

УДК 631.46/.48:621.039.7

Ремобилизация радионуклидов в почвах по механизму восстановительной биосолюбилизации органоминеральных пленок

Е. К. Легин, Д. Н. Суглобов, М. Л. Хохлов

ЕВГЕНИЙ КОРНЕЛЬЕВИЧ ЛЕГИН — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Радиевого института им. В.Г. Хлопина. Область научных интересов: радиохимия окружающей среды, биогенная миграция радионуклидов и токсичных металлов.

ДМИТРИЙ НИКОЛАЕВИЧ СУГЛОБОВ — доктор химических наук, профессор, начальник сектора Радиевого института им. В.Г. Хлопина. Область научных интересов: радиохимия, поведение радионуклидов в окружающей среде, координационная химия отдельных радиоэлементов. E-mail suglobov@atom.nw.ru

МИХАИЛ ЛЬВОВИЧ ХОХЛОВ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник Радиевого института им. В.Г. Хлопина. Область научных интересов: радиохимия окружающей среды.

194021 Санкт-Петербург, 2-ой Муринский просп., д. 28, Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, тел./факс (812)247-56-62, E-mail hohlov@atom.nw.ru

Введение

Эксплуатация атомных электростанций и предприятий ядерного топливного цикла приводит к радиоактивному загрязнению окружающей среды, включая почвы, пойменные и донные отложения. Признание ремедиации через естественное самоочищение (remediation by natural attenuation) в качестве приемлемого решения проблемы для большей части загрязненных территорий значительно увеличило актуальность фундаментальных и прикладных исследований в таких областях как биотрансформация и моделирование биогеохимических процессов [1–6]. Под естественным самоочищением понимается ряд физических, химических и биологических процессов, которые при благоприятных условиях (без вмешательства человека) способствуют уменьшению количества, токсичности и подвижности загрязняющих веществ в почве и грунтовых водах. В случае металлов и радионуклидов эти *in situ* процессы включают разбавление, сорбцию, радиоактивный распад, биохимическую трансформацию, а также трансформацию минеральной матрицы.

К преимуществам естественного самоочищения относят отсутствие разрушающих воздействий на экосистемы, что особенно существенно для пойменных ландшафтов, а также отсутствие отходов. Принципиальным недостатком является потенциальная возможность появления подвижных продуктов и их миграции за пределы объекта в результате изменения гидрологических и геохимических условий.

Согласно стратегии самоочищения, после перевода загрязненной территории в разряд резервных почв, не подлежащих землепользованию, эти почвы становятся объектом систематического наблюдения с целью оценки развития процессов естественного самоочищения. Наши исследования показали, что при решении этой задачи, наряду с мониторингом, целесообразно использовать модельный подход. Ниже этот подход иллюстрируется на примере экспериментальной оценки темпов самоочищения радиоактивно загрязненной гидроморфной почвы.

Трансформационные процессы в пойменных почвах

Пойменные почвы заслуживают особого внимания по следующим причинам. Во-первых, поймы ряда водных систем как в России, так и за рубежом подверглись сильному радиоактивному загрязнению в результате эксплуатации предприятий ядерного топливного цикла. Во-вторых, поймы, в силу периодического затопления, являются зонами интенсивных биохимических трансформационных процессов. Особенность радиоактивного загрязнения пойм состоит в том, что радионуклиды распределены по всей глубине профиля аллювиального отложения, что делает невозможным прямое изучение профильной миграции. Поэтому одной из наиболее важных характеристик самоочищения является динамика ремобилизации радионуклидов в пойменных почвах. Ярко выраженной биогеохимической особенностью пойменных почв является развитие в них анаэробных процессов при переувлажнении.

Подвижность микроэлементов в переувлажненных почвах тесно связана с жизнедеятельностью анаэробных микроорганизмов и зависит от интенсивности их метаболизма. В процессе жизнедеятельности анаэробы используют в качестве окислителей соединения, содержащие окисленные формы элементов (оксиды железа и марганца, окисленные формы органического вещества). В последовательности использования акцепторов электронов на первом месте стоит железо. При переувлажнении в почве именно анаэробы играют определяющую роль в формировании подвижных органоминеральных комплексов, содержащих радионуклиды. Анаэробные восстановительные процессы сопряжены с жизнедеятельностью аэробов и бродильщиков, поставляющих анаэробам необходимый питательный субстрат. При протекании восстановительных процессов также используется запас доступного органического вещества почв.

Почва формируется из агрегатов, пронизанных порами и капиллярами, поверхность которых покрыта гель-пленками и заселена колониями микроорганиз-

мов. На гель-пленках и происходит преимущественное концентрирование металлов и радионуклидов. Поэтому подвижность металлов и радионуклидов определяется чувствительностью пленок к изменению биогеохимических факторов, приводящих к их солиubilизации. Когда в почве сбалансировано содержание воды и воздуха, в порах протекают аэробные процессы. Однако даже при нормальном увлажнении и аэрации в узких капиллярах появляется дефицит кислорода и жизнедеятельность анаэробных микробов здесь получает преимущество. В этих условиях анаэробные микробы в качестве электронакцепторов для дыхания используют соединения одного из главных структурирующих элементов почвы — трехвалентного железа. В результате восстановления железа и воздействия химически агрессивных продуктов жизнедеятельности микроорганизмов в почве происходит аморфизация окристаллизованных форм железа(III), коллоидизация илистой фракции, а также солиubilизация железосодержащих органоминеральных комплексов. Эти процессы составляют сущность такого глобально распространенного почвообразовательного процесса как глееобразование.

Вынос восстановленных форм железа из почвы инициирует мобилизацию других химических элементов пленок (Mn, Ca, Al) и сопряженный вынос радионуклидов и токсичных металлов. Кроме того, в этих условиях происходит дезагрегация почвы с высвобождением наиболее мелких фракций глинистых минералов. Принципиально важные результаты по биогеохимическому поведению железа в загрязненных аллювиальных отложениях приведены в работах [7—9]. Авторы установили непосредственную связь между микробиальным восстановлением Fe(III) и разложением органического материала.

Герман и др. [10] исследовали биохимическую трансформацию железосодержащих пленок на кварцевом песке аллювиальных отложений. Было показано, что в анаэробной зоне водоносного горизонта, расположенного вблизи источника органического загрязнения, происходит активное восстановительное растворение железосодержащих пленок, закрепленных на поверхности кварцевого песка, под действием анаэробных бактерий. По мнению авторов, растворение железосодержащих пленок — доминирующий процесс в анаэробных условиях. Из этого можно сделать вывод, что указанный процесс увеличивает подвижность активных компонентов гидрогеологических систем, включая бактерии.

Динамика ремобилизации

Миграционное поведение радионуклидов в условиях общей активизации миграционных процессов в почвах при глееобразовании практически не изучено. Для исследования динамики ремобилизации радионуклидов из пойменных почв в условиях глееобразования в режиме просачивания через нее жидкой фазы нами была разработана установка, принцип работы которой описан в работе [11]. Установка позволяет изучать влияние различных биогеохимических факторов (состав почвы, температура, pH, Eh, гидрологический режим) на интенсивность самоочищения почвы. Опыты проводили в биотермостате при температуре,

оптимальной для жизнедеятельности микроорганизмов (25—28 °C).

Известно, что биотрансформация химических элементов и, в частности, железосодержащих соединений в переувлажненных почвах ускоряется при увеличении запаса, доступного для микроорганизмов органического вещества. В наших экспериментах для усиления восстановительных процессов в образцы почвы вносили органическое вещество в виде растительного опада. Количество внесенного опада соответствовало увеличению содержания органического углерода от 1,1 до 4,5%. В других опытах восстановительные условия интенсифицировали путем добавления в жидкую фазу аскорбиновой кислоты в количестве 0,4%, обеспечивающем тот же уровень окислительно-восстановительного потенциала, что и ферментация растительных остатков.

На рис. 1 представлены данные по ремобилизации плутония в режиме непрерывного медленного дренирования жидкой фазой. При внесении растительных остатков вынос плутония увеличивается в 3 раза, а при воздействии аскорбиновой кислоты — в 12 раз, достигая 15% от исходного содержания плутония в образце. На рис. 2 наглядно показано, что ремобилизация плутония и железа являются скоррелированными процессами. Этот экспериментальный факт согласуется с нашим предположением о том, что ремобилизация гидролизующихся радионуклидов в переувлажненных почвах происходит по механизму восстановительной солиubilизации железо-гидроксидных пленок. Эти данные качественно согласуются с результатами, полученными в работах Плехановой [12—13] по влиянию режима увлажнения почвы на трансформацию железа, марганца и микроэлементов (кобальт, никель).

Использование развиваемого модельного подхода позволяет глубже понять механизмы аккумуляции

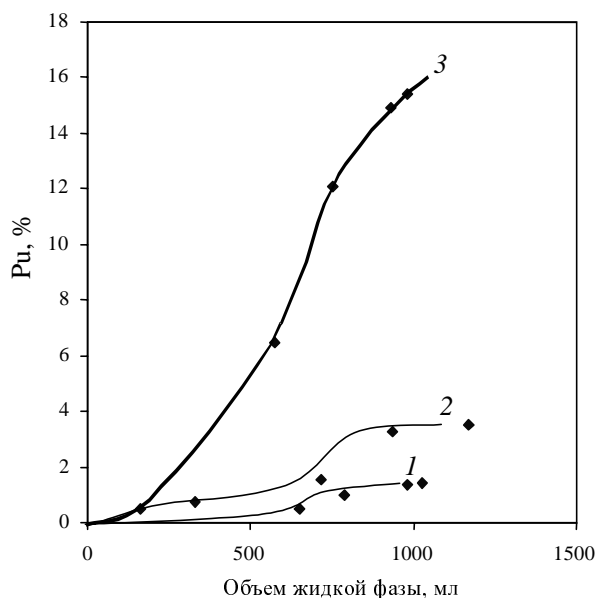


Рис. 1. Зависимость вымывания плутония от объема жидкой фазы в режиме непрерывного дренирования:

1 — почва—вода; 2 — почва—вода—растительный опад; 3 — почва—вода—аскорбиновая кислота (0,4%).

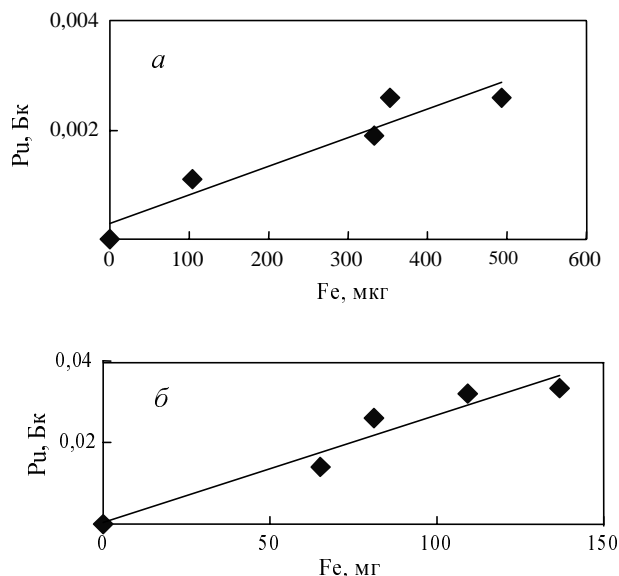


Рис. 2. Корреляция между вымыванием железа и плутония при дренировании жидкой фазы в застойно-промывном режиме:

a — модельная вода р. Енисей; *б* — аскорбиновая кислота (0,4%).

металлов и радионуклидов на пленках и их биовосстановительной ремобилизации. С этой целью мы изучили поведение модельной фульватной компоненты пленок, содержащей ^{236}Pu . В этих экспериментах модельный смешанный фульват железа и кальция, приготовленный по разработанной нами ранее методике [14], наносили на подложку из химически стойкой ткани. Плутоний, введенный в фульват на стадии синтеза, прочно удерживается фульватной матрицей и не вымывается водой. Нанесенный фульват помещали в водную вытяжку, содержащую растворенные минеральные и органические вещества и почвенные микроорганизмы. Эксперимент проводили в условиях ограниченного доступа кислорода воздуха. Анаэробные процессы в системе металлофульват — почвенная вытяжка сопровождались активным восстановлением железа, приводящим к сопряженной солиubilизации макрокомпонентов пленки и плутония.

В начале эксперимента в системе наблюдались выраженные окислительные условия (pH 5,5, $E_h = +730$ мВ). Для активации жизнедеятельности почвенных микроорганизмов в почвенную вытяжку вносили глюкозу (0,4%). Выбор глюкозы обусловлен тем, что она является наиболее распространенным промежуточным продуктом разложения растительных остатков в почвах. После добавления глюкозы исходные параметры системы практически не изменились. Через 3—4 дня инкубации в системе начинается сбраживание глюкозы, сопровождающееся выделением углекислоты. Через 12—15 дней брожение прекращается. Как видно из рис. 3, в результате активизации жизнедеятельности анаэробных бактерий через 45 дней после завершения брожения около 60% плутония перешло в солиubilизированное состояние. В конце эксперимента pH понизился до 4,3, а редокс-потенциал до +120 мВ. Наиболее вероятно, что Pu(IV), содержащийся в исходной пленке, стабилизируется в жидкой

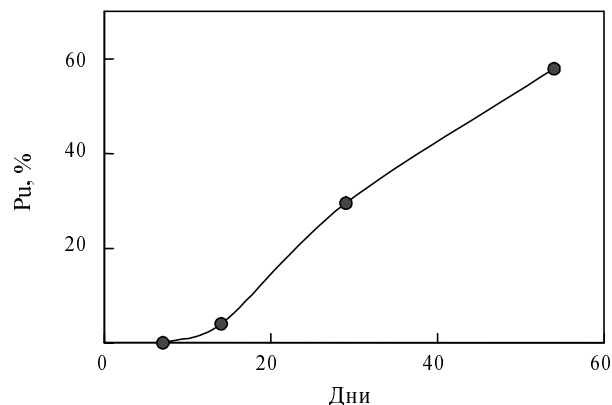


Рис. 3. Динамика солиubilизации плутония при растворении модельных гель-пленок в присутствии глюкозы

фазе в коллоидной форме. Однако не исключено, что Pu(IV) образует устойчивые растворимые комплексы с органическими соединениями — продуктами метаболизма анаэробных микроорганизмов.

Вынос плутония из пойменной почвы в несколько раз меньше величины, полученной в опыте по солиubilизации модельной Pu-содержащей фульватной пленки. Это свидетельствует о более сложном механизме иммобилизации плутония в почве, включающем взаимодействие с оксидными и гуматной компонентами пленок. В дальнейшем для оценки вкладов этих взаимодействий мы планируем приготовить соответствующие Pu-содержащие модельные пленки и исследовать биовосстановительную ремобилизацию плутония.

Режим увлажнения определяет характер биогенных трансформационных процессов в почвах. В пойменных почвах наряду с застойно-промывным режимом (см. выше) широко распространен застойный режим увлажнения.

На рис. 4 приведены данные по вымыванию плутония из образца пойменной почвы, полученные при чередовании периодов застойного переувлажнения (14 дней) и последующего дренажа жидкой фазы ($V_{ж} : V_T = 5$). В этих экспериментах для активизации развития восстановительных условий в систему также вносили растительный опад или аскорбиновую кислоту. Результаты показывают, что вынос плутония в застойном режиме более чем на порядок ниже, чем в промывном режиме.

Анализ этих экспериментальных данных показывает, что образование подвижных (растворенных и кол-

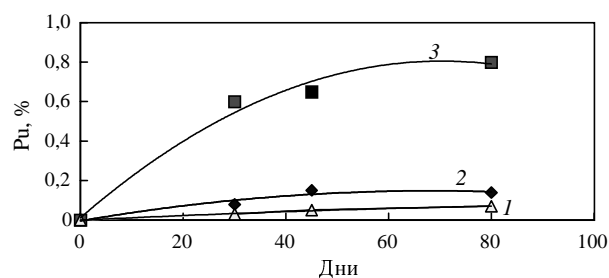


Рис. 4. Динамика вымывания плутония в застойном режиме:

1 — почва—вода; 2 — почва—вода—растительный опад; 3 — почва—вода—аскорбиновая кислота (0,4%).

лоидных) форм радионуклидов в результате растворения гель-пленок является лишь одной составляющей глееобразования. Другим важным следствием этого процесса является дезагрегация почвы с выделением илстой фракции, которая может эффективно сорбировать образовавшиеся солублизированные формы радионуклидов [15]. Интегральный вынос радионуклидов, естественно, будет зависеть от эффективности обратной сорбции на илстой фракции. В рамках этой модели становится понятно, почему при водном режиме с длительным застойным периодом, способствующем ресорбции, так сильно понижается вынос плутония. Накопление в почве потенциально подвижных форм радионуклидов, сорбированных на илстой фракции, существенно повышает вероятность их перехода в нижние горизонты или выноса за пределы профиля по механизму лессиважа.

Таким образом, учет рассмотренных трансформационных процессов, включающих биовосстановительную десорбцию и ресорбцию на подвижных илстых фракциях, необходим при оценке темпов самоочищения почв.

Кроме плутония мы исследовали ремобилизацию ряда других техногенных (^{137}Cs , ^{152}Eu , ^{60}Co) и естественных (U, Th) радионуклидов из реальных радиоактивно-загрязненных образцов пойменных почв р. Енисей, отобранных в зоне воздействия Красноярского Горно-химического комбината. Для района отбора проб характерны длительные периоды затопления во время паводков, создающие условия для развития глееобразования. Эксперименты выполняли в застойно-промывном режиме увлажнения с непрерывным медленным дренированием жидкой фазы. В качестве водной фазы использовали модельную воду р. Енисей или 0,4%-ный водный раствор аскорбиновой кислоты. Вынос радионуклидов во всех случаях протекал на фоне активного глееобразования. Об этом отчетливо свидетельствует вынос железа и потеря органическим веществом пойменного отложения наиболее подвижных (фульватных) фракций. Как и для Pu , мы получили линейные зависимости между вымыванием микроэлементов и железа.

Заключение

Таким образом, анализ литературных данных и наших экспериментальных результатов показывает, что именно железосодержащие органоминеральные пленки являются структурным элементом почвы, наиболее подверженным биотрансформации, сопровождающейся при переувлажнении сопряженной солублизацией железа и микроэлементов, включая радио-

нуклиды. Предлагаемый модельный подход может стать основой стандартной методики оценки темпов самоочищения почв от радионуклидов и токсичных металлов по величине биовосстановительной солублизации железа. Разработка такой тест-системы расширит рамки существующих методов мониторинга загрязненных территорий в направлении учета фактора биогенной миграции, особенно при прогнозировании развития вторичного загрязнения водных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Subsurface Contaminant Focus Area: Monitored Natural Attenuation (MNA) — Programmatic, Technical, and Regulatory Issues. Eds. K.M. Krupka, W.J. Martin. Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington, PNNL-13 569, 2001.
2. OSWER Directive 9200.4-17: Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, 1999.
3. Brady P.V., Spalding B.P., Krupka K.M. e. a. Site Screening and Technical Guidance for Monitored Natural Attenuation at DOE Sites, SAND99-0464, Sandia National Laboratories, Albuquerque, New Mexico, 1999.
4. Brady P.V., Borns D.J. Natural Attenuation of Metals and Radionuclides: Report from the Workshop Held by Sandia National Laboratories, SAND97-2727, Sandia National Laboratories, Albuquerque, New Mexico, 1997.
5. Decision-Making Framework Guide for the Evaluation and Selection of Monitored Natural Attenuation Remedies at Department of Energy Sites, U.S. Department of Energy, Washington, 1999.
6. Waters R.D., Brady P.V., Borns D.J. Natural Attenuation of Metals and Radionuclides — an Overview of the Sandia/DOE Approach, Sandia National Laboratories, SAND-98-0415C, Albuquerque, New Mexico, 1998.
7. Lovely D.R., Baedecker M.J., Lonergan D.J. e. a. Nature, 1989, v. 339, p. 297—299.
8. Baedecker M.J., Cozzarelli I.M., Eganhouse R.P. e. a. Appl. Geochem., 1993, v. 8, p. 569—586.
9. Lyngkilde J., Christensen T.H. J. Contaminant Hydrology, 1992, v. 10, p. 273—289.
10. Herman J.S., Mills A.L., Cozzarelli I.M. In: Workshop on Monitoring Oxidation-Reduction Processes for Ground-Water Restoration, Dallas, April 25—27, 2000, National Risk Management Research Laboratory, U. S. Environmental Protection Agency, EPA/600/R-02/002, 2002, p. 39—42.
11. Легин Е.К., Трифонов Ю.И., Хохлов М.Л., Легина Е.Е. и др. Радиохимия, 2003, т. 45, № 1, с. 91—96.
12. Плеханова И.О., Савельева В.А. Почвоведение, 1999, № 5, с. 568—574.
13. Плеханова И.О. Там же, 2003, № 11, с. 1326—1334.
14. Легин Е.К., Суглобов Д. Н., Трифонов Ю.И. и др. Радиохимия, 2001, т. 43, № 2, с. 179—184.
15. Зайдельман Ф.П. Процесс глееобразования и его роль в формировании почв. Изд. Моск. ун-та, 1998, 300 с.