

УДК 544.582.2

*О. Б. Лысенко, Ю. Н. Демихов**ГУ “Институт геохимии окружающей среды НАН Украины”, г. Киев***ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТНОГО ИЗОТОПНОГО ЭФФЕКТА
ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ УРАНА**

Исследовано влияние магнитного изотопного эффекта на реакции радикальных пар, содержащих радикал-ион UO_2^{2+} , что в дальнейшем может быть использовано в новом способе разделения изотопов урана в химических реакциях.

Ключевые слова: изотопные соотношения, тяжелые элементы, магнитный изотопный эффект, спиновые моменты, синглетные и триплетные состояния, спин-селективная химическая реакция, электрон-ядерное сверхтонкое взаимодействие, изотопы урана.

Статья посвящается памяти академика НАН Украины Э. В. Собоновича, крупного ученого, многолетнего научного руководителя этих работ

В различных отраслях человеческой деятельности находят применение моноизотопные или обогащенные одним изотопом препараты. Очень часто требуется обогащение плед нечетным изотопом, например, ^{13}C , ^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{15}N , ^{235}U , ^{239}Pu и т. д. Наибольший практический интерес представляет плед изотопов урана, и именно для урана, являющегося основным компонентом ядерного топлива, остро стоит проблема очистки от четных изотопов ^{232}U , ^{234}U , ^{236}U , ^{238}U . Для изотопов урана ^{235}U и ^{238}U масс-зависимые методы изотопного разделения (центрифугирование, диффузия, аэродинамические сопла и т. п.) в настоящее время хорошо разработаны и позволяют достичь требуемых результатов. Для остальных членов пледы применение масс-зависимых методов изотопного разделения приводит к накоплению паразитных четных изотопов ^{232}U , ^{234}U , ^{236}U до недопустимо высоких концентраций. Именно это является одной из причин того, что отработанное ядерное топливо реакторов, ранее рассматривавшееся в США как потенциальное сырье, в настоящее время переведено в отходы и не планируется к переработке.

В этой статье авторы останавливаются на исследовании влияния масс-независимого магнитного изотопного эффекта (МИЭ) на реакции радикальных пар, содержащих радикал-ионы с тяжелым радикалом UO_2^+ , что в дальнейшем может быть использовано при решении практических задач — разработке новых способов разделения изотопов урана в химических реакциях за счет различия магнитных свойств изотопов. МИЭ на уране может быть положен в основу метода разделения изотопов урана-234, 235 и 238.

С 2002 года в ГУ “Институт геохимии окружающей среды НАН Украины” под руководством академика НАН Украины Эмлена Владимировича Собоновича начало активно развиваться новое направление ядерной химии, которое основано как на изучении фундаментальных свойств ядер

изотопов разной четности одного элемента, так и на особенностях их поведения в живых и неживых природных системах [1—4]. Одной из приоритетных задач, изучаемых ядерной химией, является исследование взаимосвязи между изменением структуры электронных оболочек атомов или молекул, с одной стороны, и различиями в фундаментальных свойствах четных и нечетных ядер изотопов, с другой. Различия, лежащие в основе этих фундаментальных параметров, влияют как на кинетику химических реакций молекул разного изотопного состава, так и на различие в энергетическом состоянии и ядерном магнетизме системы.

За последние 10 лет авторами были изучены особенности поведения плед изотопов H, C, Mg, Fe в биосистемах, что, совместно с изучением большого массива литературных данных об изотопах N, O, Zn, Hg, позволило установить различия в поведении изотопов этих элементов [5]. Эти различия, предположительно, связаны с четностью ядер изотопов, что обуславливает необходимость применения более строгого подхода к моделированию процессов фракционирования изотопов разной четности одного и того же элемента, т. к. данные, полученные для изотопов одной четности, могут оказаться нерепрезентативными для изотопов другой четности. Как литературные данные, так и результаты наших экспериментов показали, что процессы накопления четных и нечетных изотопов могут отклоняться от правила плед, суть которого заключается в закономерном изменении поведения изотопов химического элемента пропорционально их массам. Причем эти отклонения не зависят ни от степени стабильности химического элемента, ни от его концентрации. Таким образом, существующее на сегодняшний день положение об идентичности физических и химических свойств изотопов, согласно которому радиоактивные изотопы химического элемента ведут себя аналогично его стабильным изотопам, требует уточнения,

а именно: *радиоактивные изотопы одной четности ведут себя аналогично стабильным изотопам этой же четности* [6]. Так, в случае углерода, было показано, что четный радиоактивный изотоп углерода ^{14}C в окружающей среде ведет себя как стабильный изотоп ^{12}C , а, в случае водорода, тритий — как нечетный протий [7, 8]. Такие несоответствия, по мнению Э. В. Собоновича, не могут быть обусловлены только радиоактивностью отдельно взятых изотопов, а, вероятнее всего, обусловлены различиями в ядерных характеристиках их атомов.

Разделение изотопов урана в спин-селективных реакциях на основании МИЭ в течение более тридцати лет является актуальной задачей, при этом особый интерес представляет изотоп ^{235}U .

Теория атомного ядра, на которой базируются описания ядерных свойств изотопов, представляет собой едва ли не самую обширную область современной физики [9, 10]. Ядерные силы, удерживающие нуклоны в ядре, обязаны своим происхождением сильному взаимодействию, которое во много раз интенсивнее электростатических сил. Одной из основных характеристик ядерных сил является их независимость от зарядового состояния нуклонов, в результате которой взаимодействие двух протонов, двух нейтронов или нейтрона и протона одинаково, если одинаковы состояния относительного движения этих пар частиц и их спиновые состояния. Поэтому ядерные свойства нуклидов будут главным образом определяться числом нуклонов в ядре и сильно различаться в семействе изотопов, принадлежащем одному химическому элементу в отличие от физико-химических свойств, определяемых количеством электронов в атоме [11, 12].

Химическими реакциями управляет (т. е. разрешает или запрещает) энергия и угловой момент (спин) реагентов. Запрет по энергии не категоричен: если ее не хватает, то всегда есть обходной путь — туннелирование. Запрет по спину очень строгий, т. к. он следует из принципа Паули, разрешающий электронам двух атомов создавать химическую связь только в том случае, когда они находятся в синглетном спиновом состоянии и их спиновые моменты направлены противоположно. Изучением химических реакций, протекание которых определяются спиновыми состояниями реагентов, занимается спиновая химия, основанная на универсальном и фундаментальном принципе — любая химическая реакция разрешена лишь в том случае, если полные спины продуктов и реагентов совпадают. При отсутствии этого тождества реакция запрещена [13—15].

Магнитные взаимодействия, будучи пренебрежительно малыми, изменяют спины реагирующих молекул в предреакционном состоянии и превращают спин запрещенной реакции в спин разрешенной.

Открытие магнитного изотопного эффекта — крупное событие в современной химии, сравнимое

по своей значимости с открытием кинетического и термодинамического изотопных эффектов. Скорость спин-селективной химической реакции зависит от магнитного момента ядер реагентов и электрон-ядерного сверхтонкого взаимодействия (СТВ). В отличие от классического масс-зависящего изотопного эффекта, согласно которому разделяются легкие и тяжелые ядра, магнитный изотопный эффект помогает сортировать магнитные и немагнитные ядра.

Ядерно-спиновая сортировка впервые была установлена в 1976 году А. Л. Бучаченко с сотрудниками [16]. Ядерно-спиновая селекция происходит в триплетных парах радикалов, в результате чего обеспечивается разделение магнитных и немагнитных изотопов для всех ядер, включая и уран. На сегодняшний день МИЭ обнаружен у 10 химических элементов: H, N, O, Mg, S, Si, Ge, Sn, Hg и U [17].

Магнитный изотопный эффект в радикальных реакциях возникает из-за влияния магнитного момента ядер на динамику синглет-триплетных переходов (СТ) в радикальных парах (РП). В РП одним из механизмов СТ переходов является сверхтонкое взаимодействие (СТВ) неспаренных электронов радикалов с магнитными ядрами и если СТВ вносит заметный вклад в спиновую динамику РП, то изотопным замещением можно на нее влиять, т. к. разные изотопы характеризуются разным СТВ. Например, при замещении водорода дейтерием масштаб СТВ уменьшается примерно в 4 раза. Таким образом, МИЭ возникает из-за того, что в радикальных парах с разным изотопным составом эффективность СТ переходов индуцируемых СТВ с магнитными ядрами различаются.

МИЭ представляет большой интерес с точки зрения изотопного разделения тяжелых элементов, так как изотопный эффект, обусловленный различием масс изотопов, очень мал. Поэтому МИЭ, в принципе, может быть использован для разработки технологически конкурентоспособных методов изотопного разделения в случае тяжелых элементов. МИЭ также может найти применение для разделения ядерных изомеров. Были также высказаны интересные предположения о возможности объяснить в рамках МИЭ некоторые аномалии в распределении изотопов в космосе и геологических объектах [17].

На сегодняшний день большинство вопросов, возникающих при изучении спиновой природы возбужденного состояния иона уранила (UO_2^{2+}), его магнитных свойств, влияния магнитного момента ядра урана на спиновое поведение радикальных пар с участием парамагнитного иона уранила, по-прежнему остаются актуальными.

Методика эксперимента. Для изучения МИЭ в реакции фотовосстановления уранил-нитрата *p*-метоксифенолом были взяты исходные образцы,

обедненные делящимся изотопом — ураном-235 ($^{235}\text{U} / ^{238}\text{U}=0,00455$), в отличие от работ А. Л. Бучаченко, где был использован образец уранил-нитрата, обогащенный ураном-235 ($^{235}\text{U} / ^{238}\text{U}=8,93$) [18].

Для исследования готовились тяжеловодные растворы следующих концентраций: $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2]=8 \cdot 10^{-3}$ N, $[p\text{-метоксифенол}]=5 \cdot 10^{-2}$ N, $[\text{NH}_4\text{F}]=1$ N и $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0,25$ N. Соль уранил-нитрата получали путем растворения обедненного урана в концентрированной азотной кислоте с последующим ее упариванием до образования сухого остатка.

Выбор тяжелой воды в качестве среды для проведения эксперимента был обусловлен тем фактом, что энергии связи H–O и D–O несколько отличаются между собой. Энергия разрыва связи D_2O составляет 508,2 кДж/моль, а H_2O — 498,7 кДж/моль. Поэтому для уменьшения вероятности быстрого обратного протонирования новообразованной триплетной пары, которая еще не успела претерпеть триплет-синглетную конверсию, в качестве среды проведения эксперимента была выбрана D_2O .

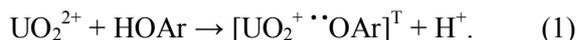
Не исключено, что разделение изотопов урана методом, основанным на магнитном изотопном эффекте, возможно и без участия D_2O [19].

Приготовленные растворы смешивали в равной пропорции и помещали в кварцевый сосуд. Затем раствор обескислороживали путем продувки аргоном и герметично закрывали сосуд.

Далее растворы подвергались облучению светом полного спектра ультрафиолетовой лампы ДРШ-500 (260...600 нм). По мере облучения в растворе появлялась взвесь UF_4 . Облучение прекращали, не доводя реакцию образования UF_4 до конца. После прекращения облучения суспензию декантировали при помощи центрифуги. В отделенном осадке UF_4 и регенерированном уранил-нитрате измеряли изотопные соотношения урана. Соотношения изотопов урана измеряли на твердофазном масс-спектрометре МИ-1201.

Обсуждение результатов эксперимента.

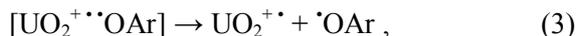
При облучении исследуемых растворов и фотовозбуждении уранила (UO_2^{2+}) происходит депротонирование p -метоксифенола. При этом возникает радикальная пара, которая находится в триплетном состоянии [18]:



Сравнение эффективности методов разделения урана

| Метод разделения | Коэффициент обогащения | Ссылка |
|----------------------------|------------------------|---------------------|
| Химическое разделение | 1,00130...1,00725 | [20—22] |
| Лазерное разделение | 1,01 | [23, 24] |
| Газовая диффузия | 1,00429 | [25] |
| Центрифугирование | 1,026...1,233 | [25] |
| Магнитный изотопный эффект | 1,040 | Данное исследование |

Далее радикальная пара может либо регенерировать (2), либо диспропорционировать (3):



Регенерации уранила (2) предшествует триплет-синглетная конверсия пары. Именно на этой стадии уранил обогащается изотопом ^{235}U , а ураноил ($\text{UO}_2^{+ \cdot}$) в ходе реакции диссоциации обедняется этим изотопом (3). Конечным продуктом ураноила в ходе реакций диспропорционирования и взаимодействия с фторид-ионами становится UF_4 (4).

Масс-спектрометрические измерения (более 30 по каждому компоненту) изотопного состава UF_4 ($^{235}\text{U} / ^{238}\text{U}=0,00446$) и регенерированного уранила ($^{235}\text{U} / ^{238}\text{U}=0,00464$) показали, что эффективность разделения $^{235}\text{U} / ^{238}\text{U}$ за один цикл составляет 1,040.

Расчет коэффициента обогащения за один цикл K проводился следующим образом:

$$K = [\lambda_p / (1 - \lambda_p)] / [\lambda_o / (1 - \lambda_o)],$$

где λ_o , λ_p — степень обогащения осадка UF_4 и регенерированного уранила в растворе, соответственно.

Степень обогащения λ определяется по формуле

$$\lambda = n(^{235}\text{U}) / [n(^{238}\text{U}) + n(^{235}\text{U})] \approx n(^{235}\text{U}) / n(^{238}\text{U}),$$

где $n(^{235}\text{U})$, $n(^{238}\text{U})$ — количество атомов изотопов ^{235}U и ^{238}U , соответственно.

Среди существующих методов разделения (см. табл.) метод, основанный на магнитном изотопном эффекте, оказался одним из самых эффективных.

В настоящее время авторы продолжают работы по изучению фракционирования изотопов урана в его окислах (уранинит и настуран) природного изотопного состава Желтореченского железуранового месторождения.

Выводы

1. Проведенные нами исследования показали, что фракционирование изотопов урана с помощью МИЭ возможно как для обогащенных, так и для обедненных делящимся ураном-235 образцов. Причем в последнем случае открываются новые перспективы практического использования обедненного урана.

2. Использование фракционирования изотопов урана с помощью МИЭ при дальнейшем его изучении и разработке соответствующих технологий может стать перспективным методом для получения ядерного топлива из накопившихся отходов, что будет способствовать уменьшению как объема накопленных отходов, так и экономических затрат на их захоронение.

3. Большинство естественных и искусственных долгоживущих изотопов урана, содержащихся в отработанном ядерном топливе, представлены четными изотопами (уран-232, 234, 236), которые ухудшают энергетические характеристики ядерного топлива. Поскольку названные изотопы — четные, можно предположить, что МИЭ позволит произвести их успешное отделение на этапе обогащения урана-235, а, следовательно, МИЭ, основанный на масс-независимом разделении изотопов, может

решить проблему накопления сопутствующих четных изотопов (уран-236, 234, 232) при обогащении урана для получения ядерного топлива.

4. МИЭ может стать перспективным методом обогащения урана ядерного топлива, который не сопровождается накоплением легких изотопов урана (уран-236, 234, 232), являющихся активными поглотителями тепловых нейтронов, что позволит повысить качественные характеристики топлива и улучшить экономические показатели реактора.

Авторы также выражают благодарность первооткрывателю МИЭ А. Л. Бучаченко за внимание к этой работе.

Список использованной литературы

1. *Sobotovich E. V. Man and the Geosphere / E. V. Sobotovich, I. V. Florinsky, O. B. Lysenko, D. M. Grodzinsky. — New York : Nova Science Publishers, 2010. — P. 33—68.*
2. Естественное внутримолекулярное фракционирование стабильных изотопов биогенных элементов в организме человека / О. В. Карпушко, О. В. Лысенко, Н. А. Скульский, Э. В. Собонович, В. Б. Шатило // Журнал АМН Украины. — Киев, 2009. — Т. 15, вып. 4. — С. 631—651.
3. Изотопная информация о функциональном состоянии организма как потенциальная основа для создания доклинических методов диагностики. / О. В. Карпушко, О. В. Лысенко, Н. А. Скульский, Э. В. Собонович, В. Б. Шатило // Вестник Санкт-Петербургской медицинской академии им. И.И. Мечникова. — Санкт-Петербург, 2009. — № 211 (31). — С. 211—217.
4. *Демихов Ю. Н. Влияние сорбции на изотопный состав воды флюида газовой-жидких включений / Ю. Н. Демихов // XIX Симпозиум по геохимии изотопов им. акад. Виноградова. — М. : Акварель, 2010. — С. 94—96.*
5. *Собонович Э. В. Геохимия стабильных изотопов некоторых биогенных элементов в биосфере / Э. В. Собонович, О. В. Лысенко, Ю. Н. Демихов, Н. А. Скульский // Збірник наукових праць ДУ “ІГНС НАН України”. — Киев, 2013. — Вип. 22. — С. 43—68.*
6. *Собонович Э. В. Триады изотопов водорода и углерода в природных системах / Э. В. Собонович, Ю. Н. Демихов, О. В. Лысенко, Н. А. Скульский // Седьмая Российская конференция по радиохимии “Радиохимия 2012” : Тезисы докладов, г. Димитровград, 15—19 октября 2012 г. — Димитровград : ООО “ВДВ “ПАК”, 2012. — С. 349.*
7. *Скульский Н. А. Особенности поведения стабильных и радиоактивных изотопов водорода и углерода в биологических системах / Н. А. Скульский, О. В. Лысенко, Ю. Н. Демихов, Э. В. Собонович // Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования в физиологии и медицине. — Санкт-Петербург, 2010. — Т. 4. — С. 154—161.*
8. *Скульский Н. А. Фракционирование триады изотопов водорода : теория, эксперимент, перспективы / Н. А. Скульский, О. В. Лысенко, Ю. Н. Демихов, Э. В. Собонович // Збірник наукових праць ДУ “ІГНС НАН України”. — Киев, 2011. — Вип. 19. — С. 77—86.*
9. *Семенов И. П. Строение и систематика атомных ядер / И. П. Семенов. — М. : Наука, 1990. — 110 с.*
10. *Бор О. Структура атомного ядра : Т. 1 / О. Бор, Б. Моттельен. — М. : Мир, 1971. — 456 с.*
11. *Горбачев В. М. Основные характеристики изотопов тяжелых элементов : 2-е изд. / В. М. Горбачев, Ю. С. Замятина, А. А. Лобов. — М. : Атомиздат, 1975. — 207 с.*
12. *Селигман Г. Изотопы в повседневной жизни / Г. Селигман. — МАГАТЭ, 1991. — 136 с.*
13. *Бучаченко А. Л. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях / А. Л. Бучаченко, Р. З. Сагдеев, К. М. Салихов. — Новосибирск : Наука, 1978. — 296 с.*
14. *Salikhov K. M. Spin polarization and magnetic effects in radical reactions / K. M. Salikhov, Yu. N. Molin, R. Z. Sagdeev, A. L. Buchachenko. — Amsterdam : Elsevier, 1984. — 419 p.*
15. Изотопное обогащение, вызванное магнитными взаимодействиями в химических реакциях / А. Л. Бучаченко, Е. М. Галимов, В. В. Ершов, Г. А. Никифоров, А. Д. Першин // ДАН СССР. — 1976. — Т. 228. — С. 379—381.
16. *Бучаченко А. Л. Магнитные эффекты в реакциях фотовосстановления солей уранила / А. Л. Бучаченко, И. В. Худяков // XIV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии : Рефераты докладов и сообщений. — М. : Наука, 1989. — Т. 1. — С. 40*
17. *Бучаченко А. Л. Новая изотопия в химии и биохимии / А. Л. Бучаченко. — М. : Наука, 2007. — 190 с.*
18. *Бучаченко А. Л. Магнитный изотопный эффект в фотохимических реакциях восстановления нитрата уранила / А. Л. Бучаченко, И. В. Худяков, Е. С. Климчук, Н. А. Голубкова // Известия АН СССР. Сер. Хим. — 1990. — № 8. — С. 1902—1903.*
19. *Лысенко О. В. Роль магнитного эффекта при фракционировании изотопов урана / О. В. Лысенко, Ю. Н. Демихов, Н. А. Скульский, Э. В. Собонович // Химическая физика. — 2014. — Т. 33, № 12. — С. 1—4.*
20. *Glueckauf K. Theory of chromatography. VIII. The separation of lithium isotopes by ion exchange and of neon isotopes by low-temperature adsorption columns / E. Glueckauf, K. H. Barker, G. P. Kitt // Disc. Faraday Soc. — 1949. — V. 7. — P. 199—213.*
21. *Isotope exchange process : Pat. USA 2787587 (1957). Author : R. W. Woodard.*
22. *Способ химического разделения изотопов урана : Пат. РФ 2120329 (1998). Авторы : А. Н. Жиганов,*

- В. М. Кондаков, В. М. Короткевич, А. С. Рябов, Е. Н. Семенов, С. Н. Круглов.
23. *Сазыкин А. А.* Методы разделения изотопов урана / А. А. Сазыкин, М. В. Веселова, Ю. В. Смирнов, И. Д. Соколова // Атомная техника за рубежом. — 1977. — № 3. — С. 19—28.
24. *Орлов А. А.* Газофазные методы разделения / А. А. Орлов. — Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2009. — 286 с.
25. *Золотарев В. С.* Изотопов разделение / В. С. Золотарев // Большая Советская Энциклопедия : изд. 3-е. — М. : “Советская Энциклопедия”, 1972. — Т.10. — С. 107—109.

Получено 20.11.2014