

БИОГЕННЫЕ ФАКТОРЫ ФОРМИРОВАНИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ УРАНОВЫХ АНОМАЛИЙ В РАЙОНЕ ШЛАМОХРАНИЛИЩА НОВОСИБИРСКОГО ЗАВОДА ХИМКОНЦЕНТРАТОВ

© 2019 г. А. В. Сафонов^{а,*}, А. Е. Богуславский^б, К. А. Болдырев^с, Л. В. Зайцева^д

^а Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Россия, 119071 Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4

^б Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН
Россия, 630090 Новосибирск, просп. академ. Коптюга, 3

^с Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН
Россия, 115191 Москва, Большая Тульская ул., 52

^д Палеонтологический институт им. А.А. Борисяка РАН
Россия, 117647 Москва, ул. Профсоюзная, 123

*e-mail: alexeysafonof@gmail.com

Поступила в редакцию 15.01.2018 г.

После доработки 14.02.2018 г.

Принята к публикации 26.02.2018 г.

В статье представлены данные о возможном вкладе аэробных и анаэробных биогеохимических процессов в верхних водоносных горизонтах Новосибирского завода химконцентратов (ПАО «НЗХК») в миграцию урана на фоне сульфатного и нитратного загрязнения. Имобилизация урана возможна в локальных участках с повышенным содержанием органических веществ, при этом наиболее важным процессом будет биохимическое снижение редокс-потенциала за счет аэробного микробного дыхания, после чего в условиях анаэробноза в областях с отрицательными значениями Eh можно ожидать редоксзависимое восстановление урана. При этом при наличии достаточного количества сульфат-ионов дальнейшие анаэробные процессы микробной сульфатредукции и восстановления железа приведут к образованию сульфида железа, играющего роль противокислительного буфера в случае попадания кислорода в пласт, восстанавливаясь до молекулярной серы или сульфата, тем самым предотвращая окисление урана.

Ключевые слова: миграция урана, шламоохранилище, верхний водоносный горизонт, сульфат-ионы, сульфатредуцирующие бактерии, сульфидный противокислительный буфер, геохимическое моделирование, PhreeqC

DOI: 10.31857/S0016-7525646644-650

На предприятиях добычи и переработки урановых руд образуются азотно-сернокислые отходы с остаточным содержанием урана и ряда других металлов. Поскольку извлечение “хвостовых” количеств урана из таких отходов экономически нецелесообразно, их нейтрализуют раствором известкового молока и перекачивают в пруды-шламоотстойники (хвостохранилища), в которых образующиеся при нейтрализации взвеси осаждаются на дне, а осветленный раствор либо фильтруется сквозь днища и стенки хранилищ и смешивается с грунтовыми водами, либо откачивается и после многократного разбавления сбрасывается в природные водоемы. Подобные хранилища есть на многих предприятиях Российской Федерации (ПАО «НЗХК», АО «ЭХЗ», АО «АЭХК» и пр.) и за рубежом.

В процессе нейтрализации полного осаждения урана не происходит, и некоторая его часть продолжает оставаться в растворенном виде уранил-иона, либо уранил-карбонатных комплексов (Гаськова, 2011), которые могут мигрировать в системе подземных и поверхностных вод на значительные расстояния. В восстановительных условиях (болотах, торфяных или углистых отложениях) происходит разрушение карбонатных комплексов за счет восстановления уранила (как правило, до малорастворимого уранинита) и его дальнейшее осаждение на грунтах за счет механизмов адсорбции и кристаллизации. При этом содержание урана в твердой фазе может в отдельных случаях достигать 0.1 мас.% (Ковалев, 1996). Геохимические аномалии в грунте могут формироваться и при контакте загрязненных ураном

растворов с отложениями с высокой сорбционной емкостью, в первую очередь насыщенных органическим веществом (глины, почвы, донные отложения): в этом случае содержание урана зависит от сорбционной емкости пород и, как правило, находится на уровне 0.001–0.01 мас.%. В последнем случае, как правило, лишь часть переходит в устойчивые формы связывания, а часть урана находится в водорастворимой или обменной формах и может быть десорбирована природными водами (Ковалев, 1996). Стоит отметить, что миграция урана (в виде уранил-иона или комплексов) в техно-природных системах практически всегда происходит на фоне повышенной концентрации нитрат- и сульфат-анионов, которые также влияют на осаждение урана препятствуя восстановлению урана или снижают сорбционную емкость вследствие возрастания ионной силы растворов.

При формировании геохимических аномалий могут проявляться и другие механизмы, роль которых до конца не ясна. В последнее время в литературе активно изучается механизм биогенной иммобилизации урана. Уран и сопутствующие компоненты, попадая в подземные экосистемы, могут служить акцепторами электронов в микробных процессах (уранредукции, денитрификации, сульфатредукции, восстановления железа и др.), восстановителями в которых, как правило, являются органическое вещество, аммоний, метан или водород. В результате восстановления может снизиться растворимость загрязнителя, а следовательно, и его мобильность. Известно участие подземной микробиоты в иммобилизации урана за счет процессов энзиматического восстановления до малорастворимого уранинита (Renshaw, 2005; Suzuki, 2005), сорбции на микробных биопленках, растущих на породах (Sharon, 2017), биокристаллизации в биогенных минеральных фазах, например фосфатных (Suzuki, 2016).

Целью данной работы стали изучение возможности биогенного формирования урановой минеральной фазы в загрязненных пластовых

водах на примере ПАО «НЗХК» и оценка возможности ее реокисления на основании определения микробного геохимического потенциала и компьютерного моделирования.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объект исследования

Объектом исследования являлись пластовые воды, отобранные с глубин 5–10 м вблизи шламохранилища Новосибирского завода химконцентратов (НЗХК) – одного из ведущих мировых производителей ядерного топлива для АЭС и исследовательских реакторов для России и других стран, производителя металлического лития и его солей и других металлов. Завод начал работу в 1950–1951 гг. и с этого момента накопил в шламохранилищах более 100 000 т твердых радиоактивных отходов низкого уровня активности. За более чем 65-летнюю историю развития предприятия в грунтовые воды попадали сульфат и нитрат-ионы, уран и ряд тяжелых металлов, поэтому можно говорить о формировании квазистационарной техно-природной системы.

В работе использованы пробы подземных вод, отобранных с глубины 7–9 м, отличающиеся степенью влияния шламохранилища (табл. 1).

Проба А – вода из скважины на расстоянии первых десятков метров от отстойников.

Проба Б – фоновая грунтовая вода.

Проба В – вода из скважины, граничащей с отстойником (рядом со шламохранилищем).

Исследованный водоносный горизонт вне зоны загрязнения является пресноводным (минерализация не более 0.47 г/л) с доминированием карбонат-ионов. В пробах, отобранных в зоне загрязнения, наблюдалось заметное увеличение содержания по сравнению с фоновыми значениями (скв. А – 3.83 г/л, скв. В – 14.9 г/л) концентраций основных макрокомпонентов – нитрат-, сульфат-, хлорид-ионов, кальция, магния, а также в самой ближней из проб уранил-ионов.

Таблица 1. Химический состав исследуемых проб

Скв.	рН	Eh , мВ	Общая минер., г/л	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mn	Fe	Cu	Zn	U
				мг/л									
А	6.8	-28	3.83	590	161	1124	1769	561.6	2.3	10.7	3.2	0.31	0.0008
Б	7.01	90	0.47	11	549	12.2	30	123.3	0.40	0.01	0.20	0.14	0.002
В	6.97	90	14.91	3200	180	6169	470	1436.2	1.29	<0.01	0.59	0.19	1.58

Примечания. Полу жирным шрифтом выделены значения параметров, отличающихся от исходных значений.

Наибольшее превышение по ПДК наблюдалось для нитрат-ионов (в 72 раза). Содержание уранил-ионов в пробе из скважины в ближней к зоне загрязнения превышало фоновые значения в 2000 раз. Содержание кислорода в пробах варьировало в большом диапазоне, характерном как для аэробно-микроаэрофильных, так и анаэробных условий.

Методы

Определение значений Eh, pH, электропроводности проводили с помощью pH-метра-иономера Ханна (HI 9025 С, Hanna Instruments, Ronchi Di Villafranca, Италия) снабженного различными комбинированными электродами (Oxidation Reduction Potential Electrode, Hanna Instruments).

Измерение концентрации урана проводили с использованием метода ICP-MS. Катионный состав вод определялся методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP MS) высокого разрешения (ELEMENT FINNIGAN MAT) в аналитическом центре ИГМ СО РАН.

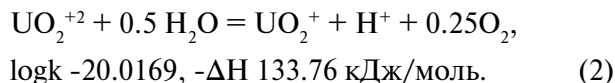
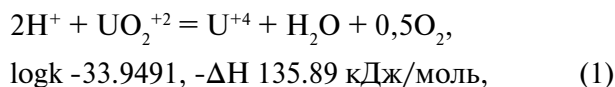
Оценку концентрации сульфат-ионов проводили на системе капиллярного электрофореза "КАПЕЛЬ®-105М".

Лабораторное моделирование биологических процессов в пробах пластовых вод проводили путем добавления доноров электронов и источников углерода (молочная сыворотка, ацетат) в пробы пластовой воды и их культивирования при комнатной температуре. 100 мл пластовой жидкости были закупорены в герметичных флаконах с начальной воздушной газовой фазой. Отбор проб для анализа проводили каждые 5–7 дней.

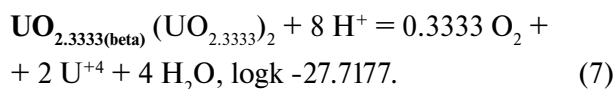
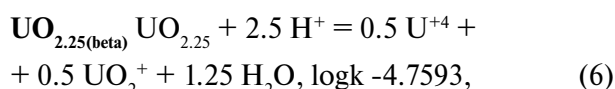
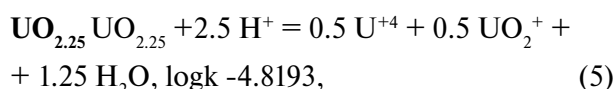
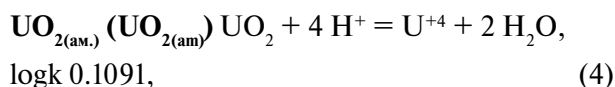
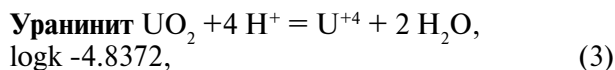
Был дополнительно поставлен эксперимент, в котором в пластовую жидкость из скважин Б и В (с разным содержанием нитрат-ионов) был добавлен уранил нитрата в концентрации до 10^{-3} г/л.

Геохимические расчеты проводили в расчетном коде Phreeqc 2.18 (User's, 1999). В моделировании применялись данные базы термодинамических данных *lnl.dat*.

Переход между окислительно-восстановительными состояниями урана описывается в примененной базе термодинамических данных согласно следующим уравнениям:



Индексы насыщения превышались при восстановлении урана для следующих минеральных фаз: уранинита, аморфной окиси урана +4, смешанных оксидов урана:



Также рассчитывались значения индексов насыщения (SI, определяемых как $\text{SI} = \log \text{IAP} - \log K_s$, где IAP – текущее произведение ионов, а K_s – произведение растворимости соответствующей реакции; при значении $\text{SI} > 0$ прогнозируется образование рассматриваемой фазы, при $\text{SI} < 0$ – растворение рассматриваемой фазы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Добавление в пластовую жидкость органических соединений привело к стимулированию биохимических процессов микробного сообщества, содержащего разнообразную аэробную и анаэробную микрофлору. Начальным процессом было потребление кислорода (аэробное

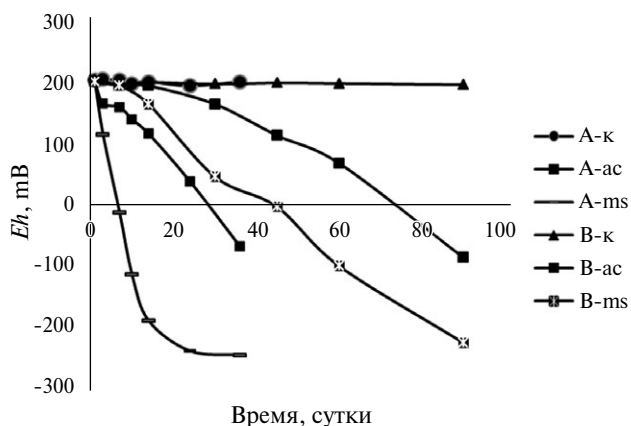


Рис. 1. Изменение редокс-потенциала при стимулировании микробного сообщества пробы из скважин А и В. к – контроль, ас – ацетат, мс – молочная сыворотка.

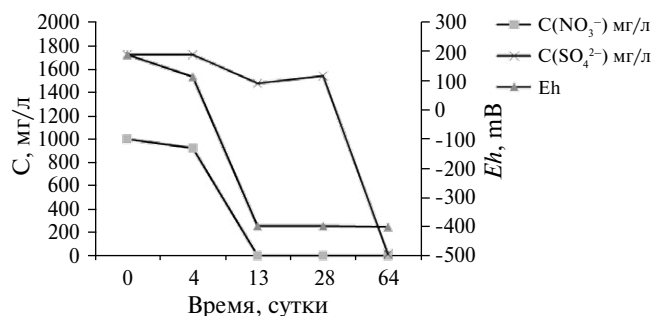


Рис. 2. Изменение значений Eh , концентрации нитратов, нитритов и сульфатов в пробе из скважины А при добавлении молочной сыворотки от времени

дыхание), что привело к удалению окислителя и снижению редокс-потенциала системы (рис. 1). Установлена зависимость скорости микробных процессов от начальной концентрации нитрат-ионов. Добавление молочной сыворотки к пробам пластовой жидкости приводило к снижению Eh до -200 мВ за 10 дней при условии концентраций нитрат-ионов $1-2$ г/л. Для пробы В, содержащей значительные концентрации нитрат-ионов (до 5 г/л), снижение редокс-потенциала происходило намного медленней. Значительного снижения Eh удалось добиться только через 3 месяца. Наибольший эффект оказывала молочная сыворотка, поскольку содержала помимо источника углерода и донора электронов витамины, микроэлементы и биогенные элементы, в первую очередь фосфор.

Сдвиг Eh в пробах в восстановительную область привел к интенсификации анаэробных процессов денитрификации и сульфатредукции (рис. 2), а также к восстановлению уранил-ионов и железа (табл. 2). За три месяца концентрация сульфат-иона упала с $\sim 1,5$ г/л до $10-20$ мг/л, что является обычным значением для низкоминеральной пластовой воды. При опыте с водой, взятой из скв. В, удалось добиться снижения сульфат-ионов в тех пробах, где происходило снижение концентрации нитрат-ионов, а следовательно, и редокс-потенциала. В результате в пробах появился характерный черный осадок сульфида железа вследствие реакции образовавшихся сульфид-ионов и доступных ионов $Fe(II)$ (находящихся в доступной сорбированной форме и в форме легко растворимых соединений). Необходимо указать, что сульфидная форма была подтверждена с использованием рентгеновского микроанализа (рис. 3).

Таблица 2. Кинетика восстановления уранил-ионов и железа в пробе скважины Б с добавлением 1 г/л нитрат-ионов при росте микробного сообщества

Время, сутки	C U (VI), %	C Fe (III), %
1	100	78
5	95	74
10	82	67
15	14	11
20	2	7
30	2	6

Сульфидные фазы, по данным микроанализа, находились на поверхности твердых частиц, по всей вероятности, были коллоидными.

Таким образом, в данной системе наблюдалось восстановление урана, которое могло происходить вследствие как микробиологических, так и химических процессов. Полученные данные были использованы для дальнейшего моделирования в программном коде.

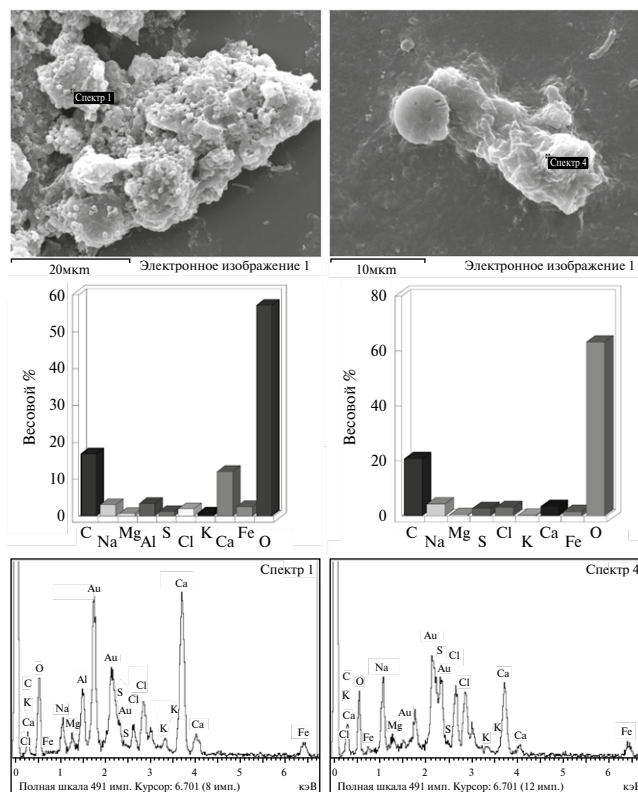


Рис. 3. Данные рентгеноспектрального микроанализа твердой фазы после роста микроорганизмов, стимулированных добавлением ацетата, в пробе из пластовой жидкости из скважины А (левая часть – увеличение $1500\times$, правая часть – увеличение $2500\times$).

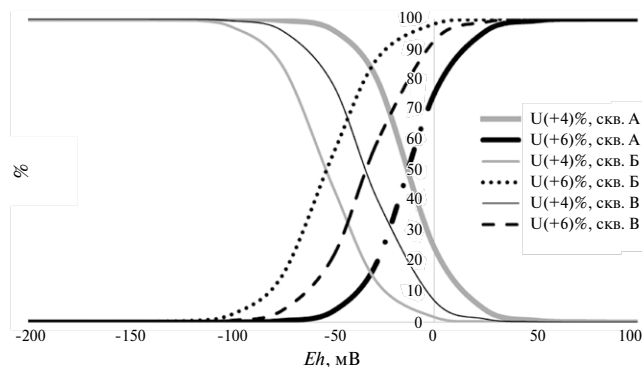


Рис. 4. Диаграмма изменения содержания урана в степенях окисления (+4) и (+6) для вод скважин А, Б, В при снижении Eh с 100 мВ до -200 мВ при модельной концентрации урана 50 мг/л.

Таблица 3. Индексы насыщения (SI) для твердых фаз нижних степеней окисления урана и технеция для системы раствора 1 (скважина А) в зависимости от Eh среды

Eh , мВ	Формы восстановленного урана				
	Уранинит	$UO_{2(am)}$	$UO_{2.25}$	$UO_{2.25(beta)}$	$UO_{2.33(beta)}$
70	0.03	-4.92	0.15	0.07	-0.16
50	0.73	-4.21	0.68	0.60	0.78
30	1.43	-3.51	1.19	1.12	1.70
0	2.32	-2.62	1.82	1.74	2.78
-70	2.77	-2.18	1.64	1.56	2.00
-120	2.77	-2.17	1.20	1.12	0.82
-150	2.77	-2.17	0.93	0.86	10.11

Таблица 4. Индексы насыщения для твердых фаз (скважина А) после образования сульфидов и снижения Eh на основании расчета (PhreeQC 2.18 база термодинамических данных lnl.dat)

Твердая минеральная фаза	SI	lgИАП	lgK _s	Формула
Алабандин	1.67	1.47	-0.20	MnS
Борнит	93.58	-13.84	-107.42	Cu_5FeS_4
Медный блеск (chalcocite)	32.22	-4.44	-36.66	Cu_2S
Халькопирит	28.82	-4.96	-33.78	$CuFeS_2$
Ковеллит	17.07	-6.73	-23.80	CuS
Гётит	0.92	2.03	1.11	FeOOH
Пирит	14.37	-11.34	-25.72	FeS_2
Пирротин	5.44	1.77	-3.67	FeS
Сфалерит	12.53	0.74	-11.80	ZnS
Троилит	5.55	1.77	-3.78	FeS
Уранинит	0.89	-3.22	-4.10	UO ₂
Арагонит	2.03	4.24	2.21	$CaCO_3$
Кальцит	2.17	4.24	2.07	$CaCO_3$
Родохрозит	1.28	1.26	-0.02	$MnCO_3$
Сидерит	1.47	1.56	0.09	$FeCO_3$
Вюрцит	10.11	0.74	-9.37	ZnS
Гидроцинкит	3.96	34.27	30.31	$Zn_3(OH)_6(CO_3)_2$
Гидратированный карбонат цинка	0.39	0.53	0.14	$ZnCO_3 \cdot H_2O$
Моногидрокальцит	1.37	4.24	2.87	$CaCO_3 \cdot H_2O$

Геохимический расчет формирования урановой фазы состоял из определения доминирующей степени окисления урана при изменении редокс-потенциала после активации микробных процессов на основании химического состава проб пластовой жидкости, отобранных из скважин А, Б и В (рис. 4).

Из представленных расчетов видно, что при падении Eh от 0–125 мВ значения индексов насыщения (saturation index, или SI) превышают нулевую отметку, т.е. равновесие смещается в сторону образования фаз восстановленных форм урана (табл. 3).

В табл. 4 приведен расчет возможного образования малорастворимых минеральных фаз после микробного роста на основании данных, полученных при работе с пробой из скважины А. Установлено, что микробные процессы сульфатредукции, нитратредукции и понижения Eh создают вероятность образования ряда оксидных (уранинит, гётит), сульфидных (троилит, сфалерит, пирит, пирротин, ковеллит, халькоцит, алабандин, борнит, халькопирит) и карбонатных (кальцит, арагонит, сидерит, родохрозит, гидроцинкит) твердых минеральных фаз.

Восстановленные сульфидные формы Fe(II), образованные сульфатвосстанавливающими микроорганизмами, как было обнаружено мно-

гими исследователями, чрезвычайно важны для систем, содержащих уран (Iwatsuki, 1992).

При смене восстановительной обстановки на окислительную в процессе потребления кислорода и нитрат-редукции вначале предпочтительно окисление сульфидов железа и марганца – пирита, FeS_2 , макинавита, $\text{FeS}_{0,9}$, алабандина, MnS , чем уранинита (Dullies, 2010). Таким образом, образование сульфидов будет играть роль буфера. Сульфидная восстановительная емкость горизонта (SRE или SRE Sulphide Reducing Capacity) может быть описана в пределе как количество молей кислорода, необходимое для окисления сульфидов металлов (Fe(II) , Zn , Pb и др.) до сульфата трехвалентного железа на единицу массы вмещающей породы.

Таким образом, по нашему мнению, поведение уранил-иона в верхних водоносных горизонтах при условии наличия достаточного количества органического вещества может определяться аэробными и анаэробными микробными и геохимическими процессами. Наиболее важным в данном случае будет биохимическое снижение редокс-потенциала в системе за счет аэробного микробного дыхания. При этом в условиях анаэробно-восстановительных областях *Eh* можно ожидать редокс-зависимое восстановление урана. В восстановительных условиях при наличии достаточного количества сульфат-ионов и только после удаления нитрат-ионов начнутся следующие стадии биохимических процессов – микробное сульфатное дыхание (сульфатредукция) и восстановление железа, сопровождаемое осаждением сульфидов переходных металлов, преимущественно Fe(II) . Необходимым условием сульфатредукции является предварительное удаление другого альтернативного окислителя нитрата. При этом сульфиды будут играть роль противooksидлительного буфера в случае попадания кислорода в пласт, восстанавливаясь до сульфата. Железо в данном случае при окислении до трехвалентной формы, а сульфид-ион – до более высоких степеней будут увеличивать сорбционно-восстановительную осадительную емкость вмещающих пород по урану. Таким образом, стимулируя развитие микробного сообщества, можно существенно усилить иммобилизацию урана и предотвратить неконтролируемое распространение нитратного-, сульфатного и уранового загрязнения.

Источник финансирования

Аналитические работы (измерения) выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН и ЦКП

Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

Моделирование проводилось в рамках разработки методологии расчета эволюции свойств каскада инженерных барьеров DESTRUCT [Болдырев К.А., Крючков Д.В., Мартынов К.В., Нужный А.С., Сускин В.В. Разработка расчетных методов оценки миграции радионуклидов за пределы ИББ с учетом их эволюции. Препринт ИБРАЭ № ИБРАЭ-2017-11 – Москва: ИБРАЭ РАН, 2017. – 23 с.]

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН, ИФХЭ РАН (тема №AAAA-A16-11611091001).

Исследования проведены при финансовой поддержке РФФИ, грант № 17-05-00707.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гаськова О.Л., Богуславский А.Е., Сиротенко Т.Г. (2011) Геохимический состав природных вод в районе расположения пункта хранения низкоактивных радиоактивных отходов. *Водные ресурсы* 5 (38), 553–563.
- Ковалев В.П., Мельгунов С.В., Пузанков Ю.М., Раевский В.П. (1996) Предотвращение неуправляемого распространения радионуклидов в окружающую среду (геохимические барьеры на смектитовой основе). Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 162 с.
- Dullies F., Lutze W., Gong W.L., Nuttall H.E. (2010) Biological reduction of uranium—from the laboratory to the field. *Sci. Total Environ.* 408 (24), 6260–6271.
- Iwatsuki T., Arthur R., Ota K., Metcalfe R. (2004) Solubility constraints on uranium concentrations in groundwaters of the Tono uranium deposit, Japan. *Radiochim. Acta* 92 (9–11), 789–796.
- Renshaw J. C., Butchins I., Livens Francis R. Bioreduction of Uranium: Environmental Implications of a Pentavalent Intermediate Environ. *Sci. Technol.* 05, 39 (15), 5657–5660 DOI: 10.1021/es048232b
- Bone Sharon E., Dynes James J., Cliff John, Bargar John R. Lloyd (2017) Uranium(IV) adsorption by natural organic matter in anoxic sediments. United States: N. p., Web. doi:10.1073/pnas.1611918114.
- Suzuki Y., Kelly S., Kemmer K., Banfield J. (2005) Direct microbial reduction and subsequent preservation of uranium in natural near-surface sediment. *Appl. Environ. Microbiol.* 71, 1790–1797.
- Suzuki Y, Mukai H, Ishimura T (2016) Formation and Geological Sequestration of Uranium Nanoparticles in Deep Granitic Aquifer. *Scientific Reports.* 6, 22701. ISSN 2045-2322 (online)
- User's Guide to PHREEQC (Version 2) (1999) A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations By David L. Parkhurst and C.A.J. Appelo, Denver, Colorado.

BIOGENIC FACTORS OF GEOCHEMICAL URANIUM ANOMALIES FORMATION IN SUBSURFACE WATERS NEAR TO NOVOSIBIRSK CHEMICAL CONCENTRATES PLANT SLURRY STORAGE

A. V. Safonov^{1,*}, A. E. Boguslavskii^b, K. A. Boldyrev^c, L. V. Zayceva^d

^a*Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences (IPCE RAS), Moscow, Russia*

^b*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy Siberian Branch Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia*

^c*The Nuclear Safety Institute Russian Academy of Sciences (IBRAE), Moscow, Russia*

^d*Палеонтологический институт им. А.А. Борисяка РАН
Россия, 117647 Москва, ул. Профсоюзная, 123
e-mail: alexeysafonof@gmail.com*

Received: 15.01.2018

Received version received: 14.02.2018

Accepted: 26.02.2018

This article presents data on the possible impact of aerobic and anaerobic microbiological processes in the upper aquifers to uranium migration in sulfate and nitrate polluted waters near to Novosibirsk chemical concentrate plant. Uranium immobilization is possible in local areas, with high content of organic substances and the most important microbiological process is the redox potential reduction due to aerobic respiration. After that in anaerobic conditions redox-dependent uranium reduction can be expected. Moreover, in the presence of sulfate ions, further anaerobic processes of microbial sulfate reduction and iron reduction lead to the formation of iron sulphide, which plays the significant role of an antioxidant buffer in the case of oxygen migration.

Keywords: uranium migration, sludge storage, upper aquifer, sulfate ions, sulfate-reducing bacteria, sulfide antioxidant buffer, geochemical modeling, Phreeqc.

(For citation: Safonov A.V., Boguslavskii A. E., Boldyrev K.A., Zayceva L.V. Biogenic Factors of Geochemical Uranium Anomalies Formation in Subsurface Waters Near to Novosibirsk Chemical Concentrates Plant Slurry Storage. *Geokhimiya*. 2019;64(6):644–650. DOI: 10.31857/S0016-7525646644-650)