	4.84	2.72	4.35

采用数据显著性差异方法,对样品1和2、样品1和3、样品1和4、样品2和3、样品2和4、样品3和4的稀土元素平均值分别进行分析,结果表明:来自样品1和2两个地区的稀土元素不存在显著差异 ($p=0.502$, $p>0.05$);而分别来自样品1和3 ($p=0.004$)、样品1和4 ($p=0.003$)、样品2和3 ($p=0.003$)、样品2和4 ($p=0.003$)、样品3和4 ($p=0.003$) 两个地区的稀土元素存在极显著差异 ($p<0.01$)。图3为4个样品稀土元素的球粒陨石标准化配分模式图,可以看出样品1和2稀土的分布模式基本相同,都是轻稀土富集,重稀土亏损,曲线向右倾斜, Eu 负异常, Ce 和 Gd 明显正异常,说明样品1和2具有相近的物源^[26],显示为卷状砂岩型铀矿化特征^[27]。样品3中的 Ce 出现正异常, Eu 负异常,曲线为重稀土富集的左倾型,显示为花岗岩型酸交代型铀矿化特征^[28-29]。样品4中的稀土元素含量整体偏高,轻稀土富集,为右倾斜深谷状曲线, Eu 明显负异常,显示为花岗岩型热液类型铀矿化特征^[2,30-31]。从样品1、2、3、4中稀土元素三种不同的分布模式可得出,4个样品有3种不同的地质来源。以上分析表明铀矿浓缩物中的稀土元素可反映出不同地区地质中稀土的组成特征,能为铀矿浓缩物核法证学中溯源研究提供判断依据。

4 结论

建立了一种测定铀矿浓缩物中稀土元素的分离方法。该方法利用 Eichrom TRU 树脂对稀土元素的特殊吸附性,通过条件实验确定了 TRU 树脂对铀和稀土元素的最佳吸附及淋洗硝酸和盐酸的浓度,使

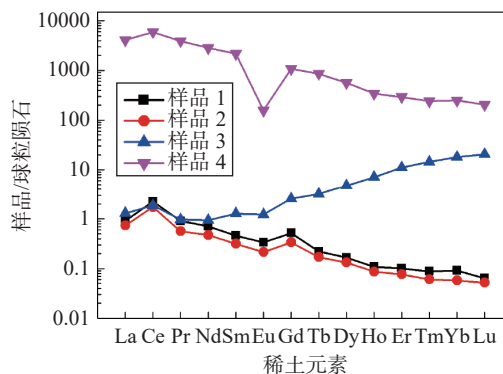


图3 四个铀矿浓缩物样品稀土元素的球粒陨石标准化配分模式图

Fig. 3 Rare earth element chondrite-normalized patterns from four UOC samples.

得铀矿浓缩物中的痕量稀土元素与大量铀基体分离。该方法解决了 ICP-MS 测定铀矿浓缩物中的稀土元素时,大量铀基体和同位素对质谱干扰造成的测量不准确问题,同时也消除了铀基体对仪器的污染,测定精确度高,检出限低。利用该方法对4个不同来源的铀矿浓缩物样品进行分离和测定,结果表明不同来源的铀矿浓缩物稀土元素含量存在较大差异,其稀土元素含量可作为核法证学研究的一种地理溯源判据。

本文在实验测定过程中,由于缺少铀矿浓缩物中稀土元素的标准物质,故采用加标回收进行质量控制,确保了分离及测定的准确性。从八氧化三铀一级标准物质中部分稀土元素的测定结果和所有稀土元素的回收率来看,本文建立的铀矿浓缩物分离和分析方法的检出限低、精密度和准确度高,适合分析大量铀基体中的稀土元素。

Nuclear Forensic Analysis of Rare Earth Elements in Uranium Ore Concentrates

WANG Lan^{1,2}, CHU Quanli², GE Liangsheng^{1*}, JI Jianchen², HUANG Ming³, WU Zhaohui²

(1. Command Center of Natural Resources Comprehensive Survey, China Geological Survey, Beijing 100055, China;

2. State Nuclear Security Technology Center, Beijing 102401, China;

3. Mudanjiang Center of Natural Resources Comprehensive Survey, China Geological Survey, Mudanjiang 157021, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The acidity and volume of TRU resin for the separation of uranium and rare earth elements in uranium concentrate were determined through experimental studies on conditions such as equilibrium solution acidity of the column, rare earth adsorption acidity, leaching acidity, and volume.
- (2) The separation of a large amount of uranium, alkali metals and trace rare earth elements in uranium ore concentrates eliminates interference of homogeneous ectopic number and pollution caused by the uranium during ICP-MS analysis of rare earth elements of uranium ore concentrates.
- (3) The rare earth elements in four uranium ore concentrate samples exhibit different distribution patterns, which indicated that they can be used to trace the geological source of uranium ore concentrates.

ABSTRACT: The distribution pattern of rare earth elements (REEs) in uranium ore concentrates (UOC) is an important fingerprint information for geological source tracing in nuclear forensics. It is particularly important to accurately determine the content of rare earth elements in UOC. Because of the large amount of the uranium matrix effect, the ionization efficiency of rare earth elements is low when determined by ICP-MS, and the results are significantly low. It is most important to remove the uranium matrix for accurately determining rare earth elements in UOC. A rapid separation method for rare earth elements in UOC by study of experimental conditions of Eichrom TRU resin, such as equilibrium solution acidity of column, adsorption acidity, leaching acidity and volume of rare earth elements is established. The content of uranium in eluent is lower than ng/kg, the recovery of REEs ranges from 88.3% to 104.0%, and the detection limit of REEs through ICP-MS analysis is from 0.001 μ g/kg to 0.190 μ g/kg after the separation of uranium and rare earth elements in UOC by TRU Resin. This method is used to determine the standard material GBW04205 for uranium ore, and the measured values are consistent with the standard values. Further analysis of four samples of UOC from different sources shows that the method can accurately determine the rare earth elements in UOC. The established distribution pattern of rare earth elements is effective for the geographical traceability of UOC nuclear forensics.

KEY WORDS: nuclear forensics; uranium ore concentrates; Eichrom TRU resin; rare earth elements; inductively coupled plasma-mass spectrometry

参考文献

- [1] 徐卓, 李力力, 朱留超, 等. Eichrom Sr 树脂用于铀矿浓缩物中铅锶的分离富集研究[J]. 岩矿测试, 2019, 8(1): 55–61.
Xu Z, Li L L, Zhu L C, et al. Application of Eichrom Sr resin to the separation and enrichment of lead and strontium in uranium ore concentrates[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 8(1): 55–61.
- [2] Mercadier J, Cuney M, Lach P, et al. Origin of uranium deposits revealed by their rare element signature[J]. Terra Nova, 2011, 23(4): 264–269.
- [3] 姜小燕, 朱留超, 张燕, 等. 铀芯块的核法证分析及初步溯源[J]. 原子能科学技术, 2020, 54(2): 373–378.
Jiang X Y, Zhu L C, Zhang Y, et al. Study on nuclear forensic analysis and preliminary attribution of uranium pellet[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2020, 54(2): 373–378.
- [4] Keegan E, Kristo M J, Toole K, et al. Nuclear forensics: Scientific analysis supporting law enforcement and nuclear security investigations[J]. Analytical Chemistry, 2016, 88(3): 1496–1505.
- [5] 姜小燕, 李力力, 杜志明. 铀矿石浓缩物的地理溯源特征属性分析技术研究现状[J]. 原子能科学技术, 2020, 54(11): 2014–2023.
Jiang X Y, Li L L, Du Z M. Research status of geological traceability analysis of uranium ore concentrate[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2020, 54(11): 2014–2023.
- [6] Victoria E, Devlin McLoughlin D, Quinn R, et al. Determining provenance of uranium ore concentrates using $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ [J]. Talanta, 2023, 253: 124088.
- [7] Keegan E, Kristo M J, Colella M, et al. Nuclear forensic analysis of an unknown uranium ore concentrate sample seized in a criminal investigation in Australia[J]. Forensic Science International, 2014, 240(3): 111–121.
- [8] 邵学鹏, 王昌斌, 汤磊, 等. 核取证的常用分析技术与研究进展[J]. 核材料与工程, 2015, 35(4): 757–765.
Shao X P, Wang C B, Tang L, et al. Analytic techniques and progress in nuclear forensics[J]. Nuclear Science and Engineering, 2015, 35(4): 757–765.
- [9] Alexandre L, Marycel E, Maria A. An overview of spectrometric techniques and sample preparation for the determination of impurities in uranium nuclear fuel grade[J]. Microchemical Journal, 2013, 106(1): 194–201.
- [10] 黄声慧, 王同兴, 李力力, 等. 元素成像技术在核法证中的应用研究进展[J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(6): 732–738.
Huang S H, Wang T X, Li L L, et al. Development and application of elemental imaging technology in nuclear forensics[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2024, 14(6): 732–738.
- [11] 韩萧萧, 梁涛, 王思雨, 等. 电感耦合等离子体质谱联用技术在稀土元素物源指示研究中的应用进展[J]. 岩矿测试, 2023, 42(1): 1–15.
Han X X, Liang T, Wang S Y, et al. A review of research progress on provenance indication of rare earth elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry hyphenated techniques[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(1): 1–15.
- [12] 陈晓薇, 陈秀玲, 周笑笑, 等. 霍童溪表层沉积物稀土元素特征及其物源示踪分析[J]. 地球环境学报, 2021, 12(5): 526–539.
Chen X W, Chen X L, Zhou X X, et al. Characteristics and trace analysis of rare earth elements in surface sediment of Huotong River[J]. Journal of Earth Environment, 2021, 12(5): 526–539.
- [13] Wang L Q, Han X X, Liang T, et al. Discrimination of rare earth element geochemistry and co-occurrence in sediment from Poyang Lake, the largest freshwater lake in China[J]. Chemosphere, 2019, 217: 851–857.
- [14] Nance W B, Taylor S R. Rare-earth element patterns and crustal evolution- II. Archean sedimentary-rocks from Kalgoorlie, Australia[J]. Geochimica Cosmochimica Acta, 1977, 41(2): 225–231.
- [15] Keegan E, Kristo M J, Colella M, et al. Nuclear forensic analysis of an unknown uranium ore concentrate sample seized in a criminal investigation in Australia[J]. Forensic Science International, 2014, 240: 111–121.
- [16] Spano T L, Simonetti A, Balboni E, et al. Trace element and U isotope analysis of uraninite and ore concentrate: Applications for nuclear forensic investigations[J]. Applied Geochemistry, 2017, 84: 277–285.
- [17] Mu L, Zhao Y G, Zhao L F, et al. Tracing origins of uranium ore concentrates (UOCs) by multidimensional statistical analysis of rare-earth impurities[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2015, 30: 396–402.
- [18] Shao X P, Bu W T, Ni Y Y, et al. Origin assessment of uranium ores using multivariate statistical method based on their rare-earth elemental parameters[J]. Nuclear Analysis, 2022, 1(3): 1–7.
- [19] Shiho A, Andreas L. LA-ICP-MS of rare earth elements concentrated in cation-exchange resin particles for origin attribution of uranium ore concentrate[J]. Talanta, 2015(135): 41–49.
- [20] Zsolt V, Judit K, Maxim P, et al. Identification of uranium signals relevant for nuclear safeguards and

- forensics[J]. *Journal of Radioanalysis Nuclear Chemistry*, 2017, 312: 639–654.
- [21] Balboni E, Simonetti A, Spano T, et al. Rare-earth element fractionation in uranium ore and its U(VI) alteration minerals[J]. *Applied Geochemistry*, 2017, 87(C): 84–92.
- [22] 陈彦, 赵永刚, 李力力, 等. 电感耦合等离子体质谱测定铀样品年龄方法研究[J]. *原子能科学技术*, 2020, 54(7): 1199–1204.
- Chen Y, Zhao Y G, Li L L, et al. Age dating of uranium sample by ICP-MS[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2020, 54(7): 1199–1204.
- [23] Vargaa Z, Katonab R, Stefänkab Z, et al. Determination of rare-earth elements in uranium-bearing materials by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2010, 80: 1744–1749.
- [24] 曾江萍, 王家松, 朱悦, 等. 敞开酸溶-电感耦合等离子体质谱法测定铀矿石中15种稀土元素[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(5): 789–797.
- Zeng J P, Wang J S, Zhu Y, et al. Determination of 15 rare earth elements in uranium ore by open acid dissolution-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(5): 789–797.
- [25] 万建军, 潘春蓉, 严杰, 等. 应用电子探针-扫描电镜研究陕西华阳川铀稀有多金属矿床稀土矿物特征[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(1): 145–155.
- Wan J J, Pan C R, Yan J, et al. EMPA-SEM study on the rare earth minerals from the Huayangchuan uranium rare polymetallic deposit, Shaanxi Province[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(1): 145–155.
- [26] 余关美, 时国. 赣中相山铀矿田基底变质岩稀土元素特征及其地质意义[J]. *东华理工大学学报(自然科学版)*, 2015, 38(4): 350–370.
- Yu G M, Shi G. Characteristics of rare earth elements and the geological significance of the basement metamorphic rocks in Xiangshan uranium ore field in Central Jiangxi Province[J]. *Journal of East China Institute of Technology (Natural Science Edition)*, 2015, 38(4): 350–370.
- [27] Enrica B, Nina J, Tyler S, et al. Chemical and Sr isotopic characterization of North America uranium ores: Nuclear forensic applications[J]. *Applied Geochemistry*, 2016, 74: 24–32.
- [28] 刘政国, 林锦荣, 王勇剑, 等. 江西相山铀矿田铀矿物稀土元素特征及富集机制探讨[J]. *铀矿地质*, 2023, 39(3): 375–394.
- Liu Z G, Lin J R, Wang Y J, et al. Characteristics of REE in uranium minerals and its enrichment mechanism in Xiangshan uranium ore field, Jiangxi[J]. *Uranium Geology*, 2023, 39(3): 375–394.
- [29] 陈佑纬, 胡瑞忠, 骆金诚, 等. 桂北沙子江铀矿床沥青铀矿原位微区年代学和元素分析: 对铀成矿作用的启示[J]. *岩石学报*, 2019, 35(9): 2679–2694.
- Chen Y W, Hu R Z, Luo J C, et al. *In-situ* mineral chemistry and chronology analyses of the pitchblende in the Shazijiang uranium deposit and their implications for mineralization[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2019, 35(9): 2679–2694.
- [30] Hartwig E F, Sibylle S, Helene B. Uraninite chemistry as forensic tool for provenance analysis[J]. *Applied Geochemistry*, 2014, 48: 104–121.
- [31] Pierre M, Julien M, Julien P, et al. Post-crystallization alteration of natural uraninites: Implications for dating, tracing, and nuclear forensics[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 249: 138–159.