



بیست و یکمین کنفرانس هشتای ایران

۷ و ۶ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان

مروری بر غنی سازی میکروبی اورانیوم

ادیب ظاهری عبدهوند، علیرضا کشتکار، فائزه فاطمی

سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای

چکیده:

احیا و رسوبدهی اورانیوم توسط اکتیویز دو دهه‌ی پیش تاکنون باهدف جلوگیری ازانتشار آندرمحیط موردتوجه بسیاری از محققین قرار گرفته و مقالات متعددی در این زمینه چاپ شده است. در تعداد محدودی از منابع علمی موجود در این زمینه، تغییر ترکیب ایزوتوپی اورانیوم در طول فرایند احیای میکروبی مشاهده شده که قابلیت آنرا در غنی سازی اورانیوم تایید می نماید. دلیل این امر نیز وجود یک اختلاف جزئی در سرعت احیای میکروبی بین دو ایزوتوپ اورانیوم ذکر شده است. فاکتورهای جداسازی مختلفی، بسته به نوع باکتری و شرایط احیا، برای این روش گزارش شده که با بهینه سازی شرایط احیا، امکان افزایش فاکتور جداسازی وجود دارد.

کلیدواژه:

احیا، رسوبدهی، اورانیوم، باکتری، غنی سازی، فاکتور جداسازی

مقدمه

غنی سازی اورانیوم، یکی از مراحل مهم چرخه‌ی سوخت هسته‌ای می باشد. به این منظور، روش‌های مختلفی شامل نفوذ گازی، سانتریفیوژ گازی، آیرودینامیک، نفوذ جرمی، نفوذ حرارتی، لیزر و الکترومغناطیسی وجود دارد که از این میان فقط دو روش اول در ابعاد صنعتی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱]. در برخی از منابع علمی نسبتاً جدید، تفکیک ایزوتوپی اورانیوم طی واکنش احیای میکروبی توسط برخی از باکتری‌های بی‌هوازی تایید و گزارش شده است. لذا فرایند احیای میکروبی می‌تواند به عنوان یک روش بالقوه در غنی سازی اورانیوم به شمار آید [۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹]. در این مقاله، ابتدا به بحث احیای میکروبی اورانیوم پرداخته شده و سپس مباحثی راجع به تغییر ترکیب درصد ایزوتوپی اورانیوم ناشی از احیای میکروبی ارائه شده است.

احیای میکروبی اورانیوم

احیای میکروبی اورانیوم اولین بار در سال ۱۹۶۲ توسط Woolfolk و همکارش با استفاده از باکتری *Micrococcus lactilyticus* و با مصرف هیدروژن (به عنوان دهنده‌ی الکترون) گزارش شد. این کار اگرچه اولین گزارش احیای میکروبی اورانیوم به شمار می‌رود اما میکروبی بودن فرایند احیا در آن اثبات نشده است. گزارش بعدی حدود ۲۹ سال بعد در سال ۱۹۹۱ توسط شخصی به نام D. R. Lovley در مقاله‌ای در مجله-



بیست و یکمین کنفرانس هشتای ایران

۶ و ۷ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان

ی Nature ارائه شد که میکروبی بودن احیای اورانیوم توسط دو باکتری GS-15 و *A. putrefaciens* به خوبی اثبات شده است. لذا در بیشتر مقالات بعدی در این حوزه، به همین مقاله ی آقای Lovley ارجاع می شود [۱۰ و ۱۱]. در کارهای تحقیقاتی بعدی، جنس -

های مختلف باکتریایی از جمله *Geobacter*، *Clostridium*، *Shewanella* و *Desulfovibrio* به منظور احیای میکروبی اورانیوم و استفاده ه قرار گرفته اند [۱۲، ۱۳، ۱۴، ۱۵ و ۱۶].

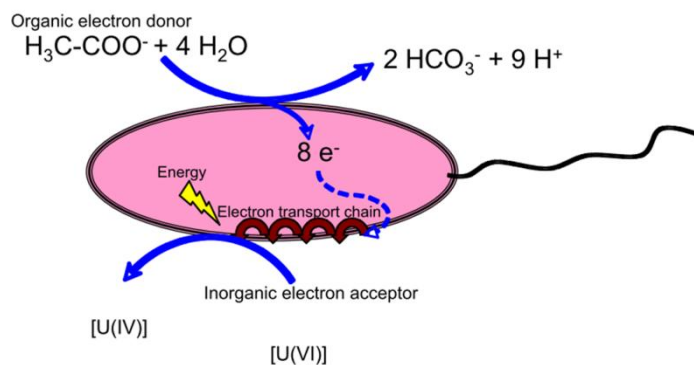
در کارهای تحقیقاتی جدیدتر، بیشتر روی جنس *Geobacter* کار شده است. علت مزیت این باکتری به وجود اندامک های بیاریکوبلند آن با نام *pili* مربوط است که کار انتقال الکترون را تسریع می نماید [۱۳، ۱۷ و ۱۸].

اورانیوم در طبیعت معمولاً در دو حالت اکسایشی U(VI) و U(IV) وجود دارد. تحرک و سرنوشت نهایی اورانیوم در محیط کاملاً به حالت اکسایشی آن وابسته است. اورانیوم شش ظرفیتی (معمولاً به صورت اورانیل UO_2^{2+}) حلالیت بالایی در آب و تحرک بالایی در محیط دارد. در حالیکه فرم کاهش یافته ی اورانیوم (معمولاً به صورت مولکول های اورانینیت UO_2) حلالیت بسیار پایین و در نتیجه تحرک خیلی کمی در آب و محیط دارد [۱۹ و ۲۰].

منظور از احیای میکروبی اورانیوم، تغییر حالت اکسایش اورانیوم از U(VI) به U(IV) با استفاده از باکتری می باشد (شکل ۱). در این فرایند، باکتری الکترون ها را از یک الکترون دهنده (مانند استات، هیدروژن مولکولی یا ...) گرفته و در نهایت به یک گیرنده ی نهایی الکترون (که در اینجا U(VI) است) می دهد. دو مثال از احیای میکروبی اورانیوم در ادامه آمده است [۱۱].

C (۱)

H (۲)



شکل ۱: شماتیک نحوه ی احیای میکروبی اورانیوم توسط باکتری [۲۱]

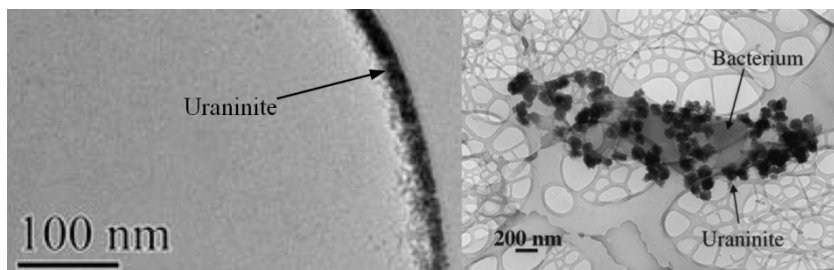
عامل اصلی احیا در باکتری ها، آنزیم های سیتوکروم هستند [۱۷]. به علت طبیعت نامحلول U(IV)، محل تشکیل رسوب را می توان به عنوان شاخصی جهت تعیین محل آنزیم های احیا کننده دانست. تصاویر TEM نشان می دهد که



بست و یکمین کنفرانس هشتای ایران

۱۷ و ۱۸ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان

تشکیل اورانینیتهم در فضا یخار جسلولیوهمدر فضا یپرپلاسمیک امکان پذیر است (شکل ۲)؛ در موارد بسیار محدودی، تشکیل اورانینیت در سیتوپلاسم نیز مشاهده شده است [۲۲].



شکل ۲: تصاویر TEM از تشکیل رسوب سیاه رنگ اورانینیت طی فرایند احیای میکروبی؛ در ناحیه ی خارج سلولی (تصویر سمت راست) [۲۳] و در ناحیه ی پرپلاسمیک (تصویر سمت چپ) [۱۶]

غنی سازی میکروبی اورانیوم

با وجود تكثر مقالات در زمینه ی احیای میکروبی اورانیوم، تعداد منابع علمی موجود در زمینه ی تغییر ترکیب درصد ایزوتوپی اورانیوم طی فرایند احیای میکروبی بسیار محدود است [۲ تا ۹]. نکته ی مهم این منابع علمی، این است که در برخی از آنها ترکیب درصد ایزوتوپ سبک تر اورانیوم در اورانیوم احیا شده نسبت به اورانیوم اولیه بیشتر [۲، ۳ و ۹] و در برخی نیز کمتر [۴ تا ۸] است. مقادیر فاکتورهای جداسازی گزارش شده نیز متفاوت است. در بیشتر همین منابع محدود موجود، از تغییر ترکیب درصد ایزوتوپی اورانیوم به عنوان یک عامل شناساگر جهت تایید فرایند احیا و انجام برخی مطالعات ژئوشیمیایی استفاده شده است. مقدار فاکتور جداسازی آنها نیز بسیار کوچک است [۳ تا ۸]. فقط در دو منبع علمی (یک ثبت اختراع و یک پایان نامه ی دکتری) مقدار فاکتور جداسازی در آن قابل ملاحظه بوده ولذا در آنها از غنی سازی اورانیوم بحث است [۲ و ۹].

به منظور غنی سازی میکروبی، اورانیوم باید با باکتری مناسب در تماس قرار گرفته و بخشی از آن احیا شود. برای رسیدن به یک غنای مطلوب، اورانیوم احیا شده رامی توان پس از اکسایش و انحلال در آب، مجدداً به فرایند احیای میکروبی وارد نمود. تغییر غنای ایزوتوپی در این فرایند، ناشی از اختلاف سرعت احیای دو ایزوتوپ اورانیوم است. فاکتور جداسازی در این روش حدود $1/0.6$ (در ثبت اختراع) و حدود $1/0.3$ (در پایان نامه) گزارش شد که از روش دیفیوژن گازی بسیار بیشتر و از روش سانتریفیوژ گازی کمی کمتر است. حتی با بهینه سازی فرایند، می توان به فاکتور جداسازی بالاتری از روش سانتریفیوژ گازی نیز دست یافت. پارامترهای مختلفی شامل دما، pH، نوع الکترون-دهنده، غلظت اولیه ی اورانیوم، نوع غلظت میکروارگانیزم، مدت زمان انکوباسیون (درجه ی احیا) در این فرایند موثر هستند. باتوجه به آنزیمی بودن فرایند احیای میکروبی اورانیوم، انجام فرایند در سیستم های آنزیمی بدون سلول نیز امکان پذیر است. سرعت احیا در سیستم های بدون سلول نسبت به سیستم های سلولی بیشتر ولی سرعت رسوب دهی آنها کمتر است [۲ و ۹].



بیست و یکمین کنفرانس هشتای ایران

۶ و ۷ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان

غلظت اورانیوم احیا نشده در محلول U_t در فرایند احیا با گذشت زمان از رابطه‌ی ذیل محاسبه می‌شود.

$$U \quad (3)$$

که در این رابطه، U_0 ، غلظت اورانیوم در شروع واکنش (زمان صفر) و k ، ثابت واکنش است. مقدار ثابت واکنش احیا برای ایزوتوپ‌های مختلف اورانیوم، متفاوت است. مقادیر k برای دو ایزوتوپ در جدول آورده شده است [۲].
جدول ۱: مقدار ثابت واکنش احیا k برای دو ایزوتوپ مختلف اورانیوم [۲]

ایزوتوپ	K (hr-1)
U^{235}	$4/17 \pm 0/20 \times 10^{-2}$
U^{238}	$3/83 \pm 0/15 \times 10^{-2}$

طبق رابطه‌ی ۳، غلظت هر یک از دو ایزوتوپ اورانیوم موجود در محلول با گذشت زمان به صورت نمایی کم می‌شود. با توجه به جدول ۱، ایزوتوپ سبک‌تر با سرعت بیشتری احیا می‌شود. لذا در یک مدت زمان معین پس از شروع واکنش احیا، انتظار می‌رود نسبت ایزوتوپ سبک‌تر به کل اورانیوم در رسوب بیش از این نسبت در محلول اولیه باشد [۲]. همچنین فاکتور جداسازی (α) از رابطه‌ی ذیل محاسبه می‌شود.

$$\alpha \quad (4)$$

که X و Y در این رابطه، نسبت جرمی یا مولی ایزوتوپ سبک‌تر به کل اورانیوم به ترتیب در جریان تهی شده و جریان غنی شده هستند. برش نیز یک پارامتر مهم در غنی‌سازی است که از رابطه‌ی ذیل محاسبه می‌شود.

$$\theta \quad (5)$$

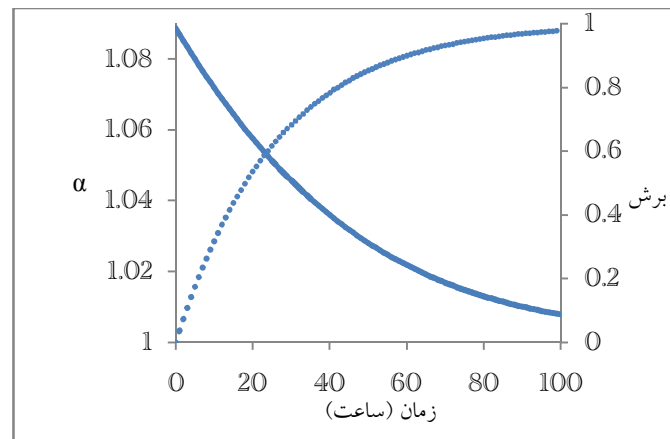
که در این رابطه، M ، دبی (جرمی یا مولی) جریان غنی شده، Z ، دبی جریان خوراک، Y ، کسر (جرمی یا مولی) جزء مطلوب در جریان غنی شده، X ، کسر جزء مطلوب در جریان تهی شده و Z ، کسر جزء مطلوب در جریان خوراک می‌باشد [۱].

با استفاده از روابط ۳، ۴ و ۵ و جدول ۱، می‌توان تغییرات فاکتور جداسازی و برش را با زمان محاسبه نمود (شکل ۲). همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، ضریب جداسازی از یک مقدار بیشینه در ابتدای واکنش احیا شروع شده و با گذشت زمان کم می‌شود. در انتهای واکنش فاکتور جداسازی به عدد میل می‌کند؛ یعنی اگر زمان واکنش آنقدر باشد که همه‌ی اورانیوم احیا شود جداسازی ایزوتوپی رخ نخواهد داد. از طرفی هر چقدر ضریب برش کمتر انتخاب شود، فاکتور جداسازی بیشتری بدست می‌آید.



بیست و یکمین کنفرانس هسته‌ای ایران

۶ و ۷ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان



شکل ۳: نمودار تغییرات فاکتور جداسازی (خط ممتد) و برش (خط چین) با زمان

نتیجه‌گیری

احیا و رسوب‌دهی میکروبی اورانیوم، روشی اثبات شده برای جداسازی اورانیوم از آب می‌باشد. تغییر غنای اورانیوم طی فرایند احیای میکروبی در برخی از منابع علمی تایید شده است. این دستاورد مهم، اگر به حالت بالفعل برسد می‌تواند جایگزین مناسبی برای روش‌های پیچیده‌ی موجود به منظور غنی‌سازی اورانیوم باشد. برای رسیدن به این هدف، بررسی‌های دقیق‌آزمایشگاهی با هدف افزایش α ضروری است.

مراجع

- 1- Manson Benedict, Thomas H. Pigford, Hans Wolfgang Levi, Nuclear Chemical Engineering, Second Edition, 1981.
- 2- Kenneth R. Czerwinski, Martin F. Polz, Uranium enrichment using microorganisms. US Patent 7,452,703 B, 2008.
- 3- Laura K. Rademacher, Craig C. Lundstrom, Thomas M. Johnson, Robert A. Sanford, Juanzho Zhao, Zhao Feng Zhang, Experimentally determined uranium isotope fractionation during reduction of hexavalent U by bacteria and zero valent iron, Environ. Sci. Technol., 40, 6943-6948, 2006.
- 4- Stefan. Weyer, Ariel D. Anbar, Axel Gerdes, Gwyneth W. Gordon, Thomas J. Algeo, Edward A. Boyle, Natural fractionation of $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$, Geochimica et Cosmochimica Acta 72, 345-359, 2008.
- 5- Charles John Bopp, Craig C. Lundstrom, Thomas M. Johnson, Robert A. Sanford, Phillip E. Long, Kenneth H. Williams, Uranium $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ isotope ratios as indicators of reduction: Results from an in situ biostimulation experiment at Rifle, Colorado, U.S.A., Environmental Science and Technology, 1-21, 2010.
- 6- Anirban Basu, Isotopic fractionation of chromium and uranium during abiotic and microbial Cr(VI) reduction and microbial U(VI) reduction, PhD thesis in Geology, University of Illinois, 2013.



بیست و یکمین کنفرانس هشتای ایران

۶ و ۷ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان

- 7- AnirbanBasu, Robert A. Sanford, Thomas M. Johnson, Craig C. Lundstrom, Frank E. Loffler, Uranium isotopic fractionation factors during U(VI) reduction by bacterial isolates, *Geochimica et CosmochimicaActa* 136,100–113, 2014.
- 8- MalgorzataStylo, NadjaNeubert, Yuheng Wang, Stefan Weyer, Rizlan Bernier-Latmani, Uranium isotope fractionation as a signature for biotic reduction processes, *Goldschmidt*, 2404, 2014.
- 9- Lisa Maureen Mullen, Bacterial Influence on Uranium Oxidation Reduction Reactions: Implications for Environmental Remediation and Isotopic Composition, PhD thesis in Nuclear Engineering, Department of Nuclear Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology, 2007.
- 10- Clifford Allen Woolfolk, Helen. R. Whiteley, Reduction of inorganic compounds with molecular hydrogen by *Micrococcus lactilyticus*. I. Stoichiometry with compounds of arsenic, selenium, tellurium, transition and other elements. *J. Bacteriol.*, 84:647–658, 1962.
- 11- Derek R. Lovley, Elizabeth J. P. Phillips, Yurl A. Gorby, Edward R. Landa, Microbial reduction of uranium. *Nature* 350:413–416, 1991.
- 12- Derek R. Lovley, Eric E. Roden, Elizabeth J. P. Phillips, Joan C. Woodward, Enzymatic iron and uranium reduction by sulfate-reducing bacteria. *Marine Geology*, 113, 41-53, 1993.
- 13- Dena L. Cologgi, SanelaLampa-Pastirk, Allison M. Speers, Shelly D. Kelly, Gemma Reguera, Extracellular reduction of uranium via *Geobacter* conductive pili as a protective cellular mechanism, *Environmental Sciences*, 2011.
- 14- Rayford B. Payne, Darren M. Gentry, Barbara J. Rapp-Giles, Laurence Casalot, Judy D. Wall, Uranium Reduction by *Desulfovibriodesulfuricans* Strain G20 and a Cytochrome c3 Mutant, *Applied and environmental microbiology*, 68, (6), 3129–3132, 2002.
- 15- WeiminGao, Arokiasamy J. Francis, Reduction of Uranium (VI) to Uranium (IV) by *Clostridia*, *Applied and environmental microbiology*, 74 (14), 4580–4584, 2008.
- 16- Matthew J. Marshall, Alexander S. Beliaev, Alice C. Dohnalkova, David W. Kennedy, Liang Shi, Zheming Wang, Maxim I. Boyanov, Barry Lai, Kenneth M. Kemner, Jeffrey S. McLean, Samantha B. Reed, David E. Culley, Vanessa L. Bailey, Cody J. Simonson, Daad A. Saffarini, Margaret F. Romine, John M. Zachara, James K. Fredrickson, c-Type Cytochrome-Dependent Formation of U(IV) Nanoparticles by *Shewanellaoneidensis*, *PloS Biology*, 4(8), 1324-1333, 2006.
- 17- Roberto Orellana, Janet J. Leavitt, Luis R. Comolli, RoseannCsencsits, NoemieJanot, Kelly A. Flanagan, Arianna S. Gray, ChingLeang, MounirIzallalen, TündeMester, Derek R. Lovley, U(VI) Reduction by Diverse Outer Surface c-Type Cytochromes of *Geobactersulfurreducens*, *Applied and Environmental Microbiology*, 79 (20), 6369–6374, 2013.
- 18- Melissa Barlett, Kai Zhuang, RadhakrishnanMahadevan, Derek R. Lovley, Integrative analysis of *Geobacter* spp. And sulfate-reducing bacteria during uranium bioremediation, *Biogeosciences*, 9, 1033–1040, 2012.



بیست و یکمین کنفرانس هسته‌ای ایران

۶ و ۷ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان

- 19- Milind S. Thombre, Bruce M. Thomson, Larry L. Barton, Microbial reduction of uranium using cellulosic substrates, HSRC/WERC Joint conference on the environment, Albuquerque, NM, 1996.
- 20- BaohuaGu, Wei-Min Wu, Matthew A. Ginder-Vogel, Hui Yan, Matthew W. Fields, Jizhong Zhou, Scott Fendorf, Craig S. Criddle, Philip M. Jardine, Bioreduction of Uranium in a Contaminated Soil Column, Environ. Sci. Technol., 39, 4841 – 4847, 2005.
- 21- Philip E. Long, Steve B. Yabusaki, P. D. Meyer, Christopher J. Murray, Lucie N'Guessan, 2008, Technical Basis for Assessing Uranium Bioremediation Performance. U.S.NRC, NUREG/CR-6973.
- 22- Judy D. Wall, Lee R. Krumholz, Uranium Reduction, Annu. Rev. Microbiol., 60, 149-166, 2006.
- 23- AbdesselamAbdelouas, Werner Lutze, Weiliang Gong, Eric H. Nuttall, Betty A. Strietelmeier, Bryan J. Travis, Biological reduction of uranium in groundwater and subsurface soil, The Science of the Total Environment, 250,21-35, 2000.