

Problematika recyklace odpadních materiálů ve spojitosti se zařízením pro jadernou fúzi

Ing. Jaroslav Stoklasa, Ph.D., Ing. Bc. Lucie Karásková Nenadálová, Ph.D., Centrum výzkumu Řež; e-mail: Jaroslav.Stoklasa@cvrez.cz; Lucie.Nenadalova@cvrez.cz

Souhrn

Vývoj zařízení v jaderné energetice, zejména elektrárny využívající jadernou fúzi, vyvolává potřebu konstrukčních materiálů přesného chemického složení se specifickým poměrem stabilních izotopů chemického prvku, který je odlišný od průměrného tabelovaného poměru izotopů v přírodě. Obvykle je nežádoucí jeden běžný izotop prvku. Vzniká potřeba nových výrobních technologií, jiného třídění odpadních materiálů a nových postupů pro recyklaci.

Klíčová slova: detritiace, fúze, zařízení DEMO, pevné odpady, frakcionalizace izotopů

Úvod

S postupem znalostí a zvyšováním nároků na materiály roste množství a mění se složení odpadů. Mnohé odpady je možné v současné době přepracovávat na užitečné materiály a znovu využít, dalším trendem je minimalizace odpadů. V souvislosti s vývojem konstrukčních materiálů a zařízení v jaderné energetice se objevuje nový typ odpadního materiálu.

Odlišnost je v tom, že materiály určené pro určité podmínky provozu budou muset být někdy vyrobeny a posuzovány jiným způsobem. Odpadem se může stát chemické individuum, jehož chemické složení, chemická čistota a další stanovené parametry vyhovují. Půjde o materiál chemicky vhodný a složený ze směsi izotopů průměrného složení. Může se stát, že přinejmenším jeden izotop u některého chemického prvku, z které je uvedená látka s běžným poměrem stabilních izotopů složena, nebude vyhovovat podmínkám použití, přičemž ostatní izotopy tohoto chemického prvku uvedeného chemického individua budou naprosto vyhovující. Pro potřeby provozu vedených zařízení bude nutné vyrobit potřebnou chemickou látku bez nežádoucího izotopu a chemická látka s nežádoucím izotopem se pak stává specifickým odpadem. Oddělování jednotlivých izotopů je poměrně časově, energeticky a finančně nákladné. Proto látku se žádoucím izotopem bude nutné recyklovat.

U konstrukčních materiálů je tato okolnost aktuální, ale není nová. Podobná problematika už byla řešena při přepracovávání jaderných paliv například při obohacování uranu.

Odchytky vlastností prvku, izotopů a jejich chemických sloučenin

Vzhledem k tomu, že chemické prvky tvoří sloučeniny z izotopů těchto prvků, sloučeniny mají chemické chování stejně. Nezáleží na poměru izotopů mezi sebou, ale záleží na celkové sumě, počítáno na atomy. Prvky dle běžné literatury jsou zastoupeny v obvyklých poměrech těchto izotopů. Z tohoto poměru izotopů je potom vypočítána atomová hmotnost.

Chemické prvky jsou složeny z různého poměru stabilních izotopů, dále z izotopů dlouhým poločasem rozpadu a z izotopů s krátkou dobou životnosti. Izotopy mají stejné atomové číslo a rozdílné hmotové číslo a atomovou hmotnost. Chemický prvek má v průměru stálý poměr stabilních izotopů, tabelované poměry jsou uvedeny v tabulce 1 a 2. Tabelované poměry nejsou konstantní a většinou za to může proběhlá frakcionalizace izotopů.

Těžší izotopy reagují poněkud pomaleji. Tento efekt je nejvýraznější u lehkých prvků, když u těžších s větším počtem nukleonů je relativní rozdíl mnohem menší a jeho vliv obvykle zanedbatelný.

Odlišnosti lze také pozorovat zejména v teplotách tání a varu sloučenin s odlišnými izotopy téhož prvku. Příkladem jsou hlavní rozdíly mezi dvěma vodami H_2O a D_2O a s nestabilním tritiem T_2O , které

mají odlišnou molární hmotnost. Diference jsou u teploty tání 0,00 °C, oproti 3,81 °C pro D₂O a 4,49°C pro T₂O, a teploty varu za normálního tlaku 100,00 °C oproti 101,42°C pro D₂O. Těžká voda D₂O obsahuje těžší izotop vodíku a má i vyšší hustotu. To platí jak o kapalné vodě při 25°C (H₂O má 997,0 oproti 1104,4 kg·m³ pro D₂O a 1215 pro T₂O) tak o jejím ledu při teplotě tání (916,7 oproti 1017,5 kg·m³ pro D₂O).

Zastoupení základních deseti chemických prvků v zemské kůře činí 98,74 %, přičemž na ostatní chemické prvky a jejich izotopy zbývá 1,26 %. Údaje se často liší, například se udává pro Cu65 (30,85 nebo 30,83%) a Cu63 (69,15 nebo 69,17%).

Tabulka 1 Zastoupení stabilních izotopů chemických prvků, nejčtenějších v zemské kůře (zastoupeno v zemské kůře v sumě 98,74 %)

Chemický prvek	Zemská kůra-zastoupení %	Relativní atomová hmotnost	Atomová hmotnost/ Nukleové číslo				
			%				
O	49,1	16,00	16	18	17		
			99,762	0,2	0,038		
Si	26,0	28,09	28	29	30		
			92,23	4,683	3,087		
Al	7,45	26,98	27				
			100				
Fe	4,2	55,85	56	54	57	58	
			91,754	5,845	2,119	0,282	
Ca	3,25	40,08	40	44	42	43	46
			96,9	2,09	0,647	0,135	0,004
Na	2,4	22,99	23				
			100				
K	2,35	39,10	39	41			
			93,2581	6,7302			
Mg	2,35	24,31	24	26	25		
			78,99	11,01	10		
H	1,0	1,008	1	2			
			99,985	0,015			
Ti	0,61	47,88	48	46	47	49	50
			73,72	8,25	7,44	5,41	5,18

Izotopové přeměny

Je vhodné připomenout, že uvnitř zařízení DEMO [7] uvažovaném pro jadernou fúzi (zařízení DEMO bude sloužit jako první fúzní elektrárna na rozdíl od ITERU, který bude ještě sloužit jako výzkumné zařízení) dochází k působení zejména neutronů a beta záření na materiály zařízení. Druhotně a ojediněle se může prosadit alfa rozpad. Zdroj alfa částic obdobně jako jednotlivý neutron se může se

projevit přechodným zabudováním do jádra atomu a následnou přeměnou ke stabilnímu izotopu. Vhodně působící neutron s další přeměnou izotopu je také základem pro jadernou fúzi. Základem pro vyhodnocení reálnosti přeměny a její pravděpodobnosti mohou být rozpadové jednotlivých izotopů. Významné změny u tohoto typu zařízení jsou vyvolány dvojitým působením tritia na konstrukční materiály jak izotopu chemického prvku, tak zářiče, vyvolávající potřebu budoucí detritiace. Tyto přeměny s ohledem na kvalitu a životnost dílčích částí zařízení mohou být významné, i přestože může jít jen o ojedinělé události. Podstatné však je, zdali proběhnou v rozsahu jen jednotlivých atomů nebo v jednotce objemu nebo plochy.

Frakcionalizace izotopů

Z literatury je známo, že izotopy jednotlivých prvků je možné od sebe oddělovat. Byl zjištěn jiný poměr izotopů, pokud jejich chemické sloučenin projdou specifickými procesy.

Vše je založeno na tom, že chemické vlastnosti prvků obsahující různý poměr jeho izotopů jsou stejné. Stejně tak sloučeniny s různým poměrem izotopů ale se stejným poměrem chemických prvků mají chemické chování stejné. Avšak mohou se lišit ve fyzikálních vlastnostech a fyzikálně chemickém chování. Často je rozdíl v chování sloučenin různých izotopů velmi významný.

Proces nebo metoda oddělování je nazvána frakcionalizací izotopů. V literatuře [4] jsou popisovány metody fyzikálně chemické nebo z biologických procesů, geologické i z hlediska kosmologie, tedy informace z oborů zdánlivě velmi od sebe vzdálených.

Izotopové frakcionace v přírodním prostředí může být měřena pomocí izotopové analýzy. Pomocí hmotnostní spektrometrie se změří poměrné izotopové zastoupení. K oddělení různých izotopů prvků dojde na základě jejich hmotnosti a na poměru jejich hmotnosti k náboji.

Nejčastěji se provádí výzkum na lehkých prvcích jako je zejména uhlík, kyslík, dusík. Jsou také prováděny výzkumy u velmi těžkých kovů z rozpadových řad thoria a uranu. Významné práce se zabývají sledováním olova.

Způsob, jakým u jednotlivých izotopů chemických prvků může probíhat frakcionalizace, popisuje větší množství studií a vědeckých prací. V literatuře [2] byly shromážděny základní informace o frakcionalizaci a kniha věnuje se většině chemických prvků.

V oboru biologie k významnému oddělování izotopů dochází v souvislosti s živými organizmy, biologickými a biochemickými procesy. Například frakcionalizaci izotopů u krys popisuje literatura [3].

V oblasti geologie země je podstatné získání materiálů s vhodným izotopickým složením. U některých chemických prvků už probíhá intenzivní geologický průzkum u jiných ho lze v blízké době předpokládat. U geologických prací je důležité v jaké situaci se nacházelo okolí sledovaného materiálu a jak na něj působilo. Působení lze rozdělit do dvou základních skupin. První skupina souvisí s lokální nebo globální radioaktivitou. Materiály byly například ovlivněny dopadem záření z vesmíru nebo zářením pocházející procesů probíhajících v zemské kůře nebo zemském jádře. Druhá skupina souvisí s lokální nebo globální geologickou aktivitou, jejímiž hlavními projevy jsou změny teplot a tlaku, s čímž souvisí změny viskozity a pohyb materiálu. Z dlouhodobého hlediska se projeví i procesy související s rozpouštěním, krystalizací, sedimentací a dalšími separačními procesy známými z fyzikální chemie.

V geologické historii země mohlo dojít i ke kombinaci obou skupin působení. Tam, kde jsou zaznamenány zajímavé výsledky, děje z obou skupin na sebe místně navazovaly a střídaly se.

Významný geologický vliv frakcionalizace lze zaznamenat u surovin těžených velmi dlouho a které lze i přesněji datovat. Poměr jeho dvou stálých izotopů, stříbra 107 a 109 se obtížně určuje. Kombinace metod spektrometrie, například Neutronová aktivační analýza a Rentgenová fluorescence [5], je dostatečně citlivá k získání smysluplného izotopového otisku ze vzorků. Lze s ní snadno rozeznat zdroje stříbrné rudy použité v mincích, když byly stanoveny izotopy mědi, olova a stříbra z mincí z Evropy a Ameriky. Výsledky ukázali, že mexické stříbro se neobjevilo ve španělské měně od 16. století do počátku 17. století. Mince měly totiž jiné poměry stabilních izotopů.

U kosmologie jde o meteority nebo bolidy a další suroviny, které k nám dopadají z vesmíru.

**Tabulka 2 Vybrané významné stabilní izotopy chemických prvků pro konstrukci zařízení
(zastoupeno v zemské kůře v sumě 1,26 %.)**

Chemický prvek	Zastoupení v zemské kůře (%)	Relativní atomová hmotnost	Atomová hmotnost/ Nukleové číslo						
			%						
C	0,35	12,01	12	13					
			98,89	1,11					
Mn	0,01	54,94	55						
			100						
Ni	>0,01	58,69	58	60	62	61	64		
			68,077	26,223	3,634	1,14	0,926		
Cu	>0,01	63,55	63	65					
			69,17	30,83					
Zr	>0,01	91,22	90	94	92	91			
			51,45	17,38	17,15	11,22			
Cr	>0,01	52,00	52	53	50	54			
			83,798	9,501	4,345	2,365			
Li	>0,01	6,94	7	6					
			92,41	7,59					
B	>0,01	10,81	11	10					
			80,2	19,8					
Ba	>0,01	137,3	138	137	136	135	134	130	132
			71,698	11,232	7,854	6,592	2,417	0,106	0,101
W	(0,01;0,001)	183,9	184	186	182	183	180		
			30,64	28,43	26,5	14,31	0,12		
Be	(0,01;0,001)	9,012	9						
			100						
Hf	(0,01;0,001)	178,5	180	176	177	179	176		
			35,08	27,28	18,6	13,62	5,26		
Mo	(0,01;0,001)	95,96	98	96	95	92	97	94	
			24,13	16,68	15,92	14,84	9,55	9,25	
Pb	(0,01;0,001)	207,2	208	206	207	204			
			52,4	24,1	22,1	1,4			
Ag	>0,001	107,9	107	109					
			51,839	48,161					
Ta	(0,01;0,001)	180,9	181						
			99,988						

Metody oddělování izotopů stejných prvků

Je známo více technologií separace izotopů uranu, komerčně se využívá plynná difúze a energeticky úspornější centrifugace. Obecná separace difuzí, plynovými ultracentrifugami a trysková separace využívají rozdílnou molekulovou hmotnost sloučenin, které se od sebe liší o několik atomových hmotnostních jednotek. Níže jsou naznačeny základní principy metod. V tabulce 3 jsou specifikovány některé metody.

Tabulka 3 Vlastnosti prvku nebo chemické sloučeniny, které ovlivní různé zastoupení izotopů.

Vlastnost, veličina	jednotka	Projeví se	Využívaná metoda
Hustota	kg. m ⁻³	Technologicky významně	Centrifugální separace
Difuze		Technologicky významně	Osmóza tepelné ovlivnění
Rozměry	m	projeví se pomalu	Základy difuze, působení dlouhého času (geologie)
Molární hmotnost	kg.mol ⁻¹	Technologicky významně	Centrifugální separace
Teplota tání	K	Technologicky méně významně	Ionizace laserem
Teplota varu	K	Technologicky méně významně	Frakční destilace fluoridů
Specifická ionizace		Technologicky významně	Ionizace laserem elektromagnetické metody
Specifická magnetizace Magnetický moment	J•T ⁻¹	Technologicky významně	Elektromagnetická separace

Elektromagnetická separace

Letící elektricky nabitě ionty separovaného materiálu jsou oddělovány působením magnetického pole, které zakřivuje jejich dráhu podle hmotnosti příslušné částice.

Difuze

Rozdílných difuzních koeficientů plynů se často využívá pro oddělování molekul s výrazně odlišnými hmotnostmi. Provozní zařízení pak obsahuje stovky kaskád jednotlivých separačních stupňů, kdy v každém z nich prochází dělený plyn porézní přepážkou, která zpomaluje těžší molekuly a lehčí tak postupují kaskádou o něco málo rychleji.

Osmóza

Osmóza je určitým specifickým případem difuze. Difuze je zároveň podstatou a hybnou silou osmózy a veškerých osmotických jevů. V tomto případě jsou látky, které mají vysokou koncentraci a jsou rozpuštěné v nějakém rozpouštědle odděleny nějakou polopropustnou (semipermeabilní) bariérou (nejčastěji membránou) od směru, kterým by měly difundovat.

Centrifugální separace

V centrifuze o vysokých otáčkách dochází k dělení molekul podle jejich hmotnosti na základě rozdílného momentu hybnosti pohybujících se částic. Tento systém pracuje poměrně efektivně i pro poměrně hmotné částice s pouze mírně odlišnými hmotami a jeho účinnost je závislá především na rychlosti otáčení centrifugy.

Tabulka 4 Porovnání důležitých vlastností materiálu užívaného ve fúzní technologii opotřebovaním. Změna izotopu v jiný chemický prvek.

Typ materiálu	Dcera	Poločas rozpadu	matka	Změněná vlastnost	Dcera	matka	Konečný stabilní	
Cu materiály CuCrZr	Ni 63	100.1 roků	Cu 63	Měrný elektrický odpor	Ni 69,3 nΩ·m	Cu 16,78 nΩ·m		
				Tepelná vodivost	90,9 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	386 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹		
CuCrZr Inconel-718 Nízkouhlíkatá nerez ocel 304L	Ni 63	100.1 roků	Cu 63	Teplota tání	Ni 1455°C 1728,15K	Cu 1084,62°C 1357,77K		
				Teplota varu	2913°C 3186,15K	2562°C 2835,15K		
Inconel-718 Nízkouhlíkatá nerez ocel 304L	Nb 91	681 roků	Mo 92	Teplota tání	Nb 2 476,85°C 2 750 K	Mo 2622,85°C 2 896 K		
				Teplota varu	4 743,85°C 5 017K	4638,85°C 4 912K		
Inconel-718	Co60	5.2749 roků	Ni	Teplota tání	Co 1495°C 1768,15K	Ni 1455 °C 1728,15K		
				Teplota varu	3100°C 3373,15	2913°C 3186,15K		
Wolfram	Re186	89.246 hodin	22% W186; 5.% ,W182; 11.8% W183; ;58.6% W184	Teplota tání	3186 °C 3459 K	3422 °C 3 695,15 K	2232,85C 2506 K	Hf 179; Hf 182 Hf 178; Hf 180
				Teplota varu	5630 °C 5903 K	5660°C 5 933,15 K	4602,85C 4 876 K	

Ionizace laserem

Princip metody spočívá ve skutečnosti, že velmi jemně naladěný laser může svým zářením excitovat pouze plynné atomy jednoho izotopu děleného prvku, zatímco zbývající izotopy zůstávají v základním stavu. Ionizované izotopy potom lze oddělit elektromagneticky nebo po reakci s nějakou chemickou látkou. Základním problémem je přitom skutečnost, že energetické rozdíly potřebné pro vybuzení dvou podobných izotopů jednoho prvku jsou velmi malé a je technicky obtížné vyladit laser do takového stavu, aby excitoval přednostně pouze vybraný izotop.

Jiné metody

Třídění materiálů podle izotopů není možné provést jednoduchou a jednostupňovou technologií. Technologie MSO (Molten Salt Oxidation - Oxidace v tavenině soli je technologie sloužící pro kompletní rozklad radioaktivních a toxických odpadů oxidací v tavenině soli, kde během oxidace dochází k záchytu radionuklidů a kyselých plynů v tavenině soli, v důsledku čehož tyto látky nepřecházejí do odplynu), je jen příkladem nadějných pomocných metod, které mohou být ve specifických případech využity [6]. V oblasti separace těžkých a radioaktivních izotopů jsou perspektivní postupy využívající fluorace, elektrochemická separace a metod frakční destilace fluoridů. Vhodná kombinace metod bude však jen jedním ze stupňů směřujícím k finálnímu procesu obohacení konkrétním izotopem nebo naopak zbavení se konkrétního izotopu určitého chemického prvku.

Proces vzniku nového typu odpadu

V tabulce 4 je provedeno porovnání vybraných vlastností zdrojů (matka, rodič) a konečný izotop (dcera), když se část materiálu užitého ve fúzní technologii opotřebením změní v jiný chemický prvek. Některé materiálové vlastnosti se mění a často je nutné se změnou uvažovat už dopředu. Porovnání je provedeno pro charakteristický stav chemického prvku. Vybrané materiály a zjištěné izotopové přeměny jsou čerpány z práce [1].

Máme vedle sebe dvě individua z hlediska chemického prvkového složení stejná, definovaná stejným chemickým vzorcem a kde jsou jednotlivé chemické prvky vůči sobě v definovaném stejném poměru, například CuO. Liší se jen v zastoupení izotopů, například měď existuje ve dvou izotopech: Cu65 a Cu63. Pro technologie ve fúzní elektrárně bude potřeba omezit na minimum Cu63.

Pokud se podaří oddělit od sebe izotopicky odlišná ale chemicky totožná individua, tímto způsobem vznikne odpad. V pravém slova smyslu však odpadem nemusí být, pokud vzniklá sloučenina nebo směs má správné chemické složení atomů a malé odpovídající množství nečistot. Z hlediska většiny činností není podstatné izotopové složení ale jen složení chemické, pro které máme uplatnění. Pro tyto nové produkty se bude hledat vhodné uplatnění, aby se s nimi nemuselo zacházet jako z odpadem.

Z tabulky je zjevné, že pobytem v zařízení, kde se produkují neutrony a zejména β záření dojde ke změnám izotopů, které se musí také projevit i ve změně vlastností. Nelze přesně specifikovat hodnoty, ale zjevné jsou tendence. Tam, kde se použila měď, došlo ke snížení tepelné a elektrické vodivosti a dále dochází ke snížení teploty tání i varu materiál. U ocelí a slitiny Inconel dochází k poklesu teploty tání i varu v souvislosti s přeměnou molybdenu. U materiálu s wolframem dochází přechodně ke zvýšení teploty tání a varu, která se však mohou postupně snížit pod teploty původní. Zde s ohledem na to, že konečný stabilní element je hafnium, situace není jednoznačná, neboť tento prvek má sice nižší teploty tání a varu než wolfram, ale jeho sloučeniny patří mezi materiály s absolutně nejvyšší teplotou tání (karbid 3820°C).

Shrnutí

Vyhledávání potřebných izotopů pro komponenty zařízení, kdy bude vyžadováno určitý stabilní izotop maximalizovat a jiný stabilní izotop minimalizovat, bude práce pro specializované geology. Bude nutné hledat vhodné zdroje na celé planetě. Přibude práce pro specializované fyzikální chemiky, kteří budou schopni připravit nejvhodnější izotopové poměry jiné, než jsou tabelované jako průměrné. Bude vše nutné zhodnotit po stránce ekonomické a reálnosti provedení. Bude nutné vyhodnotit všechny klady a zápory pro každý materiál.

Zpracovávání a recyklování těchto odpadů nového typu vyvolá mnoho úkolů k řešení jak technických tak legislativních.

Literatura

- [1] Steve Lilley, Frances Fox, Mark Gilbert, Tim Eade : Establish materials composition limits for structural and functional materials for DEMO, based on minimising the radiological impact of waste, EFDA_D_2ML7VS (January 2016)
- [2] Jochen Hoefs: Stable Isotope Geochemistry, Part 2, Isotope Fractionation Processes of Selected Elements, ISBN 978-3-319-19715-9 (2015)
- [3] Jing Wu, Duojuan Liu, Qing Xie, Jingyu Wang: Biological Fractionation of Lead Isotopes in Sprague-Dawley Rats Lead Poisoned via the Respiratory Tract, (cit www.plosone.org) PLOS ONE (2012)
- [4] Mark Baskaran: Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Springer Science & Business Media (2011) 951 pp
- [5] Matthew J. Ponting: The Substance of Coinage: The Role of Scientific Analysis in Ancient Numismatics, The Oxford Handbook of Greek and Roman Coinage (2012)
- [6] Karásková Nenadálová Lucie, Stoklasa Jaroslav: Možnosti metod odstraňování tritia pro pevné odpady ve spojitosti s fúzí, Konference Odpadové fórum 2014, Hustopeče u Brna (CD) 249 (2014)
- [7] Stoklasa Jaroslav, Karásková Nenadálová Lucie: Způsobilost různých technik k detritiaci a recyklaci opotřebovaných částí fúzního reaktoru, Konference Odpadové fórum 2015, Hustopeče u Brna (CD) 038 (2015)

Poděkování

Tato práce vznikla za finanční podpory programu aplikovaného výzkumu a experimentálního vývoje ALFA organizovaného Technologickou agenturou České republiky jako součást projektu TA04021660/ Zneškodňování radioaktivně kontaminovaných iontoměníčů oxidací v tavenině soli.

Presentované výsledky byly finančně podpořeny Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy - projekt LQ1603 Výzkum pro SUSEN. Práce byla realizována na velké infrastruktuře Udržitelná energetika (SUSEN) vybudované v rámci projektu CZ.1.05/2.1.00/03.0108.

This work has been carried out within the framework of the EUROfusion Consortium and has received funding from the Euratom research and training programme 2014-2018 under grant agreement No. 633053. The views and opinions expressed herein do not necessarily reflect those of the European Commission."

This work has been also supported by a grant no. MSMT-41274/2014-2 from the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic.

Problems Recycling Waste Materials in Connection with a Device for Nuclear Fusion

Ing. Jaroslav Stoklasa, Ph.D., Ing. Bc. Lucie Karásková Nenadálová, Ph.D., Centrum výzkumu Řež; e-mail: Jaroslav.Stoklasa@cvrez.cz; Lucie.Nenadalova@cvrez.cz

Summary

The development of equipment in nuclear power plants, particularly in fusion energy, necessitate the need for structural materials with the precise chemical composition of a specific stable isotope ratios of the chemical element that is different from the average ratio isotopes in nature. One common isotope of the element is usually undesirable. There is the need for new manufacturing technologies, different sorting waste materials and new techniques for recycling.

Keywords: detritiation, fusion, DEMO, solid waste, Isotope fractionation