

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Сафонов Алексей Владимирович

**Биогеохимический *in situ* барьер в загрязненных
подземных водах на предприятиях ядерно-
топливного цикла**

1.4.13 Радиохимия

АВТОРЕФЕРАТ

**Диссертации на соискание
ученой степени доктора химических наук**

Москва – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), г. Москва.

Научный консультант: **Назина Тамара Николаевна**, доктор биологических наук

Официальные оппоненты: **Поляков Евгений Валентинович**, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук» (ИХТТ УрО РАН), заведующий лабораторией физико-химических методов анализа, главный научный сотрудник

Бычков Андрей Юрьевич, доктор геолого-минералогических наук, доцент, профессор РАН, Московский Государственный Университет им М.В. Ломоносова, заведующий кафедрой геохимии.

Заварзина Дарья Георгиевна, доктор биологических наук, Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» Российской академии наук, старший научный сотрудник лаборатории метаболизма экстремофильных прокариот.

Защита диссертации состоится «25» сентября 2024 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.6 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, стр.10, ауд. 308.

E-mail: severin@radio.chem.msu.ru (А.В. Северин, ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.6; alexeysafonof@gmail.com (А.В. Сафонов, соискатель).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3073>

Автореферат разослан «10» июля 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

А.В. Северин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. С середины XX века на предприятиях ядерно-топливного цикла (ЯТЦ) получило широкое распространение использование поверхностных хранилищ для размещения твердых и гетерогенных радиоактивных отходов: шламов, пульп, хвостовых отвалов низкого уровня активности (НАО). На сегодняшний день в РФ в водоемах-хранилищах различного типа накоплено более 500 млн м³ НАО. Большая часть всех НАО представляют рудные отвалы (азотно- и сернокислые шламы растворения руд), содержащие природные изотопы ²³⁸U, ²³²Th, ²²⁴Ra [1].

В процессе эксплуатации поверхностных хранилищ под влиянием техногенных и естественных факторов постепенно снижаются защитные свойства инженерных барьеров из бетона или уплотненных природных глинистых материалов, что приводит к загрязнению водоносных горизонтов растворимыми компонентами отходов [2]. Для предприятий добычи и переработки урановой руды, а также сублиматных заводов наибольшую экологическую опасность представляет загрязнение подземных вод макрокомпонентами РАО: нитрат-, сульфат- и карбонат-ионами, ионами аммония, а также микрокомпонентами, включая радиоактивные (Ra, Th, U) и стабильные (As, Cr, Fe, Mn, Ni, V, Zn и др.) элементы. Для открытых бассейнов-хранилищ технологических НАО, помимо нитратов и сульфатов, большую экологическую опасность вызывает попадание в подземные воды растворимых форм долгоживущих радионуклидов: актинидов (U, Np, Pu, Am), а также продуктов деления и активации (Cl, Cs, Se, Sr, Tc). Важно отметить, что растворимость, а, следовательно, и миграционная способность многих элементов в высших степенях окисления (U, Np, Pu, Se, Tc) повышается в присутствии нитрат- и карбонат-ионов, некоторых органических комплексонов, а также железистых, глинистых и органических коллоидных частиц [3]. Одним из наиболее важных факторов миграции радионуклидов в высших степенях окисления является высокий уровень редокс-потенциала, обусловленный в первую очередь нитрат-ионами [4]. Снижение концентраций нитрат-ионов может способствовать иммобилизации таких загрязнителей в малорастворимых восстановленных формах [5]. Распространение поллютантов в подземных водах, помимо их химических свойств, зависит от пористости водоносных горизонтов, минерального состава вмещающих пород и особенностей гидродинамических режимов водоносных горизонтов. Одним из факторов миграции поллютантов в подземных водах является биогеохимический, обусловленный воздействием подземной микрофлоры, активность которой может повышаться за счет попадания биофильных элементов (C, Fe, N, S), содержащихся в отходах [6]. Роль биогеохимических процессов в миграции поллютантов на сегодняшний день мало исследована. Важно отметить, что большинство предприятий ЯТЦ находятся рядом с жилой зоной и часто являются градообразующими предприятиями. По этой причине неконтролируемая миграция растворимых компонентов РАО создает экологические и радиоэкологические риски для населения. Поэтому

подобный тип хранения РАО в соответствии рекомендациям МАГАТЭ признан небезопасным. В настоящее время поверхностные хранилища РАО, в соответствии с современной нормативной базой, подлежат консервации, важным этапом которой является ремедиация прилегающих территорий, включая подземные воды [7, 8]. Приоритетность консервации поверхностных хранилищ РАО определяется Стратегией Экологической безопасности РФ, утвержденной Указом Президента РФ №176 от 19 апреля 2017 г.

Ремедиация подземных вод при многокомпонентном загрязнении является одной из самых сложных проблем при консервации хранилищ ТРО ЯТЦ. Подобная проблема существует на многих предприятиях ЯТЦ на территории России, включая АО «Сибирский химический комбинат» (АО «СХК», г. Северск, Красноярский край), ФГУП «Горно-химический комбинат» (ФГУП «ГХК», г. Железногорск, Красноярский край), ПАО «Новосибирский завод химконцентратов» (ПАО «НЗХК», г. Новосибирск), АО «ПО «Электролизно-химический завод» (ПО «ЭХЗ», г. Зеленогорск, Красноярский край), Ангарский «Электролизный химический комбинат» (АО «АЭХК», г. Ангарск, Иркутская область), АО «Чепецкий механический завод» (АО «ЧМЗ», г. Глазов, Удмуртская Республика), ФГУП «ПО «Маяк» (г. Озерск, Челябинская обл.), ОАО Электростальский химико-механический завод имени Н.Д. Зелинского» (ОАО «ЭХМЗ им. Н.Д. Зелинского», г. Электросталь, Московская область), ПАО «Приаргунское производственное горно-химическое объединение» (ПАО «ППГХО», г. Краснокаменск, Забайкальский край) [9]. Аналогичные проблемы существуют и за рубежом вблизи хранилищ отходов на объектах ЯТЦ, расположенных в США (на территории заводов Хэнфорд, Саванна-ривер, а также на полигоне Юкка Маунтин в Неваде), в Англии (на заводе Селлафилд) и др. [10]. Современные подходы к консервации поверхностных хранилищ предполагают их захоронение «на месте» [11]. Для этого из хранилища удаляется жидкая фаза, а РАО в бассейне покрывают гидроизолирующими материалами. По периметру хранилищ создают гидроизоляционные барьеры путем нагнетания различных твердеющих реагентов (глины, жидкое стекло и их различные смеси) [12]. Для предотвращения миграции поллютантов в подземных водах используют различные подходы, в зависимости от масштаба загрязнения. При небольших объемах загрязнения проводят откачку вод через систему скважин и их очистку на поверхности. При крупномасштабных загрязнениях создают проницаемые или непроницаемые инженерные барьеры в грунте или проводят иммобилизацию загрязнителей в пласте *in situ* путем создания реактивных барьеров (например, путем нагнетания водной взвеси нуль-валентного железа) [13]. Создание непроницаемых барьеров типа «стена в грунте» сложно реализуемо и имеет высокую стоимость, кроме того, эффективность такого барьера зависит от гидродинамических параметров пласта [14]. Реактивные барьеры, как правило, направлены на один или несколько химически схожих типов загрязнителя. В случае комплексного загрязнения они не всегда позволяют эффективно снизить экологические и радиоэкологические риски. Одним из вариантов очистки, подходящим для удаления соединений азота и серы, является *in situ*

биоремедиация, которую проводят путем нагнетания недорогих растворимых субстратов для активации микробного сообщества [15]. Микробные процессы обеспечивают удаление нитрат-иона путем денитрификации (восстановления нитрат-ионов до молекулярного азота) и удаление аммония в процессе нитрификации (двухстадийного окисления аммония в присутствии кислорода). Подобная технология основана на принципах «зелёной химии» и активно используется в мире уже несколько десятилетий. Теоретические основы *in situ* биоремедиации применительно к водоносным горизонтам с радионуклидным загрязнением приведены в работах [16-19]. Полевые исследования [20-23] проведенные на радиохимических предприятиях в США и Китае доказали возможность использования данного подхода для комплексной очистки подземных вод от соединений азота и органических загрязнителей. Работы последних 5 лет [24 -26] позволяют оценить высокий технологический потенциал использования данного подхода. Важно добавить, что при *in situ* биологическом удалении азота происходит существенное изменение геохимических условий (Eh, pH, содержания, состава вмещающих пород), приводящее к снижению растворимости некоторых опасных микрокомпонентов (актининов, Тс, тяжелых металлов). Одним из важных последствий удаления нитрата является создание условий для дальнейшего протекания анаэробных процессов сульфат и железоредукции, что приводит к формированию аутигенных минеральных фаз, способствующих иммобилизации радионуклидов. Необходимо отметить, что в восстановлении U, Тс, Np могут участвовать не только геохимические, но и биохимические процессы. Известны микроорганизмы, способные энзиматически восстанавливать эти радионуклиды [27]. Роль микроорганизмов циклов серы и железа в формировании аутигенных фаз впервые описал В.И. Вернадский [28]. Для зон накопления определенных элементов в различных ландшафтах термин «геохимический барьер» впервые был использован почвоведом Александром Перельманом в середине прошлого века [29]. Таким образом, формирование биогеохимического барьера при комплексном загрязнении подземных вод может решить проблемы удаления соединений азота, иммобилизации соединений серы, радионуклидов и тяжелых металлов. в литературе отсутствуют систематические данные по сроку жизни биогеохимических барьеров и роли отдельных групп микроорганизмов при их образовании, условиях, необходимых для их образования, оценке роли микробных процессов в коллоидном транспорте радионуклидов, влиянии органических добавок на поведение актининов и других радионуклидов.

В настоящее время важной задачей является накопление фундаментальных данных по поведению радионуклидов, металлов и металлоидов в окружающей среде с учетом комплекса химических и биологических процессов. Понимание механизмов биогеохимических процессов (в комплексе с гидродинамическими, геохимическими, физико-химическими процессами) имеет важное значение для разработки многофакторных моделей миграции поллютантов в подземных водах. Важной практической задачей является оценка возможности использования отходов пищевого производства для активации аборигенной микрофлоры,

позволяющей снизить затраты на очистку подземных вод и решить проблемы утилизации этой группы отходов.

Цель работы - разработка научных основ технологии создания биогеохимического барьера *in situ* для очистки подземных вод с комплексным загрязнением компонентами радиоактивных отходов.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи.

1. Определить тип и уровни комплексного загрязнения и выявить наиболее важные факторы, необходимые для формирования биогеохимического барьера в верхних водоносных горизонтах, на примере подземных вод в районе 6-ти предприятий ЯТЦ.
2. Изучить таксономическое и функциональное разнообразие микробных сообществ подземных вод и выявить наиболее перспективные физиологические группы микроорганизмов для формирования барьера *in situ*.
3. Провести лабораторные эксперименты по подбору оптимальных условий и состава добавок активации микрофлоры (в том числе с использованием отходов пищевой промышленности) и выполнить полевые эксперименты по очистке подземных вод *in situ* на 4-х предприятиях ЯТЦ.
4. Определить доминирующие аутигенные минеральные фазы, формирующие биогеохимический барьер, при изменении геохимических и геологических условий и оценить аспекты иммобилизации урана и других радионуклидов в условиях биогеохимического барьера.
5. Оценить эффективность биогеохимического барьера для снижения риска коллоидного и псевдоколлоидного транспорта радионуклидов и провести оценку его стабильности при изменении физико-химических условий.
6. Разработать практические рекомендации по созданию биогеохимического барьера *in situ* в различных геохимических условиях.

Объектом исследования являлись пробы пластовой жидкости с высоким уровнем загрязнения компонентами отходов (нитратами, сульфатами, аммонием, железом, ураном, технецием, актинидами), отобранные с глубины 10-20 м в районе урановых шламохранилищ предприятий переработки урановых и полиметаллических руд ОАО «ЧМЗ», ПАО «НЗХК», АО «АЭХК», АО «ПО «ЭХЗ», хранилища РАО бассейна Б2 и хранилища Сублиматного завода (СЗ) АО «СХК», а также пробы болотных вод вблизи шламохранилища ПАО «НЗХК».

Новизна.

❖ Впервые на территории Российской Федерации проведен комплексный микробиологический геохимический мониторинг подземных вод верхних водоносных горизонтов в районе урановых шламохранилищ предприятий переработки урановых и полиметаллических руд ОАО «ЧМЗ», ПАО «НЗХК»,

АО «АЭХК», АО «ПО «ЭХЗ», хранилища радиоактивных отходов бассейна Б2 и хранилища Сублиматного завода АО «СХК».

- ❖ Впервые описана возможность самоочистки подземных вод с высоким уровнем аммонийного и нитратного загрязнения с участием анаэробных бактерий.
- ❖ Впервые были проведены систематические полевые испытания *in situ* биоремедиации подземных вод.
- ❖ Впервые показано, что отходы пищевого производства (молочная сыворотка, барда, меласса) могут быть эффективно использованы для активации микробных процессов *in situ*, способствующих очистке подземных вод.
- ❖ На основании лабораторных и полевых исследований выявлены и систематизированы основные геохимические и геологические процессы формирования биогеохимического барьера для комплексных загрязнений, включая восстановленные и окисленные формы азота, сульфаты, U, Pu, Np, Am, Tc, Sr.
- ❖ Впервые была показана роль микробных биопленок в формировании аутигенных минеральных фаз и проведена оценка их стабильности в изменяющихся геохимических условиях.
- ❖ Впервые описана роль микробных процессов в коллоидном и псевдоколлоидном транспорте актинидов.

Научно-практическая значимость. Результаты, полученные в данной работе, являются фундаментальной базой для *in situ* очистки подземных вод вблизи предприятий ЯТЦ путем создания комплексного биогеохимического барьера, способствующего удалению растворимых макро- и микрокомпонентов отходов (радионуклидов, тяжелых металлов). В работе получены оптимальные составы растворов для нагнетания в подземные воды, позволяющие активировать аборигенную микрофлору, сформулированы основные этапы формирования биогеохимического барьера в зависимости от типа загрязнения, проведены полевые исследования, позволяющие оценить эффективность метода. В работе предложены оптимальные составы растворов для очистки подземных вод на основе отходов пищевого производства, позволяющие решить проблему их утилизации. Предложены варианты инженерной реализации биотехнологии *in situ* биогеохимического барьера на разных предприятиях в различных гидрогеологических условиях (болота, подземные воды глубинных водоносных горизонтов, донные отложения водоемов-хранилищ РАО). Важным практическим применением результатов работы может быть ремедиация зон локальных протечек вблизи хранилищ РАО и заводов переработки ОЯТ. В результате полевых испытаний проведена очистка более 600 м³ подземных вод и получен акт о внедрении метода от АО «СХК».

Основные положения, выносимые на защиту.

1. В подземных водах вблизи водоемов-хранилищ РАО ОАО «ЧМЗ», ПАО «НЗХК», АО «АЭХК», АО «ЭХЗ», АО «СХК» выявлены участки с высокой техногенной нагрузкой, где на фоне окислительной обстановки и высоких концентраций нитратов, существует риск миграции долгоживущих радионуклидов. Микроорганизмы цикла азота в загрязненных зонах могут

обеспечить процесс самоочистки, который лимитирован вследствие дефицита фосфора и органического углерода.

2. Нагнетание растворимых органических соединений (в том числе отходов пищевого производства) и источников фосфора в подземные воды позволяет активировать микробный процесс органотрофной денитрификации *in situ*, что приводит к установлению анаэробных условий, необходимых для дальнейшего формирования биогеохимического барьера.

3. Эффективность удаления нитрата в водоносных горизонтах *in situ* определяется составом органического субстрата, вносимого в пласт, гидродинамическим режимом пласта и составом пород и зависит от микробного разнообразия подземных вод и способности микроорганизмов формировать биопленки, защищающие от стрессовых факторов.

4. В анаэробных условиях после удаления нитратов происходит иммобилизация Sr, U, Pu, Np, Am и Tc на грунтах в биопленках вследствие добавления фосфатов, а также биогенных и биогенно-опосредованных процессов сульфат- и железоредукции, окисления органического вещества с образованием карбонатов.

5. Активация подземных микробных сообществ внесением органических субстратов и фосфатов позволяет снизить риск миграции коллоидных и псевдоколлоидных фаз урана и других актинидов.

6. При изменении окислительно-восстановительных условий реокисление железа приводит к формированию малорастворимых оксидно-гидроксидных аутигенных фаз, предотвращающих ремобилизацию актинидов и Tc

Методология диссертационного исследования и достоверность полученных результатов работы. В работе использованы современные расчетные и инструментальные методы анализа веществ и материалов, достоверность которых подтверждается высокой сходимостью результатов параллельных исследований. Фазовый состав и структуру образцов определяли методами порошковой рентгеновской дифрактометрии (РД), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с рентгеноспектральным микроанализом, ИК- спектрометрии и рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. Анализ растворов проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, капиллярного электрофореза, атомно-абсорбционной спектрометрии. Анализ микробного разнообразия проводили методом высокопроизводительного секвенирования переменных V3–V4 регионов гена 16S рРНК с помощью системы MiSeq (Illumina, США). Оценку биообрастания пород проводили с использованием МТТ теста и конфокальной сканирующей микроскопии, анализ микробной активности в жидких образцах и подсчёт численности микроорганизмов проводили стандартными культуральными методами с использованием методов оптической микроскопии, газовой хроматографии и капиллярного электрофореза. Оценку преобразования пород и образование аутигенных минеральных фаз проводили методами сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом, ДСК/ДТГ, порошковой рентгеновской дифракции, рамановской спектроскопии, рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

Измерение суммарной альфа- и бета-активности водных проб проводили согласно методике «Суммарная альфа-бета-активность природных вод (пресных и минерализованных). Подготовка проб и выполнение измерений» № 40073.3Г178/01.00294-2010», разработанной ФГУП «ВИМС». Содержание радионуклидов в растворах измеряли методом жидкостной сцинтилляционной спектрометрии. Все эксперименты проводились минимум в трех повторностях. Статистический анализ проводился с использованием стандартных математических методов (критерий Стьюдента и расчет стандартного отклонения) с использованием программы Microsoft Excel. Корреляционный анализ поведен в программе Past.

Соответствие паспорту специальности: 1.4.13. «Радиохимия (химические науки) по направлению исследований:

- Реабилитация территорий, загрязненных радионуклидами.
- Научные основы проблемы обращения с радиоактивными отходами.
- Формы существования и миграции радионуклидов в природных средах.

Личный вклад автора заключается в выборе направления, постановке задач исследования, разработке подходов и методов их решения, руководстве или непосредственном личном участии в экспериментальных работах и теоретическом анализе, интерпретации, обобщении и оформлении полученных результатов. Автор участвовал в проведении натурных и лабораторных исследований техногенных объектов, которые включали пробоотбор, пробоподготовку, анализ химического состава и микробного разнообразия отобранных проб, подбор и оптимизацию составов для стимулирования микробного сообщества и оценку эффективности создания комплексного биогеохимического барьера *in situ*. Автором проведена оценка вариантов реализации биогеохимических барьеров на различных техногенно-преобразованных гидрогеологических объектах разной глубины.

Автор являлся руководителем или ответственным исполнителем ряда проектов по тематике диссертации, выполненных при финансовой поддержке РФФИ (№№ 20-05-00602, 19-03-00617; 18-29-2502; 18-29-05054; 17-05-00707; 16-03-00153; 15-33-20069; 15-05-08919, 14-03-00067, 13-04-92105, 12-08-31274); РФФИ (№17-17-01212, 23-24-00381, 22-24-00701), программы Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (№ 2012-1.2.1-12-000-2007-032, 2012-1.2.2-12-000-2007-054), госзадания Минобрнауки России, контрактов Госкорпорации «Росатом» (№ 57-2299 от 2013 г., № Н.4д.21.2.4.16.1092 от 11.08.2016 г., № 11/12612-Д от 05.12.2019, договора с ИБРАЭ в 2020 и 2023 гг.).

Апробация. Результаты работы представлены в виде устных и стендовых докладов на следующих конференциях и совещаниях: Атомэко (Москва, 2010); Экология и безопасность в техносфере (Орел, 2010); VIII Moscow International congress “Biotechnology: state of the art and prospects of development” (Москва, 2010, 2012, 2015, 2017); Геоэкология и рациональное природопользование: от науки к практике (Белгород, 2011, 2015); Российская конференция «Радиохимия» (2012,

2015, 2018, 2022); The 2nd China-Japan Academic Symposium on Nuclear Fuel Cycle ASNFC 2013 (Шанхай, 2013); Первый Российско-Североевропейский Симпозиум по радиохимии (Москва, 2013); IV Международная конференция «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека» (Томск, 2013); International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization (2014, 2018); 2nd International Symposium on Cement-based Materials for Nuclear Wastes (Avignon, 2014); Radiochemical Conference (Mariánské Lázně, 2014, 2017); Bio Asia Pacific congress (New Deli, 2015); International Conference on Radiation and Applications in Various Fields of Research (2015, 2017); 3rd International Congress on Nanoscience & Nanotechnology ICNT2015 (Istanbul, 2015); Конференция «Актуальные проблемы химии высоких энергий» (Москва, 2015); научно-практическая конференция «Актуальные вопросы ядерно-химических технологий и экологической безопасности» (Севастополь, 2016); Российская школа по глинистым минералам Argilla Studium (Москва, 2017, 2019, 2022); Микробиологический конгресс (2018, 2019, 2021); Uranium BioGeo conference (Monte Verità, Ascona, 2018); Topical Day Aquatic microbiota in or near nuclear facilities: insights, discoveries, solutions (Brussels, 2019); Migration (Kyoto, 2019); Microbiology In Nuclear waste Disposal (Stockholm, 2019); XI Международная биогеохимическая школа (Тула, 2019); EGU Geoscience General Assembly (2020, 2021); V Международный Байкальский Микробиологический Симпозиум «Микроорганизмы и вирусы в водных экосистемах» (Иркутск, 2020).

Публикации. По теме диссертации опубликовано **53** печатные работы, из них **37** в журналах, входящих в международные базы данных Web of science и Scopus. Авторские права защищены 4 патентами.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка сокращений, списка использованной литературы (443 наименования); – изложена на 307 страницах машинописного текста, содержит 98 таблиц и 113 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулирована актуальность темы работы, поставлены цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость, а также представлены положения, выносимые на защиту.

В главе 1 изложены данные анализа литературных источников, посвященных промышленно применяемым методам *in situ* очистки водоносных горизонтов с комплексным загрязнением. Приведены основные закономерности миграции актинидов, технеция и других продуктов деления в подземных водоносных горизонтах.

В главе 2 приведено описание объектов и методов исследования.

В главе 3 представлены результаты анализа комплексного загрязнения проб подземных вод (с 2012 по 2022 год было отобрано более 150 проб), отобранных на глубинах 10-20 м вблизи шламохранилищ и хранилищ РАО на объектах ЯТЦ: бассейн «Б2» АО «СХК», АО «ЧМЗ», АО «АЭХК», ОАО «ПО ЭХЗ», ПАО «НЗХК», СЗ АО «СХК» (табл.1). Рассматриваемые системы, несмотря на общую схожесть (высокий солевой фон, обусловленный нитратными, сульфатными и

карбонатными солями, наличием урана), имеют индивидуальные отличия, связанные как с конструктивными и эксплуатационными характеристиками шламоотстойников, так и с природными условиями вмещающих площадок (геоморфологическое положение, мощность и защищенность водоносных горизонтов, состав фоновых грунтовых вод и т.д.).

Таблица 1. Основные параметры подземных вод

| Предприятие, маркировка | Тип хранилища | Глубина горизонта, м | Значения pH и ОВП (мВ) | Скорость водообмена м/год |
|--|--------------------------|----------------------|--------------------------------|---------------------------|
| АО «Сибирский химический комбинат» Б2 | Хранилище РАО Бассейн Б2 | 8-20 | pH 6,06 – 7,06; Eh -30 – 78 | 15 |
| АО «Чепецкий механический завод» ЧМ | Шламохранилище | 10-20 | pH 6,4 – 8,4; Eh -105 – 78 | 30-40 |
| АО «Ангарский электролизно-химический комбинат» АЭ | Шламохранилище карта А | 10-20 | pH 7,3–10 Eh -115 – 10 | 10 |
| ОАО «ПО Электролизно-химический комбинат» ЭХ | Шламохранилище 313 | 10-20 | pH 7,0 – 9,46; Eh -200 – 80 | 15 |
| ПАО «Новосибирский завод химконцентратов» НЗ | Шламохранилище | 7-15 | pH 6,8 – 7,9; Eh -190 – 90 | 15 |
| АО «Сибирский химический комбинат» СЗ | Сублиматный завод | 10-40 | pH 7,0–7,8; Eh -50 – 110 | 50 |

Таблица 2. Основные параметры подземных вод в среднезагрязненной (С), высокозагрязненной (В) и фоновой (Ф) зонах, мг/л

| | Проба | С/С | NO ₃ ⁻ | NO ₂ ⁻ | HCO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | NH ₄ ⁺ | Ca ²⁺ | U | C _{орг.} |
|---|---------|-------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------|-------|-------------------|
| Ф | Б2-32 | 127 | <0,20 | 0,23 | 79,3 | 1,8 | <0,5 | 17,5 | <0,01 | 12,2 |
| С | Б2-37 | 5070 | 1500 | 17,4 | 241 | 152 | 1,7 | 305 | 0,06 | 14,5 |
| В | Б2-38 | 7000 | 2680 | 34,5 | 357 | 79,3 | 6,2 | 308,6 | 0,72 | 18,7 |
| Ф | ЧМ-В2 | 127 | 11,5 | 2,8 | 53,8 | 21,4 | 7,83 | 13,2 | <0,01 | 3,3 |
| С | ЧМ-С-40 | 4160 | 130 | 1,22 | 211,9 | 1180 | 81 | 301,2 | 2,44 | 6,7 |
| С | ЧМ-П-6 | 7900 | 2240 | 48,9 | 1056 | 2370 | 361 | 630,9 | 0,06 | 16,9 |
| В | ЧМ-В-6 | 12800 | 4300 | 56,6 | 1004 | 970 | 216 | 2190 | 0,43 | 23,1 |
| Ф | АЭ-27 | 173 | 0,8 | 0,02 | 126,9 | 26,7 | 0,9 | 33,8 | <0,01 | 3,7 |
| С | АЭ-78 | 2400 | 33,38 | 0,02 | 185,4 | 1615 | 1,03 | 449 | 0,03 | 3,86 |
| С | АЭ-80 | 2700 | 789 | 6,9 | 180,6 | 974,7 | 61 | 461 | 0,09 | 4,8 |
| В | АЭ-70 | 10500 | 3290 | 52,1 | 197,6 | 8248 | 569 | 1283 | 0,04 | 9,1 |
| Ф | ЭХ-2Б | 550 | 8,54 | 0,06 | 267 | 16 | 1,21 | 46 | <0,01 | 13,7 |
| С | ЭХ-1-1 | 6620 | 2333,5 | 48,9 | 294 | 142,5 | 29,6 | 1143,5 | 0,12 | 6 |
| В | ЭХ-3ПР | 17010 | 11200 | 0,06 | 195 | 358 | 1,17 | 2960 | 0,14 | 6,1 |
| Ф | НЗ-13 | 729 | 12,02 | 1,4 | 549 | 30 | 3,71 | 123 | <0,01 | 5,5 |
| С | НЗ-12 | 3743 | 1124 | 0,6 | 161 | 1769 | 0,23 | 56 | 1,58 | 14,9 |
| В | НЗ-15 | 12109 | 6169 | 44,7 | 180 | 470 | 1,03 | 1436 | 0,02 | 14,6 |
| Ф | СЗ-3а | 743 | 0,2 | 0,5 | 243,7 | 12,7 | 2,4 | 114,1 | <0,01 | 11,8 |
| С | СЗ-13 | 2680 | 209 | 11,8 | 358,5 | 278,2 | 273,8 | 24,7 | 2,04 | 6,5 |
| В | СЗ-14 | 1706 | 121,7 | 21,9 | 412,6 | 290,7 | 188,9 | 1188 | 0,82 | 12,7 |

*Погрешность измерения для ионов и C_{орг.} не превышала 10%, для U - 2%.

В зонах с загрязнением окислительные значения редокс потенциала могут способствовать миграции актинидов и технеция в окисленных формах. Для проб,

отобранных вблизи АЭХК отмечено техногенное увеличение значений рН до 8-9. Состав проб приведен в таблицах 2, 3.

Максимальные концентрации нитратов наблюдались в пробах подземных вод вблизи шламохранилищ ОАО «ПО ЭХЗ» и АО «ЧМЗ» и достигали 15 и 10 г/л соответственно. Значительные концентрации нитратов, достигавшие 6200 мг/л, отмечены также в подземных водах вблизи шламохранилища ПАО «НЗХК». Высокое загрязнение аммонием, достигающее 569, 448 и 273 мг/л, наблюдали в пробах, отобранных вблизи АО «АЭХК», АО «ЧМЗ» и Сублиматного завода АО «СХК» соответственно. Важно отметить, что загрязнение аммонием при высоких значениях рН может снизить эффективность биологической очистки, по причине его переходу в более токсичную форму аммиака. Высокие концентрации сульфатов обнаружены в пробах, отобранных вблизи шламохранилищ АО «АЭХК» и АО «ЧМЗ», и составляли 8300 и 1800 мг/л соответственно.

Таблица 3. Содержание радионуклидов в пробах вод в районе бассейна Б2 ОАО «СХК», в среднезагрязненной (С), высокозагрязненной (В) и фоновой (Ф) зонах, Бк/л

| Проба | ¹³⁷ Cs | ⁹⁰ Sr | ⁶⁰ Co | Pu | ⁹⁹ Tc | T | ∑α | ∑β |
|-------|-------------------|------------------|------------------|------|------------------|------|------|-------|
| Ф | 0,05 | 0,04 | 0,14 | 0,03 | НПО | 1,3 | 0,18 | <1.9 |
| С | 0,41 | 136,9 | 10,9 | 0,14 | НПО | 6279 | 0,55 | 143,8 |
| В | 0,2 | 99,1 | 16,5 | 0,07 | 3,8 | 4543 | 0,78 | 335,8 |

*Погрешность измерения не превышала 10%

Максимальное содержание урана обнаружено в пробах, отобранных в зоне фильтрации отходов вблизи шламохранилищ АО «ЧМЗ», Сублиматного завода АО «СХК» и шламохранилища ПАО «НЗХК», достигавшее 4,9, 2,0 и 1,6 мг/л соответственно (табл. 3). В загрязненных пробах вблизи хранилища РАО Б-2 обнаружены цезий, тритий стронций и технеций. Концентрации актинидов были незначительны, поскольку к моменту пробоотбора перед загрязненным участком существовал барьер из жидкого стекла.

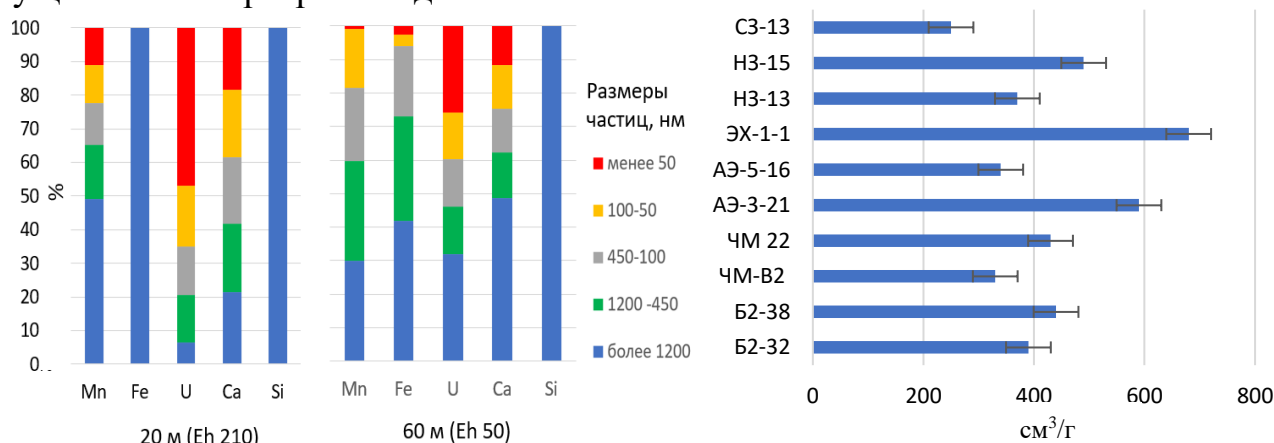


Рисунок 1. Распределение коллоидообразующих элементов на разном расстоянии от шламохранилищ ЧМЗ при последовательной фильтрации.

Рисунок 2. Коэффициенты распределения U на породах из различных объектов, см³/г

С увеличением расстояния и снижением редокс-потенциала наблюдается увеличение вклада крупных частиц и снижение вклада растворенных форм урана

(уранил-ион, карбонатные и органические комплексы). При этом, в зонах со значениями редокс потенциала среды ниже +50 мВ, можно отметить увеличение содержания железа в коллоидных фракциях, что повышает риск псевдоколлоидного переноса актинидов. В пробах, отобранных из этой зоны, методом электронной сканирующей микроскопии с элементным анализом обнаружены железистые и глинистые урансодержащие частицы.

Известно, что стабильность коллоидов имеет тенденцию к уменьшению с увеличением ионной силы раствора. В воде с низким солесодержанием перенос коллоидов на частицах глины и железа может стать значительным, если коэффициент адсорбции натрия (SAR) находится в пределах значений 10-15. Рассчитанные значения SAR для участков со средним и высоким уровнями загрязнения позволяют предположить их невысокую стабильность. Оценка коэффициентов распределения урана на породах показала (рис.2), что его иммобилизация определяется наличием глинистой фракции, а также количеством и формами железа в составе пород.

В главе 4 приведены микробиологические параметры проб пластовой жидкости. В областях с высоким содержанием сульфата и нитрата обнаружены преимущественно сульфатредуцирующие и нитрифицирующие бактерии, в области средних загрязнений наблюдалось присутствие аэробных органотрофных и денитрифицирующих бактерий (рис. 3). Численность денитрифицирующих бактерий была максимальна для проб, отобранных вблизи шламохранилища НЗХК и сублиматного завода. Профилирование генов 16S рРНК микроорганизмов в пробах показало сложную структуру сообществ и позволило выявить существенный вклад денитрифицирующих сульфатвосстанавливающих бактерий в пробах (рис.4). В средне загрязнённых зонах в ряде проб отмечено увеличение микробного разнообразия.

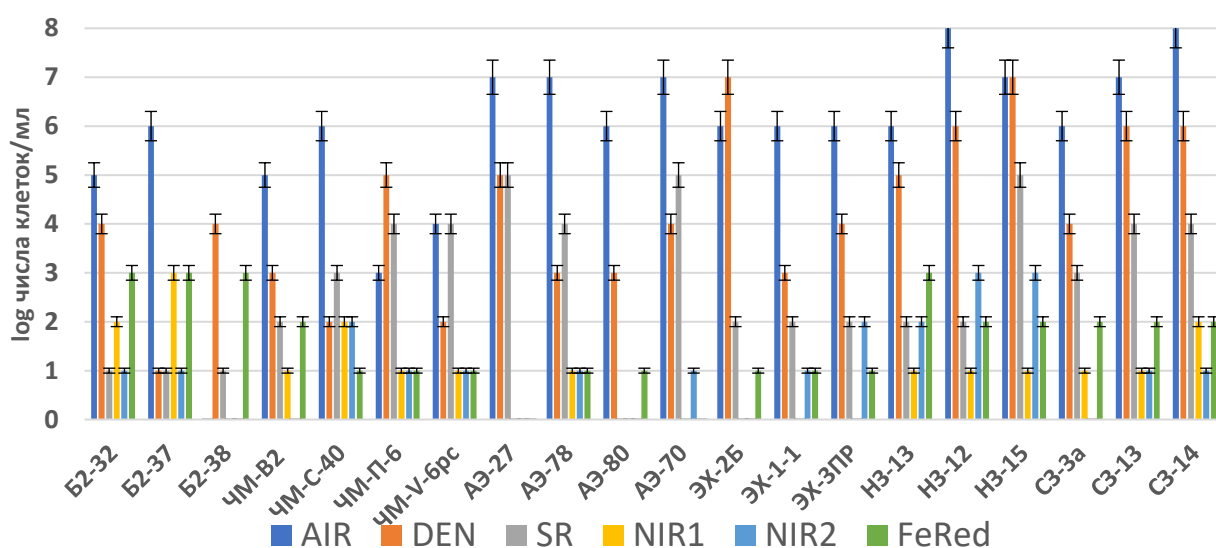


Рисунок 3. Численность микроорганизмов основных физиологических групп в пробах подземных вод. Обозначения: AIR – аэробные органотрофные, DEN – денитрифицирующие, SR – сульфатвосстанавливающие, NIR1 – нитрифицирующие, окисляющие аммоний до нитрита, NIR2 – нитрифицирующие, окисляющие нитрит до нитрата, FeRed – железовосстанавливающие микроорганизмы.

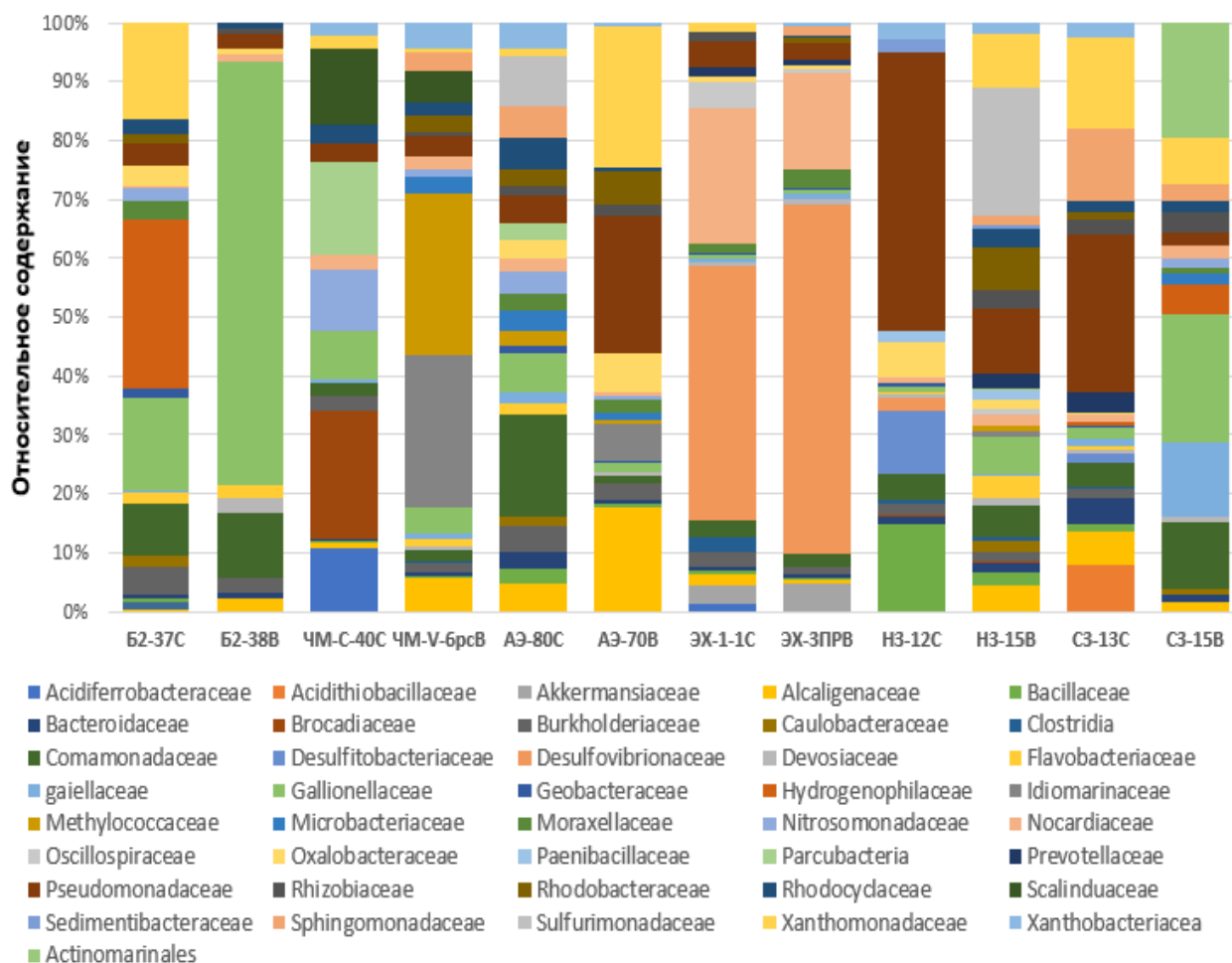


Рисунок 4. Разнообразие прокариот на уровне семейств в загрязненных пробах подземной воды.

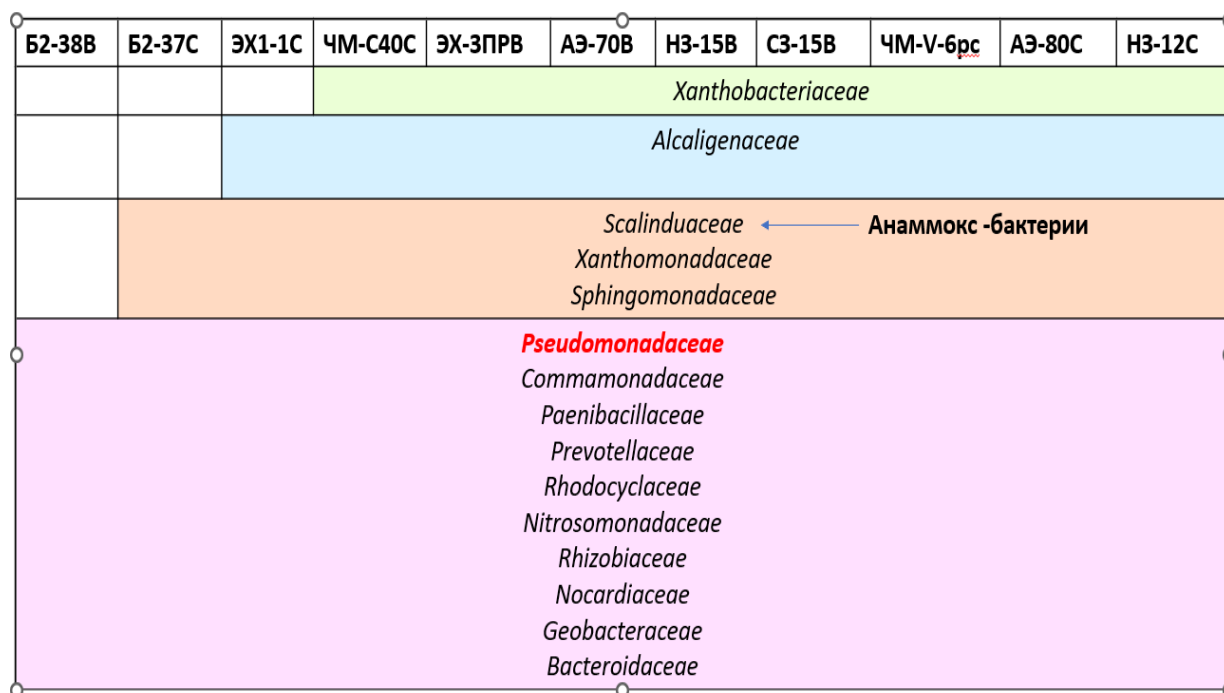


Рисунок 5. Денитрифицирующие микроорганизмы в пробах загрязненных подземных вод

В большинстве проб с загрязнением присутствовали представители семейств *Alcaligenaceae*, *Bacillaceae*, *Bacteroidaceae*, *Burkholderiaceae*, *Comamonadaceae*, *Gaiellaceae*, *Gallionellaceae*, *Nocardiaceae*, *Pseudomonadaceae*, *Rhodocyclaceae*, *Xanthomonadaceae*, *Xanthobacteriaceae*.

Сульфатвосстанавливающие бактерии семейства *Desulfovibrionaceae* обнаружены только в пробах с экстремальным нитратным загрязнением ЭХЗ (ЭХ-1-1 и ЭХ-3ПР – 36,1% и 48,8% от количества последовательностей генов 16S рРНК в библиотеке соответственно). Важно отметить, что в пробах с высоким уровнем аммонийного загрязнения (ЧМ-С-40, ЧМ-П-6, ЧМ-V-6рс) обнаружены бактерии, осуществляющие процесс анаммокс (анаэробное окисление аммония нитритом), относящиеся к семействам *Brocadiaceae* (11,2% от количества прочтений для пробы ЧМ-С-40) и *Scalinduaceae* (18,6% в пробе ЧМ-П-6). Анаммокс бактерии не нуждаются в дополнительном источнике органического углерода и могут участвовать в процессе естественной самоочистки водоносных горизонтов с нитратным и аммонийным загрязнением.

Таким образом, при анализе 6 объектов, установлены зоны, высоким техногенным загрязнением (рис.6.).

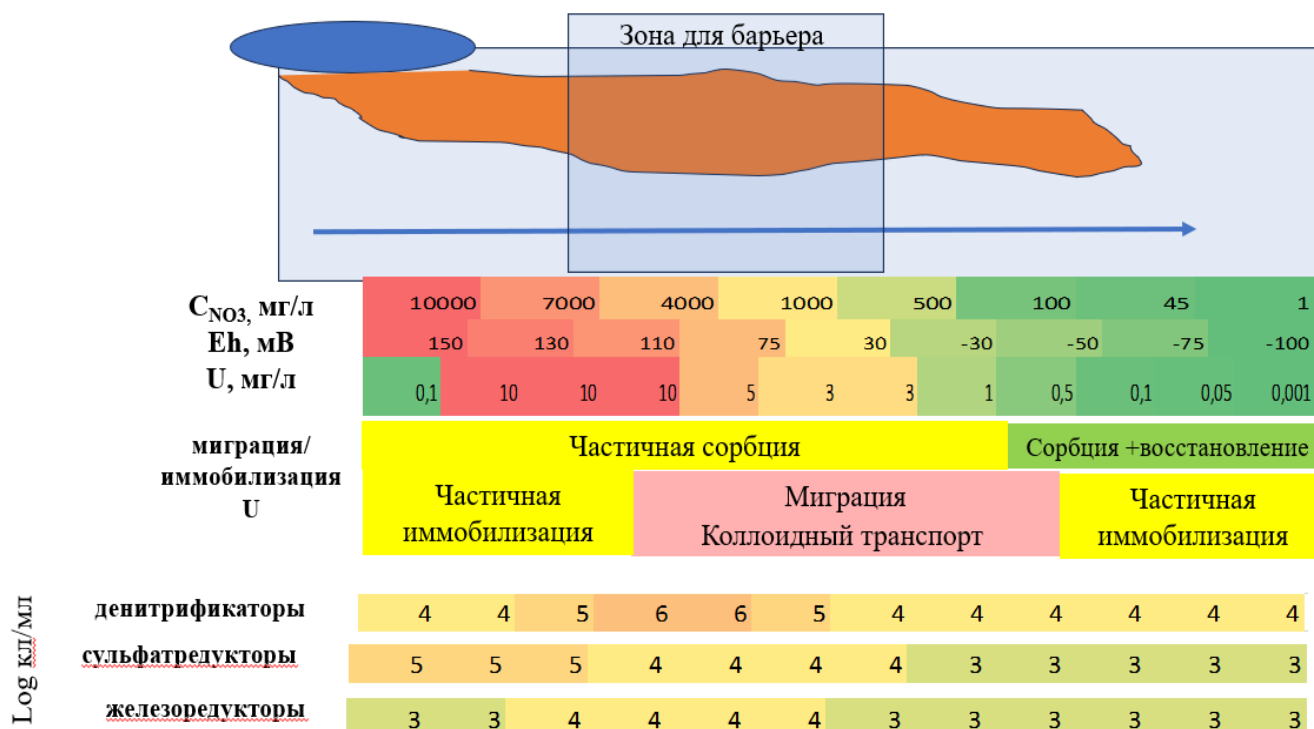


Рисунок 6. Общая модель миграции радионуклидов в подземных водах вблизи водоемов- хранилищ РАО на примере урана

Невысокое содержание глинистой и железистой фракции не позволяет породам эффективно иммобилизовать актиниды, и в областях с высоким содержанием нитрат ионов, а также техногенных карбонатов ожидаема миграция урана в окисленной форме. В том числе в виде псевдоколлоидных частиц. Высокоэффективная иммобилизация металлов возможна в областях с низким содержанием нитратов и повышенным содержанием химически-активных форм

железа. Активация микробного удаления нитрата и дальнейших восстановительных процессов будет наиболее эффективна в зонах с высоким содержанием бактерий цикла азота серы и железа и средними значениями концентраций нитрата (1-7 г/л). Однако, содержание фосфора, органического углерода в подземных водах явно недостаточно для активных микробных процессов, поэтому необходимо их закачка через систему скважин.

В главе 5 приведены результаты лабораторного эксперимента по удалению нитрат-, аммоний- и сульфат-ионов. При добавлении органических веществ и водорода (в газовой фазе) в изолированные пробы подземных вод наблюдали снижение концентрации нитрат-ионов с различной скоростью (табл. 4). При добавлении простых субстратов максимальные скорости восстановления нитрат-иона наблюдали при добавлении ацетата натрия и сахарозы (115 и 136,1 мг/л/сутки соответственно).

Таблица 4. Скрининг субстратов для удаления нитрата (накопления нитрит-иона) в пробах подземных вод, мг/л/сутки

| Субстраты | Б2-38 | | С3-15 | | ЧМ-Н5 | | ЭХ-1-1 | |
|---|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | NO ₃ ⁻ | NO ₂ ⁻ | NO ₃ ⁻ | NO ₂ ⁻ | NO ₃ ⁻ | NO ₂ ⁻ | NO ₃ ⁻ | NO ₂ ⁻ |
| Начальное содержание NO ₃ ⁻ в пробе | 3849 | - | 200 | - | 4378 | - | 2333 | - |
| Водород | 89 | 0,2 | 102 | 0,5 | 112 | 0,3 | 78 | 0,5 |
| Метанол | 106 | 5,0 | 41 | 7,9 | 89 | 11,8 | 45 | 12,4 |
| Этанол | 96 | 2,9 | 92 | 8,4 | 92 | 9,6 | 29 | 7,6 |
| Глицерин | 45 | 2,9 | 55 | 3,9 | 56 | 5,8 | 45 | 3,9 |
| Оксалат | 33 | 8,6 | 32 | 11,4 | 12 | 23,5 | 12 | 21,7 |
| Ацетат | 115 | 4,3 | 160 | 6,8 | 89 | 7,6 | 67 | 2,8 |
| Лактат | 86 | 4,3 | 39 | 3,9 | 35 | 33,1 | 44 | 24,9 |
| Глюкоза | 96 | 2,1 | 104 | 6,7 | 79 | 11,4 | 77 | 3,6 |
| Сахароза | 136 | 5,0 | 106 | 7,5 | 106 | 8,8 | 83 | 1,3 |

*среднеквадратическое отклонение между проворностями не превышало 7%

При использовании отходов разных пищевых производств (табл. 5.) высокие скорости удаления нитрат-ионов наблюдали в пробе из скважины ЧМ-Н5 с начальной концентрацией 4378 мг/л были получены при добавлении барды спиртового завода г. Ставрополь, молочной сыворотки Волоколамского молокозавода, жомокислой воды от обезвоживания свекловичного жома ООО «Ромодановосахар», свекловичной мелассы, а также эффлюэнта темного сбраживания пищевых отходов. Высокая эффективность сложных субстратов обусловлена наличием в них микроэлементов, а также биофильных элементов, например, фосфора в молочной сыворотке. Было отмечено, что при высоких исходных концентрациях нитрат-иона в случае использования простых быстро потребляемых субстратов наблюдается накопление промежуточного продукта восстановления нитрата нитрит-иона, что может привести к токсическому стрессу и остановке дальнейшего формирования анаэробных процессов формирования биогеохимического барьера.

Таблица 5. Скорости удаления нитрат-иона и иона аммония и образования нитрита при добавлении отходов пищевых производств, мг/л/сут.

| Субстрат | ЧМ-Н5 (С _{NO3-} 4378 мг/л) | | | | ЭХ-1-1 (С _{NO3-} 2333 + С _{NH4+} 100мг/л) | | | |
|--|-------------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|---|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | pH | NO ₃ ⁻ | NO ₂ ⁻ | NH ₄ ⁺ | pH | NO ₃ ⁻ | NO ₂ ⁻ | NH ₄ ⁺ |
| Барда ЛВЗ «Саранский» | 7,5 | 112 | 0,9 | 55,8 | 7,2 | 122 | 1,8 | 68,9 |
| Барда ЛВЗ Ставрополь | 7,7 | 139 | 1,1 | 77,2 | 7,1 | 156 | 2,1 | 82,5 |
| Барда ЛВЗ Ставрополь 20 лет | 6,1 | 117 | 7,8 | -34,6 | 5,8 | 112 | 10,4 | 2,5 |
| Молочная сыворотка Волоколамский МК | 7,5 | 143 | 1,2 | 77,5 | 7,1 | 168 | 1,1 | 89,7 |
| Молочная сыворотка Городецкий МК | 7,1 | 124 | 0,5 | 63,3 | 6,7 | 172 | 1,5 | 66,9 |
| Эффлюэнт темного брожения пищевых отходов | 7,9 | 145 | 2,9 | -78 | 7,3 | 158 | 3,6 | -28,8 |
| Эффлюэнт сбраживания картофельного крахмала | 7,3 | 137 | 2,6 | 38,9 | 7 | 166 | 2,1 | 11,1 |
| Жомокистая вода от обезвоживания свекловичного жома | 6,7 | 147 | 7,9 | -56,8 | 6,4 | 177 | 2,2 | -45,6 |
| Сыворотка творожная ООО "Павловский молочный завод", | 7,7 | 145 | 3,1 | 45,8 | 7,2 | 154 | 3,8 | 58,9 |
| Сточная вода шоколадного производства ЗАО ПО "Гамми" | 7,9 | 113 | 4,9 | 34,3 | 7,3 | 121 | 3,4 | 64,7 |
| Фильтрат компостирования фруктов Грунт Эко | 7,9 | 103 | 2,1 | 45,6 | 7,4 | 129 | 5,9 | 59,8 |
| Желатин | 6,9 | 98 | 1,8 | 33,8 | 6,6 | 115 | 5,1 | 46,7 |
| Крахмал | 5,6 | 89 | 7,8 | 62 | 5,8 | 134 | 7,8 | 81,5 |
| Масло отход | 7,8 | 122 | 6,1 | -68,6 | 7,3 | 90 | 8,2 | -56,8 |
| Свекловичная меласса | 6,5 | 157 | 0,8 | 89,8 | 6,1 | 179 | 1,9 | 92,4 |
| Ацетат + PO ₄ ³⁻ | 7,2 | 114 | 16,8 | 78,4 | 6,8 | 136 | 23,8 | 96,3 |
| Сахароза + PO ₄ ³⁻ | 7,4 | 125 | 28,4 | 67,9 | 7,3 | 145 | 18,9 | 90,8 |
| Ацетат + Сахароза + PO ₄ ³⁻ | 7,3 | 138 | 27,9 | 88,5 | 7,1 | 161 | 25,8 | 92,4 |

*среднеквадратическое отклонение между проворностями не превышало 7%, Отрицательные значения скоростей удаления показывают образование соединений

Использование в составе смесей быстро- и медленно-потребляемых соединений дает возможность избежать накопления значительных концентраций нитритов. Поскольку фосфор является наиболее дефицитным биофильным элементом для изученных объектов, были исследованы смеси, содержащие простой субстрат с гидрофосфатом калия.

Оценка эффективности использования различных субстратов для биогенно-опосредованного удаления и восстановления урана в растворах показала, что смеси, содержащие в составе фосфат, а также молочная сыворотка приводили к удалению в твердую фазу более 90% урана, преимущественно в восстановленной форме (рис.7).

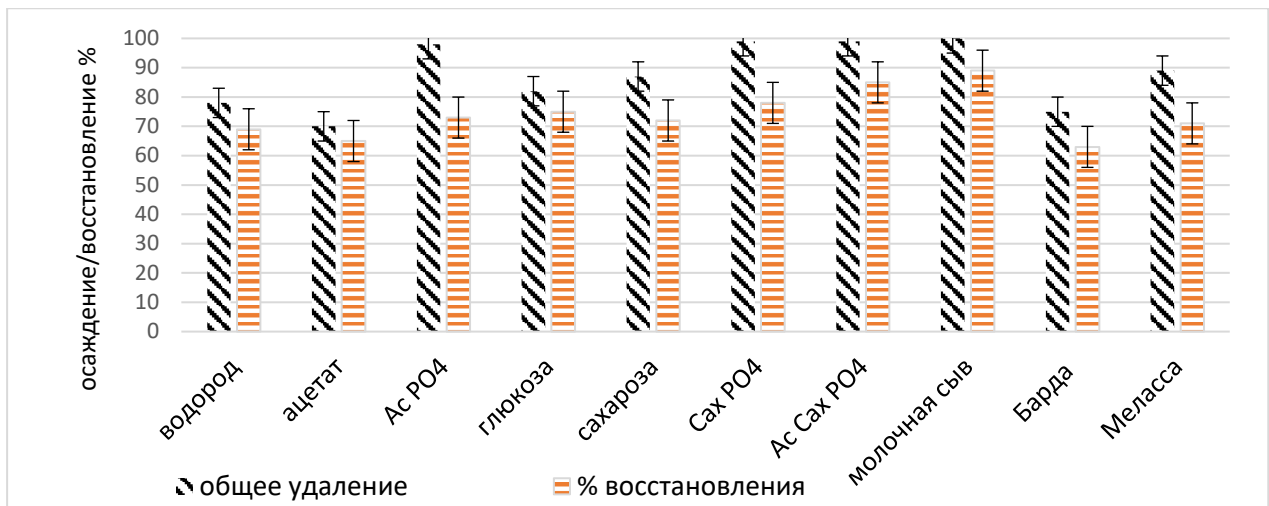


Рисунок 7. Эффективность осаждения/восстановления урана в пробах пластовой жидкости при добавлении различных субстратов в лабораторных экспериментах. Начальная концентрация урана в виде уранил-нитрата 5 мг/л.

Проведена оценка возможности органических добавок, вносимых в подземные воды десорбировать радионуклиды (рис. 8). Установлено, что максимальным десорбирующим эффектом для актинидов обладала дистиллированная вода с содержанием 3 г/л нитрат-ионов (33% U, 55% Pu, 45% Np). Из органических добавок сравнительно высокой способностью десорбировать актиниды обладала смесь микробных метаболитов, барда, глюкоза и сахароза, вероятно за счет образования растворимых органических комплексов. Молочная сыворотка, меласса, а также смесь сахара с фосфатами приводила к десорбции не более 10% актинидов.

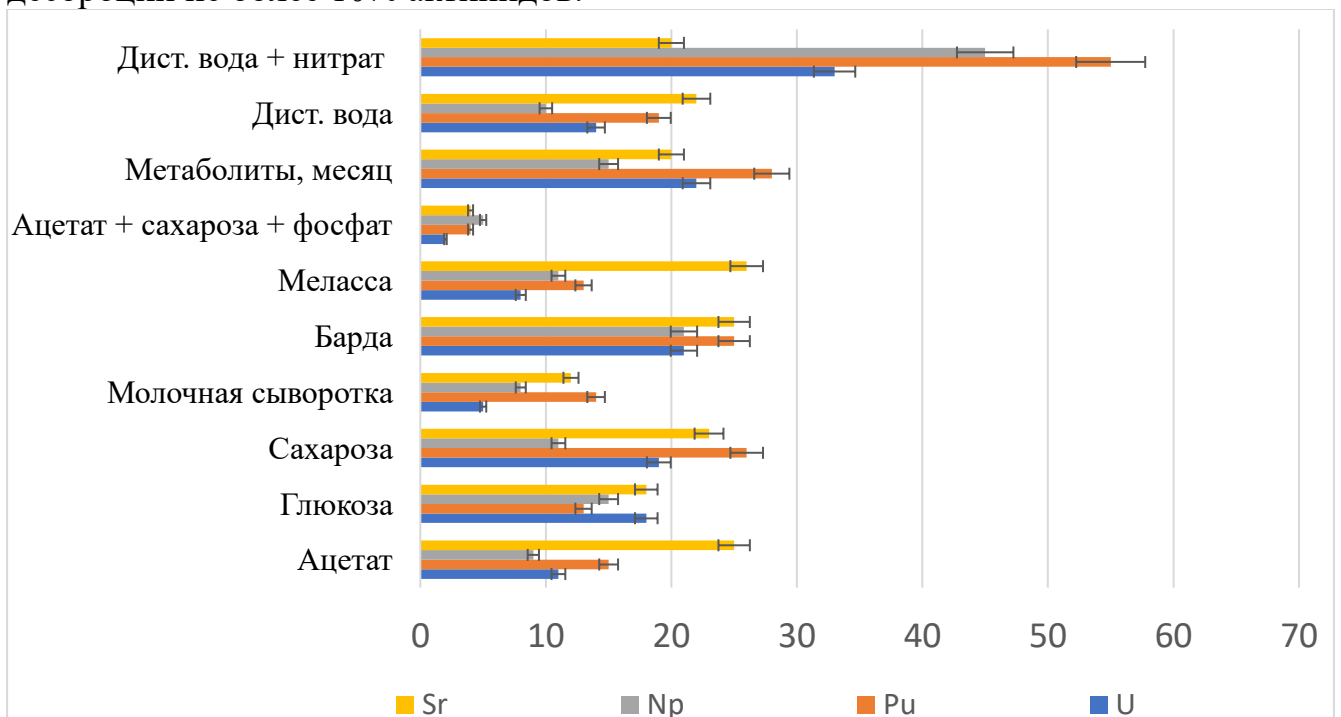


Рисунок 8. Десорбция радионуклидов с породы Б2-37 при ее обработке различными субстратами в течение 24 часов.

Поскольку добавление молочной сыворотки, сахара и ацетата натрия показали наилучший эффект для активации денитрифицирующих бактерий и в присутствии фосфатов не приводили к значительной десорбции радионуклидов с пород они были выбраны для проведения дальнейших полевых экспериментов.

В главе 6 приведены результаты полевых работ по *in situ* очистке водоносных горизонтов на территории АО «ЧМЗ» (2020 г.), АО «ЭХЗ» (2019 г.), ОАО «СХК» Б2 (2015 г.) и С3 (2018 г.). В табл. 6 приведены составы органических растворов, закачанных в водоносные горизонты.

Для водоносных горизонтов ЧМЗ с высоким содержанием нитрат-ионов и ионов аммония были использованы смеси, содержащие сложные и простые субстраты и гидрофосфат калия. Для добавления смесей в пластовую воду была проведена поэтапная откачка пластовой воды в бассейн объемом 10 м³, куда порционно заливали органические добавки и фосфат, все перемешивали, после чего раствор с органикой был закачан в скважину.

До закачки во всех пробах значения Eh находились в окислительной области. Через 10 сут после нагнетания органики в водоносных горизонтах установились анаэробные условия. На 90-е сутки в пробах ЧМ-Н5 и ЧМ-Н18 наблюдался переход значений Eh в окислительную область, а в скважинах ЧМ-Н7 и ЧМ-Н9 продолжалось дальнейшее снижение редокс-потенциала (табл. 7). На 130-е сутки эксперимента значения Eh в пробах ЧМ-Н7 и ЧМ-Н9 оставались ниже нуля, а в скважинах ЧМ-Н5 и ЧМ-Н18 – в области положительных значений. Вероятно, повышение значений Eh связано с попаданием в подземные воды новых порций окисленных растворов. Наиболее эффективное снижение редокс-потенциала происходило на участках, где было добавлено большее количество быстроокисляемого сахара. Во всех случаях не наблюдалось критического изменения значений pH, однако быстро потребляемые соединения необходимо использовать с осторожностью при невысоких концентрациях нитрат-ионов ввиду риска закисления.

Таблица 6. Состав органических смесей для закачки в подземный горизонт (кг/м³, *л/м³)

| Объект | Скважина | Объем закачек (м ³) | Сахар | Меласса | Сыворотка | Ацетат | Фосфат кг/м ³ |
|--------|----------|---------------------------------|-------|---------|-----------|--------|--------------------------|
| ЧМЗ | ЧМ-Н7 | 30 | 1,6 | 3 | 0 | 0,66 | 0,2 |
| | ЧМ-Н5 | 40 | 4,0 | 3,7 | 1,5 | 0,66 | 0,2 |
| | ЧМ-Н9 | 40 | 8,2 | 1,25 | 1,41 | 0,66 | 0,2 |
| | ЧМ-Н18 | 30 | 2,65 | 0,5 | 0,8 | 0,66 | 0,2 |
| ЭХЗ | ЭХ-1-1 | 2 | - | - | 7* | - | 0,2 |
| Б2 | Б2-37 | 20 | - | - | 31* | 2,1 | - |
| | Б2-45 | 30 | - | - | 18* | 7 | - |
| С3 | С3-15 | 25 | 1.2 | - | - | - | 0,2 |

К 30-м суткам во всех пробах, кроме ЧМ-Н18, отмечено снижение концентрации нитрат-ионов более чем на 50% (табл. 8). В пробе из скважины ЧМ-Н9 при исходном содержании нитрат-ионов около 11 г/л эффективность их

удаления составила более 99% до значений ниже показателей ПДК. Для скважин Б2-45, ЧМ-Н7, СЗ-15 суммарная эффективность удаления нитрат-ионов составила более 90%. Максимальная эффективность удаления сульфат-ионов (98%) отмечена для пробы ЧМ-Н9 (табл. 9).

Таблица 7. Значение редокс-потенциала (мВ) в пробах, отобранных в разные временные промежутки

| Скважина | Время, сут | | | | | | | |
|----------|------------|------|------|------|--------|-------|-------|------|
| | 0 | 10 | 30 | 90 | 130 | 360 | 720 | 1095 |
| Б2-37 | 87 | 56 | -10 | -45 | | -5 | 65 | 78 |
| Б2-45 | 102 | 71 | -24 | -90 | | 15 | 48 | 105 |
| ЧМ-Н7 | 76 | -102 | -150 | -156 | -157,6 | -17 | -4,3 | |
| ЧМ-Н5 | 34,7 | -24 | -87 | 5 | 69 | -18,9 | | |
| ЧМ-Н9 | 213 | -27 | -150 | -176 | -76 | -342 | | |
| ЧМ-Н18 | 140 | 58 | 11 | -16 | -58,2 | -5,6 | -13,3 | |
| ЭХ-1-1 | 147 | 50 | -30 | -119 | -98 | -65 | | |
| СЗ-15 | 87 | 47 | -60 | -95 | -130 | -14,8 | -5,9 | 34 |

*Погрешность измерения не превышала 10%

Таблица 8. Концентрации нитрат-ионов в пробах, отобранных в разные временные промежутки, мг/л и их общая эффективность удаления Σ , %

| Скважина | Время, сут | | | | | | | | Σ |
|----------|------------|-------|--------|-------|-------|------|------|------|----------|
| | 0 | 10 | 30 | 90 | 130 | 360 | 720 | 1095 | |
| Б2-37 | 3849 | 710 | 940 | 821 | 750 | 1200 | 3512 | 4215 | 80,5 |
| Б2-45 | 1531 | 187,8 | 4,2 | <0,20 | <0,20 | 110 | 650 | 1321 | 99,7 |
| ЧМ-Н7 | 238,6 | 138,3 | 58,4 | 604 | 481,1 | 1568 | 1118 | - | 75,5 |
| ЧМ-Н5 | 4378 | 2993 | 2167 | 304 | 94,2 | 4428 | 4127 | - | 97,8 |
| ЧМ-Н9 | 10682 | 8284 | 633 | 4,3 | 0,5 | 0,9 | 1,8 | - | 99,9 |
| ЧМ-Н18 | 6070 | 5945 | 5404,7 | 4577 | 5417 | 4790 | 4650 | - | 25,5 |
| ЭХ-1-1 | 4550 | 2330 | 1395 | 1660 | 1520 | 2340 | - | - | 66,5 |
| СЗ-15 | 119 | <0,2 | <5,0 | <0,5 | <0,5 | 5,68 | 15,5 | 32 | 95,2 |

*Погрешность измерения не превышала 10%

Таблица 9. Концентрации сульфат-ионов в пробах, отобранных в разные временные промежутки, мг/л, и их общая эффективность удаления Σ , %

| Скважина | Время, сут | | | | | | | | Σ |
|----------|------------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|
| | 0 | 10 | 30 | 90 | 130 | 360 | 720 | 1095 | |
| Б2-37 | 167 | 147,7 | 167,5 | 177,7 | 158,1 | 157,5 | 152,1 | 139,3 | 12,8 |
| Б2-45 | 71,3 | 34,1 | 30,5 | 22,6 | 19,2 | 11,3 | 16,9 | 121,4 | 73,1 |
| ЧМ-Н7 | 2684 | 2384 | 2317,3 | 1615 | 1300 | 3054 | 2813 | - | 51,6 |
| ЧМ-Н5 | 1142 | 908,7 | 875,3 | 815,7 | 981,2 | 1183 | 574 | - | 49,7 |
| ЧМ-Н9 | 1392 | 1190 | 1200 | 849 | 115,7 | 23,6 | 18,5 | - | 98,3 |
| ЧМ-Н18 | 1242 | 1275,3 | 1199 | 1151 | 1124 | 988 | 1115 | - | 20,5 |
| ЭХ-1-1 | 344,6 | 331,8 | 99,5 | 12,1 | 11,4 | 136,2 | - | - | 96,5 |
| СЗ-15 | 188,6 | 183,9 | 143,1 | 168,3 | 61,2 | 28,6 | 121,3 | 145,7 | 84,8 |

*Погрешность измерения не превышала 10%

При этом большая часть сульфат-ионов была восстановлена до сульфид-ионов, о чем свидетельствует темный цвет отбираемой воды и резкий запах сероводорода. Более 96% удаления сульфат-ионов отмечено в пробах из скважины ЭХ-1-1. В ряде проб в первый месяц после начала эксперимента

отмечено увеличение содержания гидрокарбонат-ионов до 1200 мг/л. Важно отметить, что однократное добавление органических субстратов, в зависимости от особенностей гидрогеологии водоносного горизонта, позволяет обеспечить удаление нитрат-ионов в течение года.

После окончания активных микробных процессов в некоторых случаях по истечении года концентрации загрязнителей поднялись до исходных значений. Однако, в подземных водах в районе скважин Б2-45, ЧМ-Н9 и С3-15 сформировались устойчивые анаэробные биогеохимические зоны, в которых концентрации загрязнителей оставались ниже значений ПДК более года. В пробе ЧМ-Н9, с максимальной эффективностью удаления нитрат-ионов, при нагнетании смеси сахара, мелассы, сыворотки и ацетата натрия на 30-е сутки (табл. 10) отмечено доминирование органотрофных бактерий рода *Pseudomonas* (38,8% от количества последовательностей генов 16S рНК), а также представителей семейства *Comamonadaceae* (родов *Acidovorax*, *Comamonas*), известных способностью к денитрификации, и бактерий рода *Bacillus*, представители которого способны к ассимиляционной сульфатредукции.

Таблица 10. Бактерии, доминирующие на 30-е и 90-е сутки в пробах пластовой воды (% от количества последовательностей генов 16S рНК в библиотеке) из скважин во время полевых экспериментов

| Скважина | Эффективность удаления, % | | | Семейство, род | Время, сут | |
|--|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|---|------------|------|
| | NO ₃ ⁻ | NH ₄ ⁺ | SO ₄ ²⁻ | | 30 | 90 |
| ЧМ-Н7 | 75,5 | 28,7 | 51,6 | <i>Aeromonadaceae (Aeromonas)</i> | 4,9 | 34,0 |
| | | | | <i>Comamonadaceae (Comamonas)</i> | 33,0 | 11,4 |
| | | | | <i>Oxalobacteraceae (Herminiimonas)</i> | 3,5 | 13,0 |
| | | | | <i>Pseudomonadaceae (Pseudomonas)</i> | 27,8 | 12,1 |
| ЧМ-Н9 | 100,0 | 18,9 | 98,3 | <i>Bacillaceae (Bacillus)</i> | 4,9 | 0,5 |
| | | | | <i>Comamonadaceae (Comamonas)</i> | 12,5 | 0,5 |
| | | | | <i>Oxalobacteraceae (Undibacterium)</i> | 4,5 | 2,7 |
| | | | | <i>Pseudomonadaceae (Pseudomonas)</i> | 38,8 | 28,9 |
| | | | | <i>Tannerellaceae (Macellibacteroides)</i> | 3,2 | 25,0 |
| ЧМ-Н18 | 25,6 | 40,4 | 20,5 | <i>Bacillaceae (Bacillus)</i> | 50,1 | 5,9 |
| | | | | <i>Carnobacteriaceae (Trichococcus)</i> | 0,0 | 17,8 |
| | | | | <i>Comamonadaceae (Acidovorax)</i> | 22,8 | 3,0 |
| | | | | <i>Pseudomonadaceae (Pseudomonas)</i> | 12,9 | 28,7 |
| | | | | <i>Saccharospirillaceae (Oceanobacter)</i> | 0,0 | 12,6 |
| ЭХ-1-1 | 66,6 | 93,3 | 96,5 | <i>Acidithiobacillaceae (Acidithiobacillus)</i> | 7,1 | |
| | | | | <i>Bacteroidaceae (Bacteroides)</i> | 4,3 | 4,6 |
| | | | | <i>Lachnospiraceae (Lachnospira)</i> | 6,1 | 7,0 |
| | | | | <i>Prevotellaceae (Prevotella)</i> | 4,3 | 4,5 |
| | | | | <i>Pseudomonadaceae (Pseudomonas)</i> | 13,3 | 15,1 |
| | | | | <i>Sphingomonadaceae (Sphingomonas)</i> | 15,5 | 16,6 |
| <i>Xanthomonadaceae (Stenotrophomonas)</i> | 9,7 | 11,8 | | | | |

На 90-е сутки отмечено доминирование представителей рода *Pseudomonas* и семейства *Tannerellaceae*, восстанавливающих нитрат-ион до нитрит-иона и, по данным ряда исследователей, способных восстанавливать сульфат-ионы. При этом снижение микробного разнообразия, согласно индексу Шеннона, было незначительным, что свидетельствует о том, что важную роль в очистке могли

играть минорные компоненты. В пробе из скважины ЧМ-Н18, где эффективность удаления нитрат-ионов была минимальной, обнаружено доминирование органотрофных бактерий рода *Bacillus* (50% от количества последовательностей генов 16S рРНК), при этом количество последовательностей генов в библиотеке 16S рРНК представителей рода *Pseudomonas* не превышало 12%.

Таким образом, при активации микробных сообществ разных горизонтов происходит активация представителей родов *Pseudomonas*, *Sphingomonas* и семейства *Comamonadaceae*. Важным условием высокой эффективности очистки является высокое микробное разнообразие, что позволяет синергетически эффективно потреблять нитрат-ионы и нитриты даже при высокой исходной концентрации нитрат-ионов. Вероятно, существенную роль играют компоненты и обитатели биопленок (например, анаэробные бактерии).

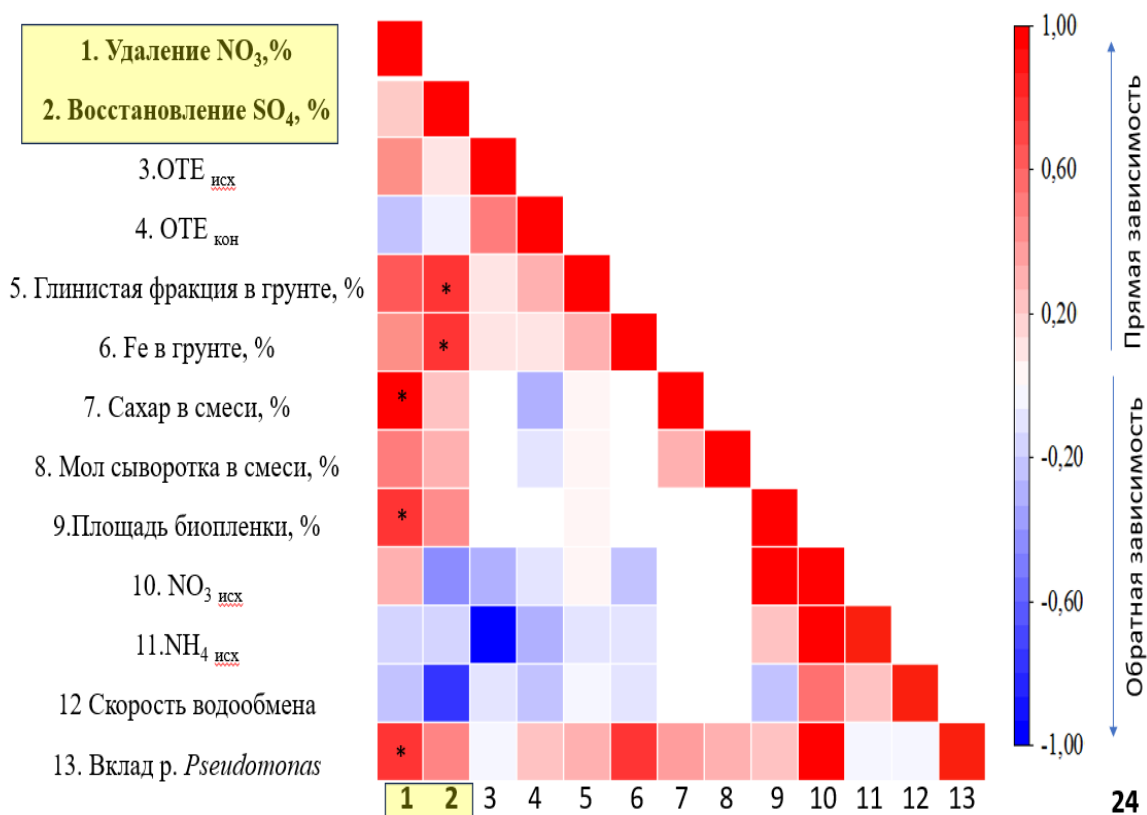


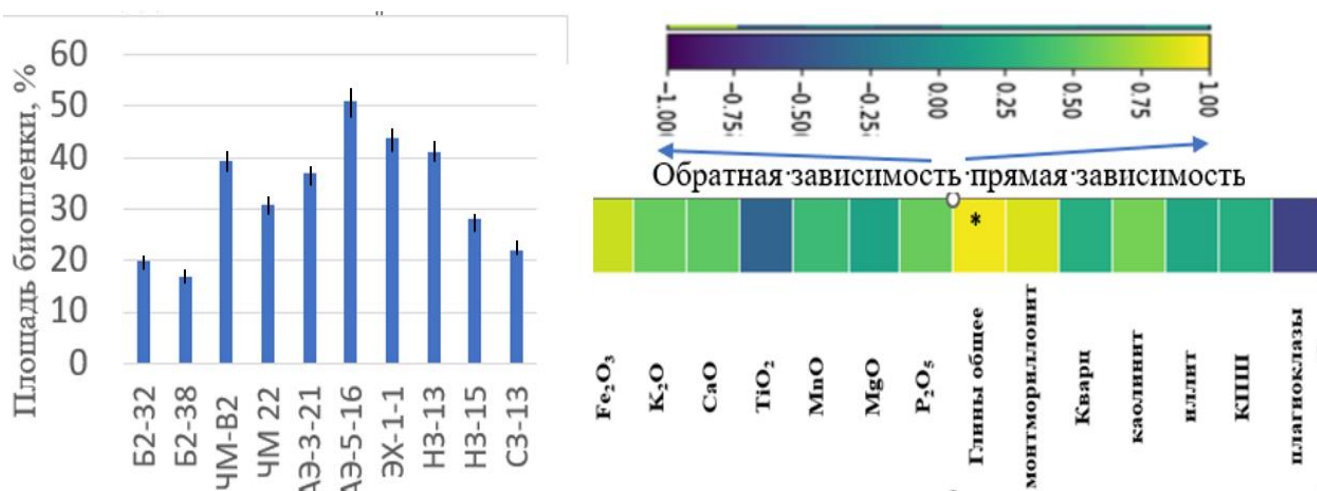
Рисунок. 9. Матрица корреляций параметров удаления нитрата и восстановления сульфата, * достоверные значения, P-value <=0,05

При построении матрицы корреляций различных параметров в программе Past (рис.9) установлена прямая достоверная корреляция удаления нитрата с содержанием сахара в смеси, площадью биообрастания пород содержанием в них глины и железа также наличия высокого содержания бактерий рода *Pseudomonas* и обратная с содержанием аммония, и скоростью водообмена. Скорость удаления сульфата имело прямую достоверную зависимость с содержанием железа и глинистой фракции в грунте.

Установленная прямая зависимость увеличения потребления нитратов и площади микробной биопленки на грунтах связана с тем, что в полисахаридном матриксе биопленок микроорганизмы более защищены от стрессовых факторов, в том числе от высоких концентраций нитрита после первой стадии

денитрификации. Поэтому важно было сравнить биообрастание грунтов из различных объектов и выявить влияние их элементного и минерального состава на площадь био пленки.

Рисунок 10. Площадь биообрастания грунтов и влияние их элементного и



минерального состава на площадь био пленки.

Установлено, что максимальное биообрастание характерно для пород с высоким содержанием железа и глинистой фракции, в первую очередь, минералов типа монтмориллонита (рис.10). В оптимальных условиях толщина био пленки достигала 50 мкм и площадь ее покрытия на породе составляла до 70% от ее общей площади.

В главе 7 приведено описание поведения радионуклидов в условиях стимулирования биологических процессов на основании лабораторных и полевых экспериментов и выявлены наиболее важные факторы, влияющие на их иммобилизацию.

Биогенно-опосредованное осаждение. Стимулирование микробных процессов добавлением молочной сыворотки в изолированных пробах подземной воды Б2-37 (рис. 11) привело к перераспределению содержания радионуклидов между твердой и жидкой фазами. Наиболее ярко этот эффект наблюдался для U, Np и Pu, более 90% которых перешло в осадок. Обнаружено осаждение 20-30% Sr и 76-84% Tc, в зависимости от пробы. Для Cs значительного удаления из раствора не наблюдалось. К концу эксперимента в пробе наблюдали полное восстановление нитрата, значения редокс потенциала соответствовали -250 мВ, в пробе восстановились сульфаты и железо, что привело к образованию черного осадка.

Для оценки изменения влияния геохимических параметров раствора в условиях микробной активации было проведено термодинамическое моделирование поведения актинидов, технеция и стронция с использованием программного пакета PREEQC на примере пробы Б2-37 (табл. 11). В расчете была использована концентрация Tc – 0.1 мг/л, U, Np, Pu, Sr – 0.05 мг/л.

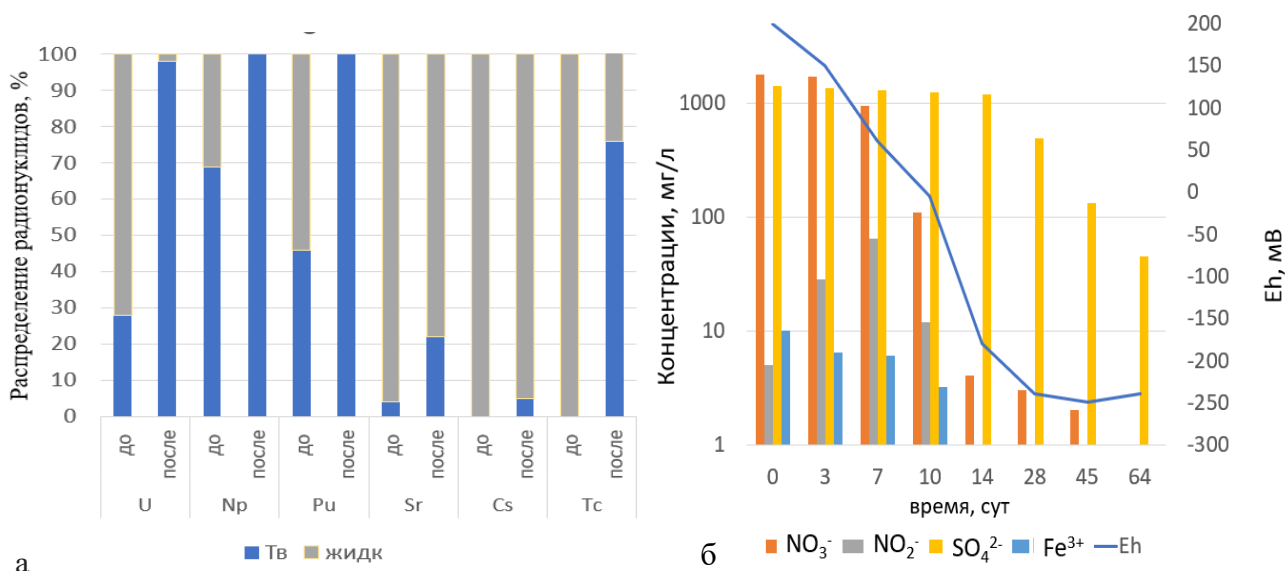


Рисунок 11. Распределение радионуклидов в жидкой и твердой фазе в изолированной пробе Б2-37, дополненной молочной сывороткой (а) и изменение основных геохимических параметров после активации микробного сообщества (б). *среднеквадратическое отклонение между проворностями не превышало 7% по ионам, 10% по ОВП и по радионуклидам.

Таблица 11. Формы U, Np, Pu, Tc и Sr до и после микробной активации в пробе из скважины Б2-37: А) жидкие фазы, моль/л, Б) твёрдые фазы, индексы насыщения (SI)

| Радио нуклид | Жидкие фазы | До | После |
|--------------|--|----------|-----------|
| U | U(OH) ₄ | 3,64E-12 | 4,25E-05 |
| | UO ₂ ⁺ | 5,98E-12 | 9,627E-16 |
| | UO ₂ PO ₄ ⁻ | 1,83E-05 | 5,458E-20 |
| | UO ₂ HPO ₄ | 1,11E-05 | 3,357E-20 |
| | UO ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻ | 8,71E-07 | 2,482E-21 |
| | UO ₂ (OH) ₂ | 3,83E-07 | 1,167E-21 |
| | UO ₂ CO ₃ | 3,3E-07 | 1,006E-21 |
| | UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻ | 1,09E-07 | 2,56E-22 |
| | (UO ₂) ₂ CO ₃ (OH) ₃ ⁻ | | 1,4E-08 |
| Np | Np(OH) ₄ | 2,1E-06 | 1,9E-06 |
| | Np(CO ₃) ₅ ⁶⁻ | 1,8E-10 | - |
| | NpO ₂ ⁺ | 2,4E-10 | 2,0E-07 |
| | NpO ₂ CO ₃ ⁻ | 1,4E-10 | 9,8E-10 |
| | Np(OH) ₃ ⁺ | 2,7E-09 | 1,3E-09 |
| | NpO ₂ OH | 3,5E-10 | 3,5E-08 |
| Pu | PuOH ²⁺ | 6,0E-10 | 8,1E-09 |
| | Pu(OH) ₄ | 2,2E-08 | 1,3E-07 |
| | Pu(OH) ₃ ⁺ | 2,2E-10 | 2,6E-10 |
| | PuSO ₄ ⁺ | 2,1E-07 | 1,01E-07 |
| | Pu(SO ₄) ₂ ²⁻ | 4,2E-08 | 2,1E-09 |
| Tc | TcO ₄ ⁻ | 2,4E-05 | 1,8E-09 |
| Sr | Sr ²⁺ | | |

| Твердые фазы | До | После |
|--|-------|-------|
| UO _{2.25} (beta) | 0,1 | 1,3 |
| Uraninite UO ₂ | 0,3 | 2,3 |
| UO _{2.3333} (beta) | -0,1 | 10,1 |
| UO _{2(ам.)} | -4,9 | -0,1 |
| Np(OH) ₄ | 1,4 | 2,6 |
| NpO ₂ | 7,1 | 11,5 |
| Pu(OH) ₄ | 1,1 | 3,3 |
| PuO ₂ | 2,1 | 11,6 |
| Tc ₂ S ₇ | -41,9 | 83,5 |
| TcO ₂ ·2H ₂ O(ам.) | -0,4 | 1,07 |
| TcS ₂ | -37,8 | 34,8 |
| SrCO ₃ | 0,1 | 2,08 |

Предполагается, что до микробной симуляции U находится преимущественно в виде растворимых ди- и трикарбонатных комплексов, Np – в виде нептуноил-иона или относительно плохо растворимого гидроксокомплекса, Pu – в виде сульфата и гидроксокомплекса. Согласно расчетам, в результате микробных процессов после снижения редокс-потенциала до значений ниже -100 мВ, основная форма U должна быть представлена уранинитом и подобными смешанными оксидными формами U(IV); для Tc в осадке будут доминировать восстановленные сульфидные формы и гидратированный диоксид $TcO_2 \cdot 2H_2O(ам.)$.

После протекания микробных процессов Pu и Np ожидаемо останутся в форме малорастворимых оксигидроксидов. Однако значения их индексов насыщения, определяющие стабильность этой фазы, увеличатся. Для Np в растворе снизился вклад окисленных растворимых карбонатных форм типа $Np(CO_3)_5^{6-}$. Для Sr после микробных процессов прогнозируется частичный переход в карбонатные формы.

Сорбция на грунтах. При анализе сорбции урана на грунтах из разных объектов при использовании различных органических составов было установлено, что использование смеси органического вещества с фосфатами приводит к максимальному увеличению его иммобилизации (рис. 12).

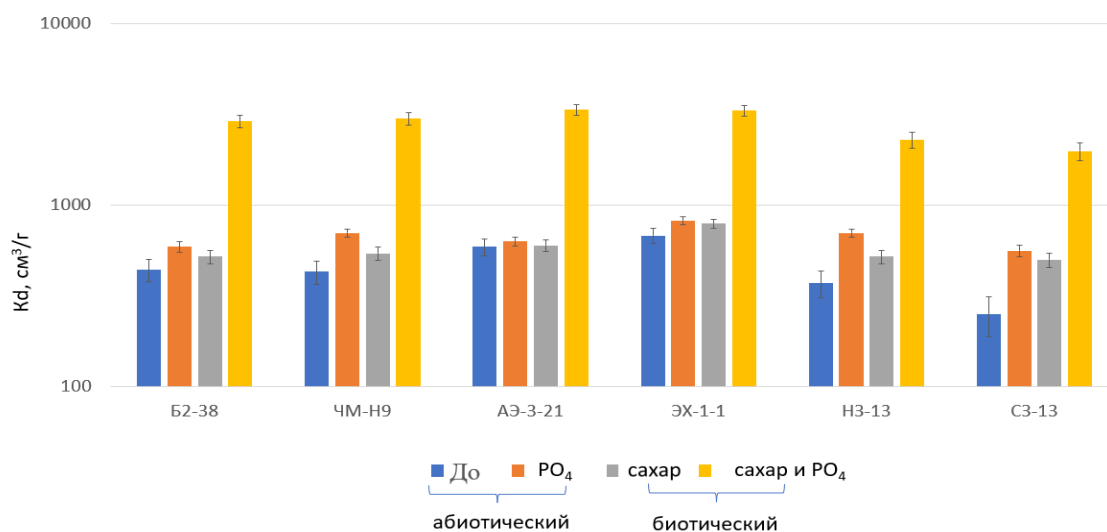


Рисунок 12. Коэффициенты распределения урана на грунтах при добавлении гидрофосфата натрия, сахарозы и смеси сахарозы с гидрофосфатом, $см^3/г$.

Добавление сахара в раствор, контактирующий с грунтом, не приводило к снижению иммобилизации урана, не смотря на возможное образование растворимых форм. Добавление фосфатов 200 мг/л в виде гидрофосфата приводит к увеличению коэффициентов распределения урана на грунтах более, в среднем на порядок.

При протекании микробных процессов на породах отмечено изменение их сорбционных свойств для ряда радионуклидов (табл. 12). Биообрастание приводит к увеличению коэффициентов распределения для урана, плутония, америция и технеция, и стронция; для цезия обнаружено незначительное снижение значений K_d . После биообрастания обнаружено снижение значений K_d

для ^{137}Cs на 20-30%, вероятно, за счет частичного преобразования глинистых минералов и перекрытия сорбционных центров биопленкой.

Таблица 12. Коэффициенты распределения ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{233}U , ^{239}Pu , ^{237}Np , ^{241}Am и ^{99}Tc на грунте Б2-37 до и после микробного биообрастания (3 месяца), $\text{г}/\text{см}^3$

| Условия | ^{137}Cs | ^{90}Sr | ^{233}U | ^{239}Pu | ^{237}Np | ^{241}Am | ^{99}Tc |
|---------|-------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| до | $3 \cdot 10^3$ | 20 | $4 \cdot 10^2$ | $3 \cdot 10^2$ | $1 \cdot 10^3$ | $1 \cdot 10^3$ | 0,1 |
| после | $2,6 \cdot 10^3$ | $2 \cdot 10^2$ | $3 \cdot 10^3$ | $6 \cdot 10^3$ | $5 \cdot 10^4$ | $3 \cdot 10^4$ | $1 \cdot 10^2$ |

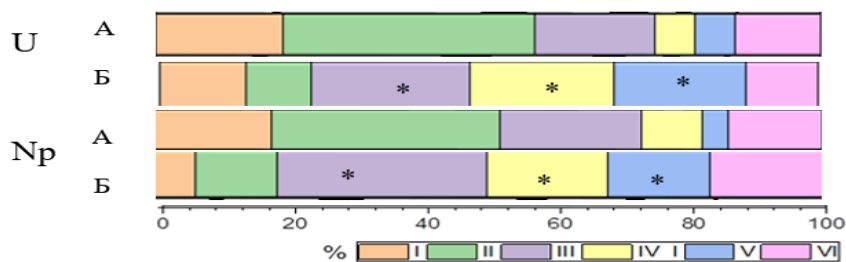


Рисунок 13. Распределение сорбционных форм радионуклидов на грунте Б2-37 до и после биообрастания, определенных методом последовательной экстракции. I, пластовая вода с нитратом; II, 1М MnCl_2 ; III, 0,4М NH_2OH ; IV, NaClO_3 ; V, HF , VI, остаток. *среднеквадратическое отклонение между проворностями не превышало 10%

Анализ распределение форм радионуклидов на грунте Б2-37 до и после биообрастания, определенных модифицированным методом последовательной экстракции Тесье показал увеличение вклада трех фракций: ионных форм, форм, связанных с гидроксидами железа и форм, связанных с органическим веществом (рис.13). Была проведена детальная оценка роли органической и минеральной фазы в иммобилизации радионуклидов.

Иммобилизация в аутигенных фазах. Проведен анализ роли биогенных сульфидно-железистых и фосфатных фаз, в иммобилизации актинидов (рис.14).

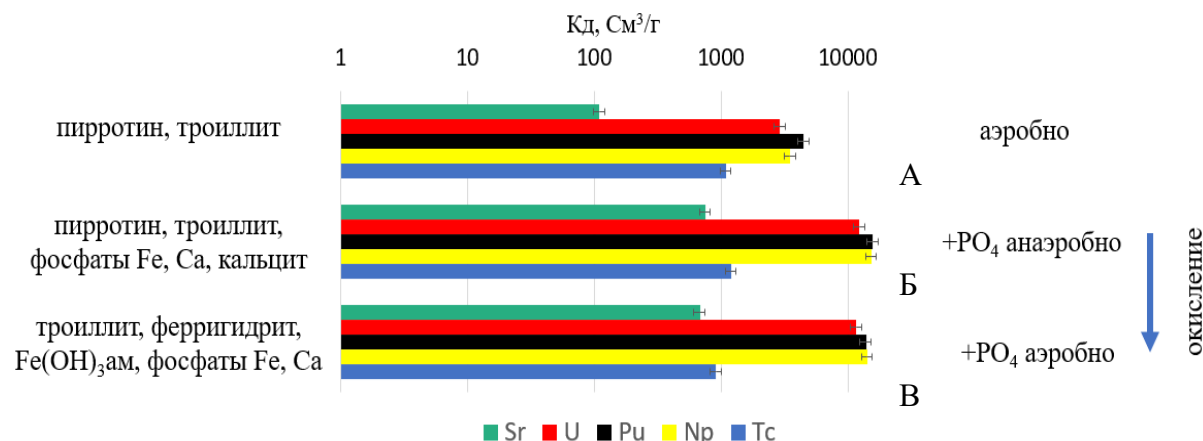


Рисунок 14. Коэффициенты распределения радионуклидов в осадках после микробных процессов без добавления фосфата (А) с добавлением фосфата (Б) и с добавлением фосфата в аэробных условиях (В). Среднеквадратическое отклонение между проворностями не превышало 10%

Коэффициенты распределения актинидов на сульфидных биогенных осадках, находились в пределах $3-4 \cdot 10^3$ г/см³, технеция $1 \cdot 10^3$. При формировании фосфатно-сульфидно-железистых фаз после добавления фосфатов коэффициенты распределения актинидов выросли почти на порядок. Окисление биогенных сульфидно-фосфатных фаз при сорбции на воздухе не привело к значительному снижению иммобилизации радионуклидов.

Хелатирование биоплёнками. Для оценки механизма взаимодействия урана с поверхностью клеток из двух культур *Pseudomonas veronii* A-6-5 и *Shewanella xiamenensis* DCB 2-1 были экстрагированы о-полисахариды, находящиеся на поверхности клеточной стенки и установлена структура их мономера методом ЯМР спектроскопии. Анализ взаимодействия химических групп олигосахаридов с ураном показал, что хелатирование иона уранила происходит преимущественно за счет карбонильных, гидроксильных групп (рис.15 а, б.).

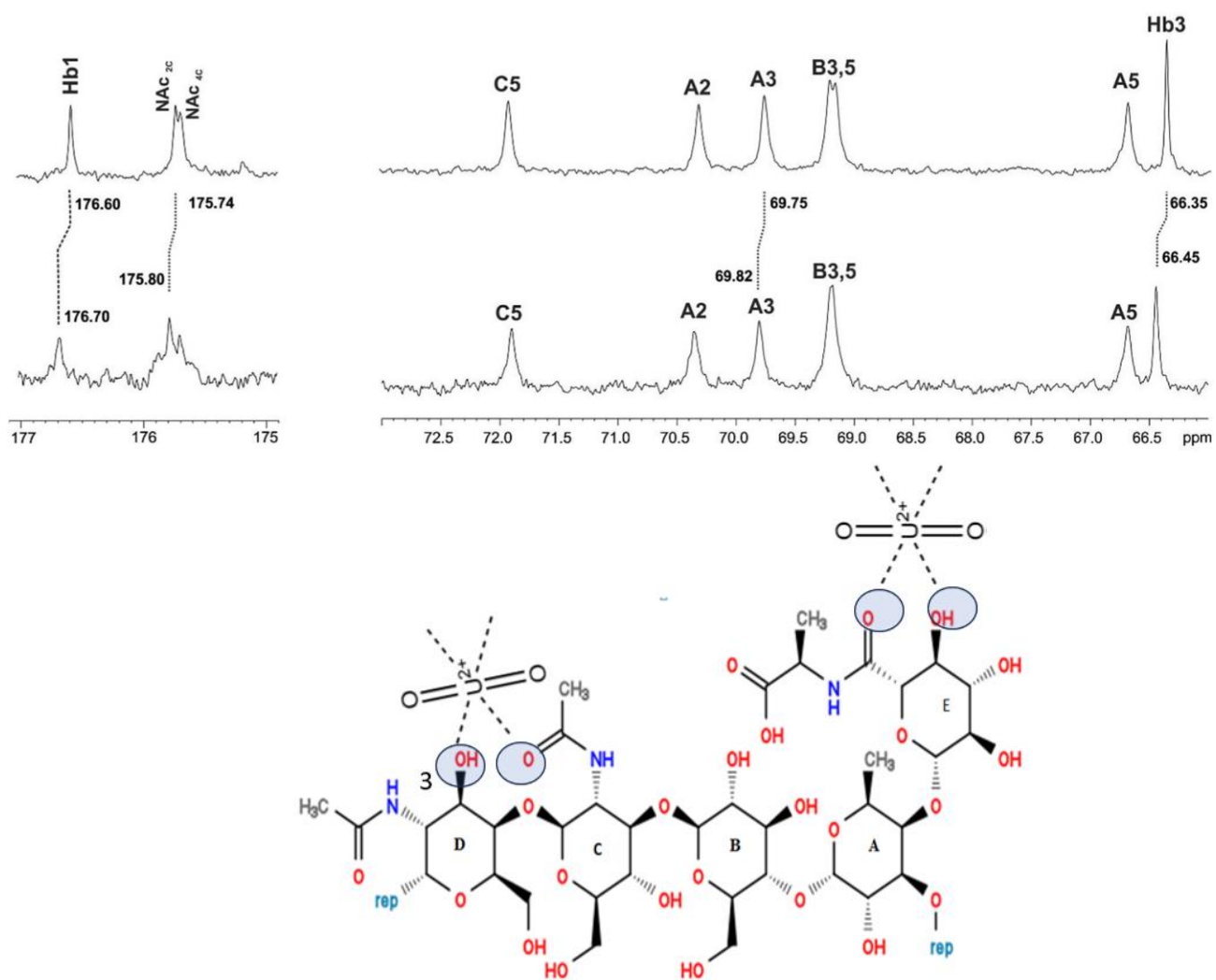


Рисунок 15. Фрагменты спектров ЯМР ¹³C полисахарида в отсутствие нитрата уранила (вверху) с UO₂(NO₃)₂ (внизу). 1. NAc2C и NAc4C относятся к CO-сигналам групп NAc при C-2 и C-4 остатка C. Спектры записывали при 50°C и pH 2. (а) Схема хелатирования иона уранила 0-полисахаридом *Shewanella xiamenensis* DCB 2-1 (б)

Проведено моделирование возможного взаимодействия пертехнетата с органическим веществом биоплёнок. Для этого были получены монокристаллы комплексов технеция с азотистыми гетероциклическими молекулами гистидином и гуанином, входящими в состав белков и нуклеиновых кислот клеточной стенки. Установлено, что протонирование азота в ароматическом кольце и в аминогруппе вне кольца приводит к образованию водородных связей с пертехнетат-ионом и его аналогом перренатом. При взаимодействии с гистидином обнаружены две водородные связи с межатомными расстояниями 2,847 и 2,942 А, в комплексе с гуанином четыре связи с межатомными расстояниями 2,879, 3,057, 2,772 и 3,053 А (рис 16).

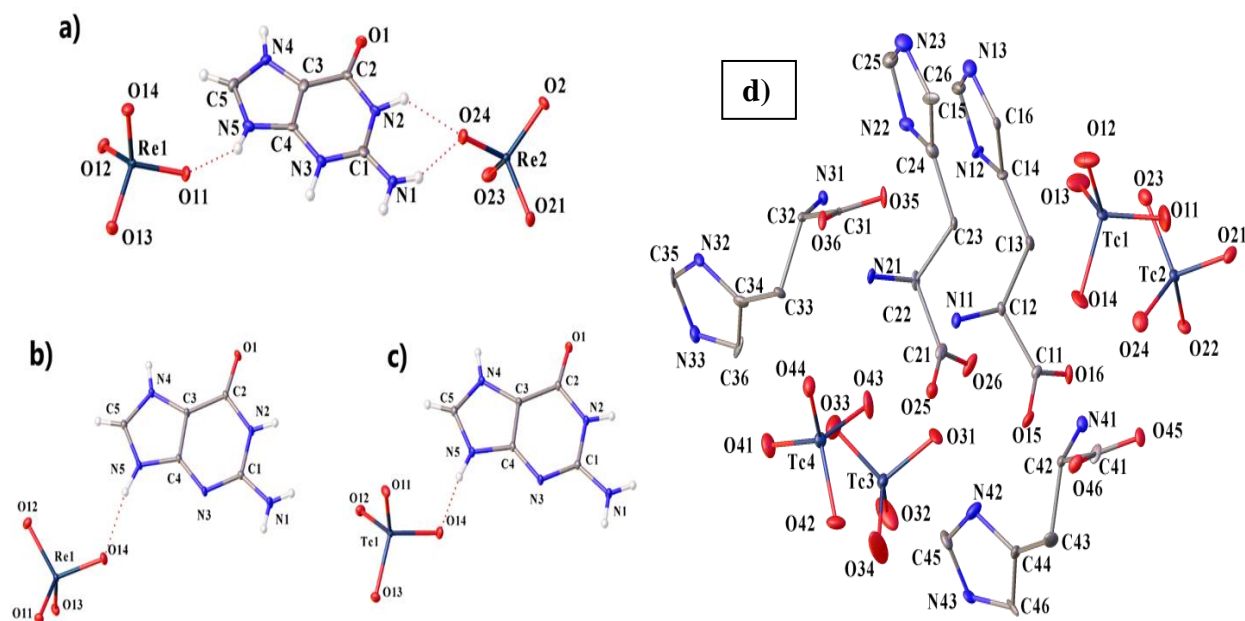


Рисунок 16. Молекулярная структура (a) $H_2Gua(ReO_4)_2$, (b) $HGuaReO_4$, (c) $HGuaTcO_4$ и (d) $HHistTcO_4$ при 100 К, включая названия атомов. Эллипсоиды смещения нарисованы с 50% вероятностью, атомы водорода в $HHistTcO_4$ опущены для ясности.

Энзиматическое восстановление. Для анализа роли органического вещества биопленки в иммобилизации радионуклидов из подземных вод была выделена коллекция чистых культур микроорганизмов, для которой был проведен скрининг штаммов, восстанавливающих уран и технеций. Установлено, что культуры родов *Paenibacillus*, *Bacillus* и *Shewanella* были способны восстанавливать технеций, и уран при исходной в концентрации 10^{-3} Моль/л (рис.17). Линия 5 соответствует восстановлению металлов сообществом биопленки на породе В2-37, Эффективность восстановления технеция штаммом *S.xiamenensis* была выше, чем сообществом пород.

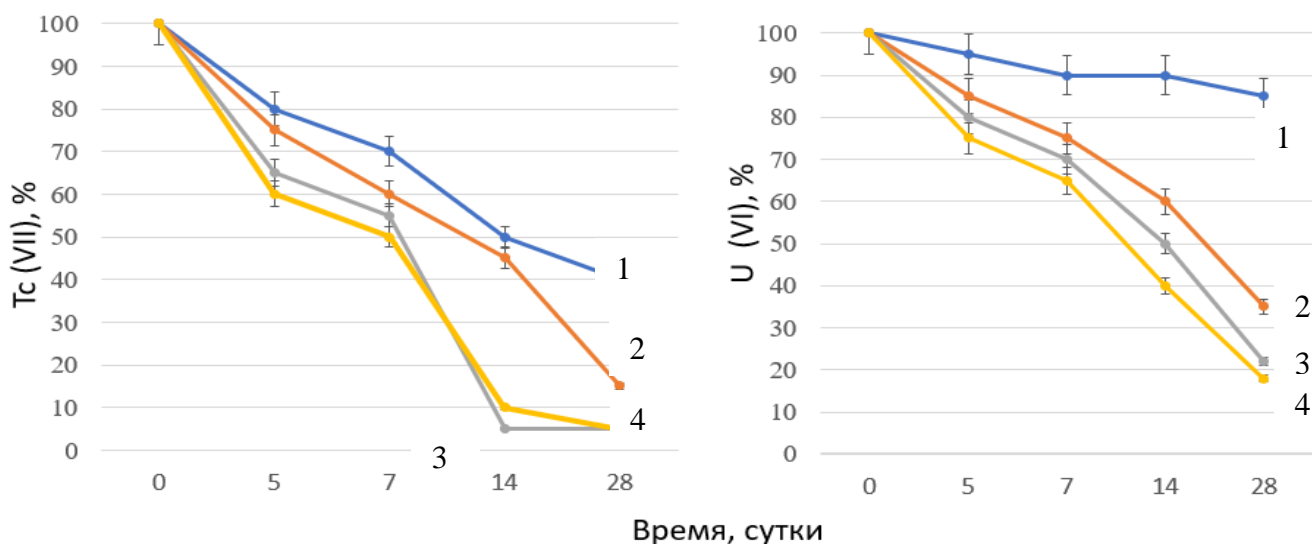


Рисунок 17. Восстановление технеция и урана чистыми культурами и микробным сообществом биопленок *Paenibacillus jamilae* (1), *Pseudomonas veronii* (2), *Shewanella xiamenensis* DCB 2-1 (3), Сообщество биопленки грунта Б2-38(4).

На основании лабораторных экспериментов и данных термодинамического моделирования установлено, что биогенное преобразование жидкой и минеральной фаз водоносных горизонтов приводит к накоплению стронция преимущественно в карбонатных и фосфатных фазах, актинидов в фосфатных, железистых и сульфидно-железистых, для технеция характерны сульфидно-железистые и сульфидные фазы. При этом для урана и технеция возможно накопление в виде диоксидов при энзиматическом восстановлении (рис.18).

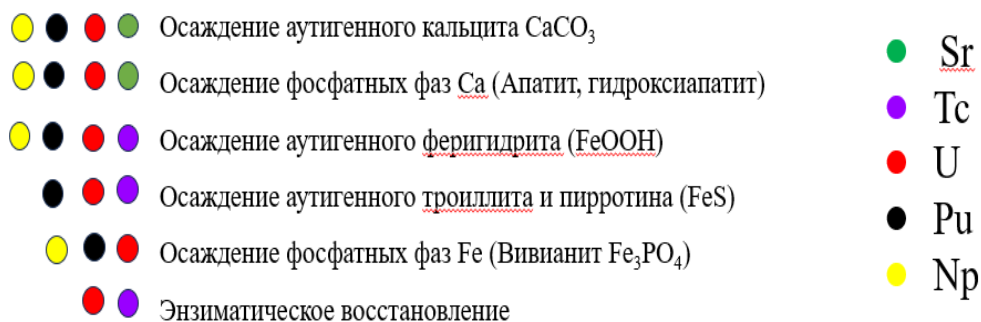


Рисунок 18. Схема механизмов иммобилизации радионуклидов в биогеохимическом барьере

Биопленка, формирующаяся на грунтах, является основой биогеохимического барьера. Она обеспечивает концентрирование урана, железа, а также карбонатов, сульфатов и фосфатов на начальной стадии в аэробных условиях за счет хелатирования функциональными группами (-ОН, -СООН, -СОН, -NH₂). Со снижением редокс потенциала происходит образование и минерализация сульфидных фаз, которые остаются после деградации органического вещества биопленки. При этом, в виде биопленки возможно активное протекание микробных процессов восстановления нитрата и радионуклидов, поскольку она обеспечивает защиту микроорганизмов от внешних условий.

Минеральные фазы биогеохимического барьера. Анализ вероятности образования минеральных фаз, формирующих основу биогеохимического барьера

для нескольких предприятий за счет биогенного образования карбонатов и превращений растворенных и минеральных форм железа и серы приведен в таблице 13.

Таблица 13. Индексы насыщения минеральных фаз в пробах пластовой воды до (1) и после (2) микробной активации молочной сывороткой и сахаром.

| Форма | ЧМ-Н9 | | ЭХ-1-1 | | НЗ-15 | | Б2-37 | | Сз-15 | |
|---|-------|------|--------|------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| Карбонаты | | | | | | | | | | |
| Арагонит CaCO ₃ | 0,3 | 1,1 | 2,7 | 3,5 | -1,2 | -0,1 | -1,2 | -0,7 | -1,2 | -0,2 |
| Кальцит CaCO ₃ | 0,4 | 1,2 | 3,6 | 4,2 | -1,0 | -0,1 | -1,1 | 0,2 | 0,1 | 0,8 |
| Доломит CaMg(CO ₃) ₂ | 1,4 | 3,0 | 0,9 | 0,9 | -2,3 | 0,2 | 2,4 | 1,7 | -1,7 | -1,2 |
| Сидерит FeCO ₃ | -1,3 | 0,4 | -0,8 | 1,3 | -1,6 | 1,1 | -1,5 | 0,2 | -2,7 | 1,1 |
| Родохрозит MnCO ₃ | 0,1 | 1,3 | -2,1 | 0,1 | -1,2 | 0,6 | -0,6 | 1,1 | -2,9 | -1,8 |
| Моногидрокальцит CaCO ₃ ·H ₂ O | 1,5 | 0,4 | 1,6 | 1,8 | 0,1 | 0,5 | -1,2 | -0,2 | 0,9 | 1,1 |
| Оксиды и гидроксиды | | | | | | | | | | |
| Гетит FeOОН | 2,2 | 0,6 | 2,4 | -0,6 | 2,5 | -2,1 | 0,6 | -2,7 | 2,1 | 0,1 |
| Магнетит Fe ₃ O ₄ | 3,1 | 0,1 | 1,1 | -0,9 | 2,1 | -1,5 | 2,2 | -1,2 | 1,1 | -2,2 |
| Гематит Fe ₂ O ₃ | 5,3 | 0,5 | 2,3 | -0,2 | 10,8 | 2,6 | 6,7 | -3,4 | 0,8 | -1,1 |
| Сульфаты | | | | | | | | | | |
| Гипс CaSO ₄ ·2H ₂ O | 0,1 | -0,5 | 1,8 | 1,1 | -0,1 | 0,1 | -1,5 | -2,5 | -1,5 | -1,1 |
| Фосфаты | | | | | | | | | | |
| Гидроксиапатит Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ | -1,5 | 0,8 | -1,8 | 5,1 | 2,8 | 3,2 | -1,2 | 0,2 | -6,8 | 0,2 |
| Вивианит Fe ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O | -2,8 | 1,4 | -4,6 | 1,0 | 0,3 | 1,0 | -1,6 | 0,0 | -2,3 | 1,1 |
| Витлокит Ca ₃ (PO ₄) ₂ | -2,5 | 4,8 | -2,7 | 1,3 | -2,1 | 2,6 | -2,5 | 1,6 | -7,8 | 1,1 |
| MnHPO ₄ | -8,9 | 1,4 | -5,1 | 1,2 | -2,2 | 4,9 | -5,8 | 2,9 | -2,1 | 2,2 |
| Сульфиды | | | | | | | | | | |
| Пирит FeS ₂ | -11,4 | 13,2 | -5,7 | 11,5 | -3,7 | 13,8 | -11,8 | 11,8 | -7,7 | 1,9 |
| Пирротин FeS | -6,9 | 4,2 | -8,1 | 2,8 | -4,5 | 3,8 | -2,1 | 2,9 | -4,5 | 2,2 |
| Троилит FeS | -8,9 | 1,2 | -7,1 | 2,9 | -5,6 | 3,9 | -4,7 | 2,2 | -5,5 | 3,4 |
| Вюрцит ZnS | -6,9 | 2,4 | -7,8 | 1,1 | -7,8 | 8,4 | -4,5 | 1,1 | -11,4 | -10,6 |
| Алабандин MnS | -8,7 | 0,4 | -5,6 | 1,2 | -9,8 | 0,8 | -11,7 | -10,5 | -12,5 | -11,8 |
| Маккиновит (Fe,Ni) ₉ S | -8,9 | 0,5 | -12,1 | 1,2 | -4,9 | 2,3 | -33,2 | 0,9 | -15,5 | -3,2 |

$SI = \log PAI - \log K_p$, где PAI – произведение активности ионов в растворе, K_p – константа растворимости минеральной фазы.

В результате микробных процессов возможно энзиматическое и восстановительное растворение железистых минералов магнетита, гематита и гетита. Однако полный переход железа в растворимую форму не ожидается, поскольку следующим этапом при дальнейшем снижении редокс потенциала является восстановление сульфат-ионов и формирование сульфидных железистых минералов: пирита, пирротина, троилита, а также карбонатных фаз Fe (сидерита), Ca (кальцита), Mn (родохрозита). В таблице 14 приведены результаты изменения концентраций ряда микроэлементов в растворах, отобранных в полевых экспериментах, позволяющие верифицировать термодинамические расчеты.

Таблица 14. Концентрации ряда минералообразующих элементов в растворах в полевом эксперименте в динамике, мкг/л

| Сква- жина | Время, сут | | | | | | | | | | | |
|---------------|------------|------|-------|-------|------|------|-------|-------|------|-------|-------|------|
| | 0 | 360 | 0 | 360 | 0 | 360 | 0 | 360 | 0 | 360 | 0 | 360 |
| | Fe | Fe | Mn | Mn | Zn | Zn | Al | Al | Si | Si | Cr | Cr |
| Б2-37 | 17563 | 3852 | 4482 | 1925 | 28,9 | 10,9 | 145 | 15,1 | 8267 | 9893 | 5,06 | <2,1 |
| Б2-45 | 90456 | 5103 | 6781 | 1010 | 52,3 | 1,1 | 189 | 281,5 | 6523 | 9185 | 16,9 | <2,0 |
| ЧМ-Н7 | 2133 | 335 | 15770 | 22500 | 10,5 | 13,6 | 61,6 | 74,7 | 3468 | 5835 | 1,1 | <ПО |
| ЧМ-Н5 | 799 | 306 | 8388 | 2050 | 35,1 | 14,8 | 140 | 49,2 | 3027 | 5641 | 82,1 | <ПО |
| ЧМ-Н9 | 5286 | 338 | 1800 | 262 | 232 | 45,8 | 145 | 50 | 1618 | 13105 | 2,8 | <ПО |
| ЧМ-Н18 | 4684 | 520 | 4632 | 3076 | 50,7 | 46,5 | 132 | 173 | 1274 | 4093 | 107,1 | <ПО |
| ЭХ-313 | 1,1 | 1370 | 1515 | 1877 | 2,89 | 0,18 | 14 | 6,4 | 2300 | 7249 | 30,1 | 8,5 |
| СЗ-15 | 6183 | 2448 | 106,4 | 50,6 | 50,6 | 9,2 | 138,5 | 52,3 | 2353 | 8745 | 313,8 | 62,8 |

<ПО, ниже предела обнаружения *Погрешность измерения не превышала 5%

Таблица 15. Содержание элементов в растворе (А) при вскрытии осадков азотной кислотой после центрифугирования пробы СЗ-15 (100 мл пробы, 10 мин при 10000 g), мг/л и в осадке (Б)

А

| Элемент | СЗ | Н9 | 313 | Б2-37 |
|---------|-------|-------|-------|--------|
| Na | 5,8 | 3,1 | 1,6 | 2,8 |
| Mg | 2,2 | 1,5 | 2,3 | 1,1 |
| Al | 2,3 | 12,2 | 7,8 | 3,3 |
| Si | 18 | 34,7 | 54,6 | 23,8 |
| P | 28 | 45,8 | 8,8 | 2,9 |
| S | 21 | 48,7 | 34,2 | 11,9 |
| K | 2,7 | 1,1 | 3,1 | 2,8 |
| Ca | 13 | 29,1 | 33,6 | 4,9 |
| Ti | 0,13 | 1,1 | 2,1 | 0,34 |
| V | <0,02 | <0,02 | 0,1 | <0,02 |
| Cr | 0,29 | 0,8 | 0,11 | 0,09 |
| Mn | 0,7 | 1,9 | 2,2 | 0,34 |
| Fe | 121 | 311 | 213 | 25,6 |
| Cu | 0,081 | 1,8 | 0,015 | <0,015 |
| Zn | 0,57 | 0,24 | 0,67 | <0,015 |
| Co | 0,009 | 0,2 | 0,04 | 0,02 |
| Ni | 0,058 | 0,11 | 0,01 | <0,015 |
| U | 1,4 | 0,69 | 0,25 | 0,17 |

Б

| Элемент | Th | U |
|---------|------|------|
| Н2 | 1,72 | 333 |
| Н9 | 0,18 | 690 |
| Н10 | 0,07 | 1275 |
| Н11 | <ПО | 500 |
| Н13 | 0,24 | 870 |
| Н3 | <ПО | 184 |
| Н5 | 0,17 | 3647 |
| Н7 | 0,12 | 1821 |

*Погрешность измерения не превышала 10%

Присутствие железоокисляющих бактерий рода *Galionella* было установлено практически во всех пробах. Снижение концентраций Zn, вероятно, связано с образованием сульфидных фаз. Для проб ЧМ-Н18 и СЗ-15 отмечено значительное снижение концентраций хрома, который мог восстановиться до малорастворимых форм, связаться с полисахаридным матриксом биопленок или сорбироваться на свежесажженных железистых осадках. После добавления органических растворов в скважину ЧМ-Н9, через несколько месяцев наблюдали появление черной взвеси при пробоотборе. Подобная ситуация наблюдалась и при отборе проб из скважины ЭХ-1, а также пробы СЗ-15.

Важно отметить, что в ряде проб (особенно в пробе ЧМ-Н9) произошло значительное повышение содержания кремния, что может быть связано с растворением ряда алюмосиликатных минералов, включая шпаты, и некоторые глинистые минералы и косвенно подтверждает возможность восстановительного растворения минералов. Осадки, полученные в результате центрифугирования 100 мл проб жидкости после натурального эксперимента, вскрытые азотной кислотой, содержали алюмосиликатные частицы, S, P, Ca, Cr, Mn, значительное количество Fe, Zn, Ni, U (табл. 15А).

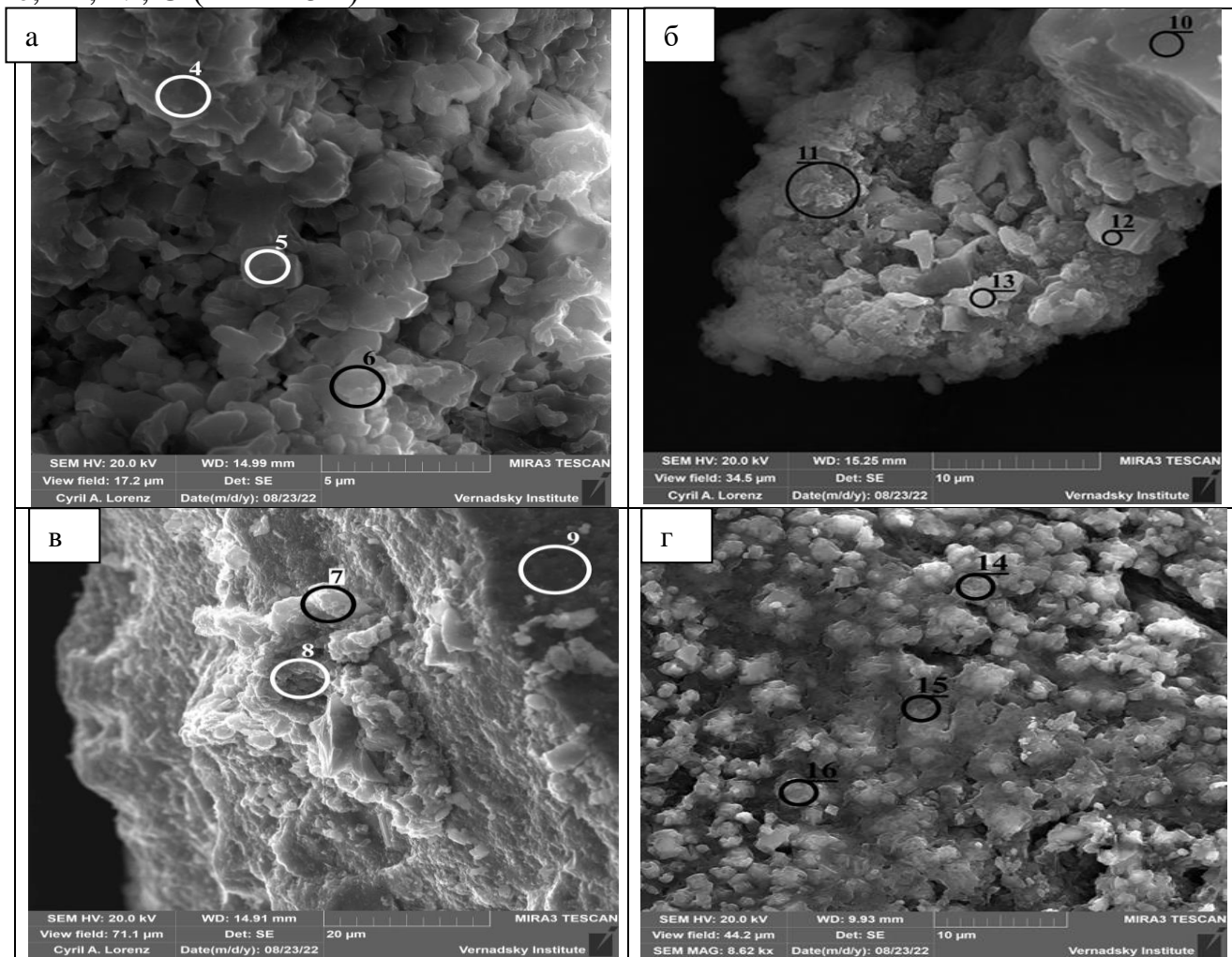


Рисунок 19. Микрофотографии биогенных осадков после закачки молочной сыворотки в скважину ЧМ-Н9 (Цифрами обозначены точки, состав которых приведен в табл. 16) через 3 месяца после нагнетания растворов.

В результате полевых экспериментов было обнаружено образование аутигенных минеральных фаз микробного происхождения, образовавшихся в результате процессов сульфатредукции (железисто-сульфидные фазы разной степени кристаллизации) (рис.19 г,д). Карбонатные фазы (кальциты), образовались при выделении углекислого газа при окислении органического вещества и защелачивания в процессе денитрификации (рис.19 а). Образование фосфатных фаз кальция и железа связано с добавлением фосфатов в растворы для закачки (рис.19 б). В фосфор и железосодержащих фазах был обнаружен уран.

Таблица 16. Элементный состав минеральных фаз на поверхности фильтров, представленных на микрофотографиях (рис. 19), определенный методом энергодисперсионного анализа, масс.%

| Рис. | № точки | O | Mg | Al | Si | P | S | Ca | Fe | U |
|------|---------|------|-----|-----|------|-----|------|------|------|-----|
| а | 5 | 28,5 | -- | -- | 0,5 | -- | -- | 65 | -- | 1,1 |
| | 6 | 29,5 | 1 | 0,4 | 1,8 | -- | -- | 63,7 | 0,7 | 0,9 |
| б | 7 | 43,6 | -- | 2 | 7,4 | -- | 16 | 2,4 | 27,7 | -- |
| | 8 | 46,1 | 1 | 2,9 | 7,9 | -- | 17,6 | 1,7 | 22,1 | -- |
| в | 10 | 39,2 | -- | 0,2 | 1,2 | 18 | -- | 35 | -- | -- |
| | 11 | 51,2 | 0,5 | 1,5 | 23,3 | -- | 1,2 | 1,6 | 19,7 | -- |
| | 12 | 45,7 | 0,6 | 1,5 | 3,6 | - | 20,9 | 1,9 | 24,9 | 0,5 |
| г | 14 | 33,4 | 1,6 | 0,5 | 0,9 | 2,4 | 11,0 | 2,6 | 25,1 | -- |
| | 16 | 44,5 | 1,0 | 0,3 | 0,6 | 1,5 | 18,7 | 1,9 | 21,1 | 0,7 |

На основании лабораторных и полевых экспериментов проведен анализ изменений элементного и минерального составов грунтов водоносных горизонтов до и после протекания микробных процессов (табл. 17). Обнаружено биогенно-опосредованное накопление S, P, Mn. Увеличение потерь при прокаливании указывает на образование карбонатного или органического углерода и увеличение содержания гидратной воды. Снижение содержания Na и K свидетельствует о вероятном растворении минеральных фаз (альбит, КПШ и др.).

Таблица 17. Коэффициент изменения элементного состава до и после микробного воздействия в лабораторных и полевых экспериментах (на примере проб Б2-37, АЭ-321, ЭХ-1-1 и С3-15)

| ППП1000 | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | K ₂ O | CaO | Fe ₂ O ₃ | P ₂ O ₅ | S общ |
|---------|-------------------|---------|--------------------------------|------------------|------------------|---------|--------------------------------|-------------------------------|---------|
| 1,4-1,6 | 0,7-0,9 | 1,1-1,4 | 0,5-0,6 | 0,8-0,9 | 1,1-1,3 | 1,2-1,3 | 1,6-1,8 | 1,9-2,1 | 2,7-3,0 |

ППП, потери при прокаливании, среднеквадратическое отклонение между проворностями не превышало 10%

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в процессе микробной трансформации грунта Б2-37 отмечено полиморфное превращение α-кварца в β-кварц и его частичное растворение, увеличение содержание гетита, образование сидерита и аморфного кремнезема. Методом порошковой рентгеновской дифракции обнаружено растворение смешанослойного минерала смектит-иллит и уменьшение в межпакетном пространстве катионов Ca и Mg, чем можно объяснить частичное снижение сорбции цезия на образцах. Аморфный кремнезем может приводить к увеличению сорбции актинидов.

Оценка рисков коллоидного и псевдоколлоидного транспорта. При оценке распределения основных коллоидообразующих элементов в фильтрате пробы ЧМ-Н9 до и после биоремедиации при последовательной фильтрации установлено, что происходит формирование крупных частиц урана, железа и марганца (рис.20). Содержание частиц размером менее 50 нм значительно снижается.

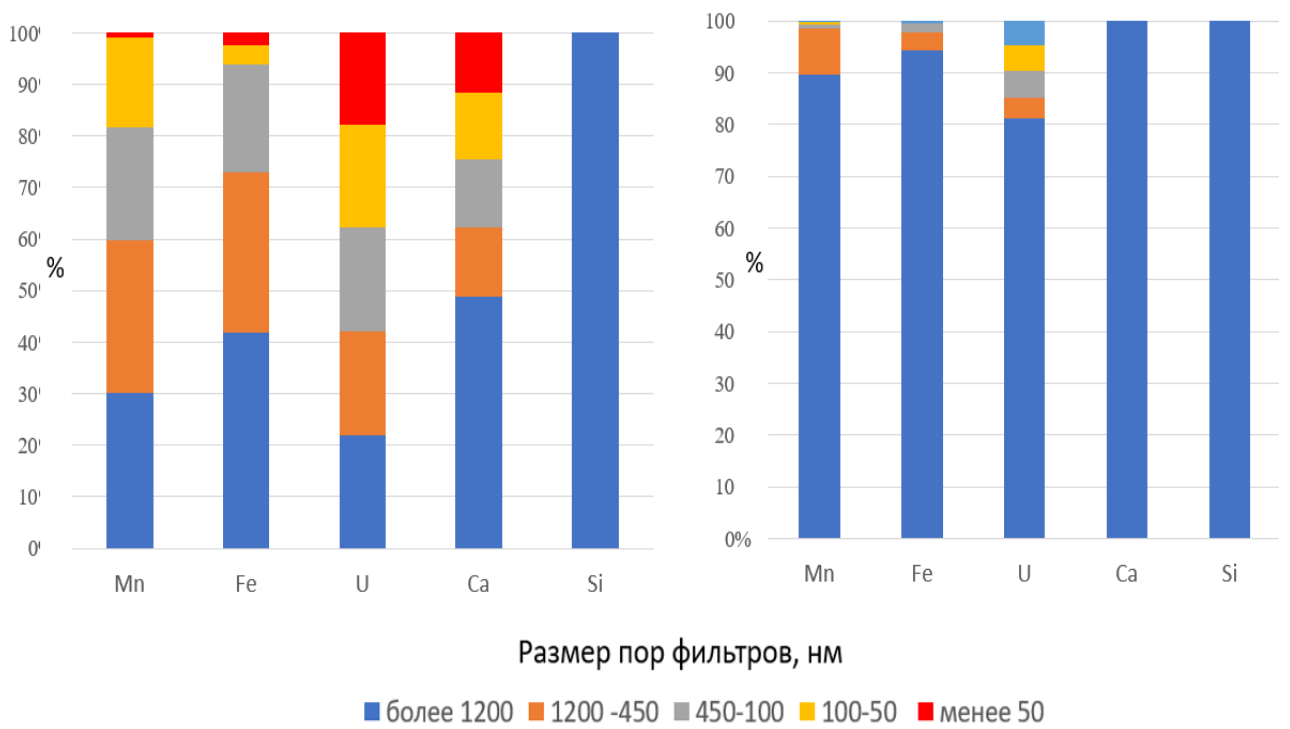


Рисунок 20. Оценка распределения форм коллоидобразующих элементов до и после образования барьера на примере скважины ЧМ-Н9

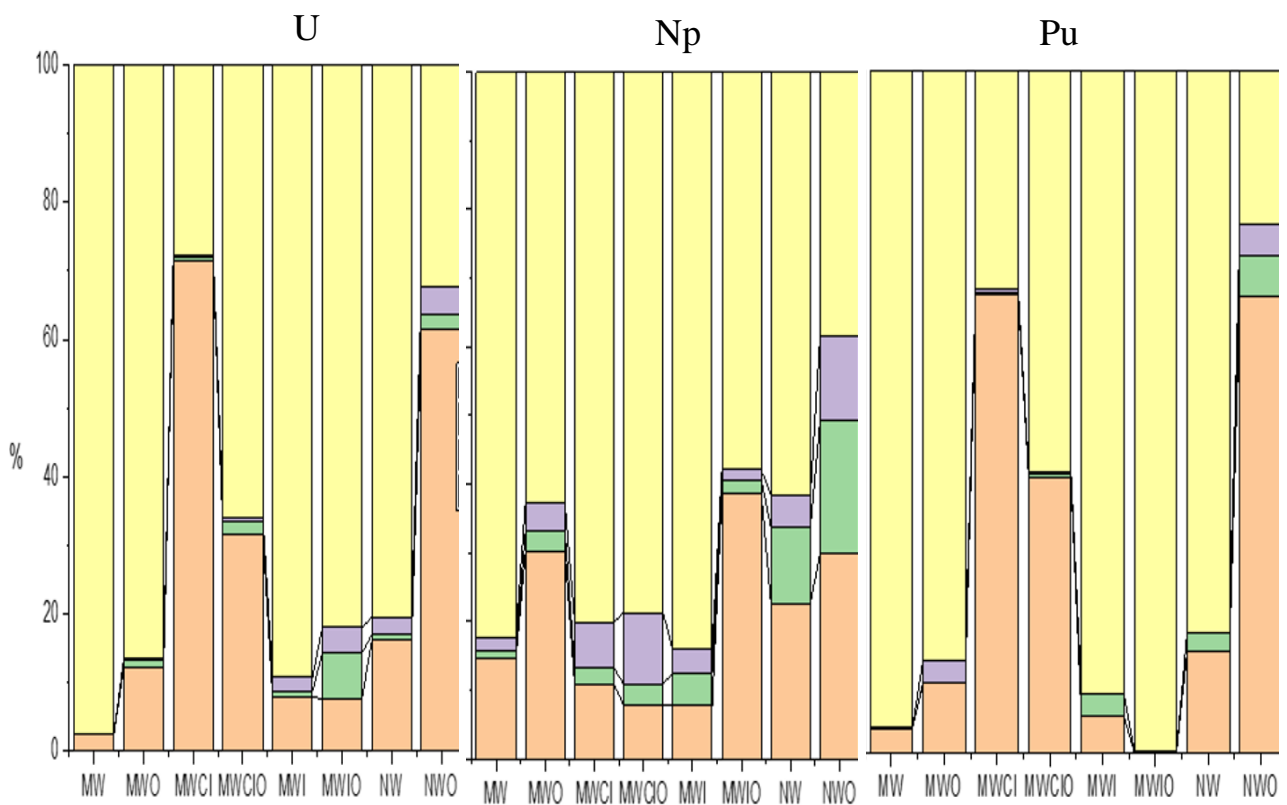


Рисунок 21. Распределение U, Nr и Pu в фильтрате по размерам частиц (%): <10, 100-10, 450-100, >450 до и после протекания микробных процессов (вариант О) в пробе Б2-37 в системах с модельной водой (MW), модельной водой с глинистой взвесью (MWCl), железом (MWI) и природной водой (NW).

В лабораторном эксперименте (рисунок 21) было установлено, что если в модельной воде Pu(IV) образует настоящие коллоидные ассоциаты (до 50%), Np(V) и U(VI) находятся преимущественно в виде растворимых карбонатных комплексов, то протекание микробных процессов приводит к появлению 99% Pu, 30% Np и 10% U в составе крупных коллоидных частиц. При этом, в модельных растворах с добавлением глины и железа после микробных процессов наблюдается коагуляция природных коллоидов за счет развития слабого отрицательного поверхностного заряда и формирование крупных уран-, плутоний- и нептунийсодержащих частиц, связанных с клетками и их агрегациями в биопленках. В пробах наблюдалось увеличение дзета-потенциала от -30 до -2 мВ. Процесс коагуляции актинидсодержащих частиц во времени коррелировал с увеличением концентраций полисахаридов в растворе. Таким образом, на основании полевых и лабораторных экспериментов установлено, что протекание микробных процессов в условиях биогеохимического барьера снижает риск коллоидного и псевдоколлоидного транспорта актинидов.

В главе 8 в качестве заключения описана последовательность процессов формирования *in situ* биогеохимического барьера в водоносных горизонтах с комплексным загрязнением (рис. 22) и приведены практические рекомендации по возможности использования данного подхода в различных условиях.

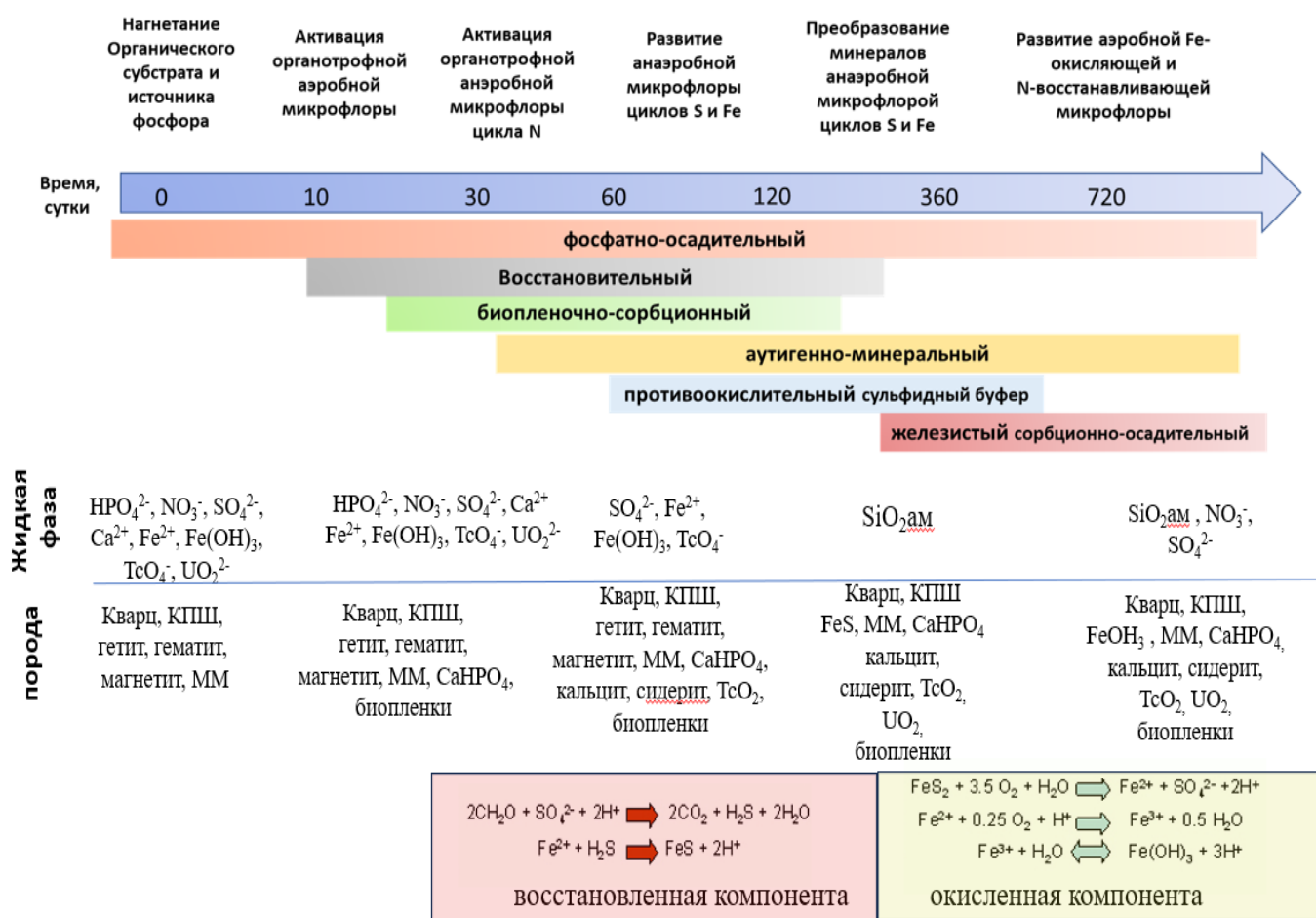


Рисунок 22. Схема процесса формирования *in situ* биогеохимического барьера.

Через несколько часов после закачки растворов в пластовых условиях формируется осадительный фосфатный барьер, способствующий осаждению актинидов и стронция. Через 7-14 сут за счет активации органотрофной микрофлоры начинает потребляться кислород и нитрат, что приводит к установлению восстановительных условий, способствующих переходу актинидов и технеция в малорастворимые низковалентные формы. Накоплению радионуклидов на породах также способствует формирование полисахаридных биопленок, участвующих в накоплении и дальнейшей минерализации фаз железа, фосфора, серы и др. Через 2-3 месяца, в зависимости от уровня загрязнения, и при условии содержания сульфат-ионов в исходном растворе, происходит формирование сульфидных железистых минералов, способствующих образованию дополнительных сорбционных фаз для актинидов, а также формированию малорастворимых сульфидных фаз технеция. Формированию данного барьера можно способствовать путем нагнетания дополнительно вместе с органическим веществом сульфата натрия.

В случае однократной активации после снижения активности микрофлоры вновь поступающие растворы приведут к увеличению редокс потенциала и поступлению новых порций окислителей (кислорода, нитрат-ионов), что приведет к частичному окислению сульфидных фаз. При этом актиниды ожидаемо останутся в виде фосфатных закристаллизованных фаз, а также в виде оксидных восстановленных форм (например, уранинит). Еще более надежной иммобилизации актинидов будет способствовать осаждение окисленных форм железа в виде аморфных гидроксидов.

Использование биопрепаратов органотрофных культур денитрификаторов, выделенных из проб того же водоносного горизонта, также является перспективным для очистки участков с высоким уровнем нитратного загрязнения. В настоящей работе из водоносных горизонтов была выделена коллекция культур денитрифицирующих и металлвосстанавливающих бактерий, перспективных для использования в качестве биопрепаратов, и исследованы их физиологические свойства.

Одним из факторов, ограничивающих создание биогеохимического барьера, могут быть сложные гидрогеологические условия, связанные с высокой скоростью движения подземных вод. В этом случае скорость удаления нитрат-ионов может быть несопоставима с массообменом, кроме того, закачанные органические субстраты будут разбавляться и уноситься потоком.

В этом случае может быть эффективен инженерно-геологический подход создания фильтрационного или полунепроницаемого барьера из различных материалов для снижения скорости потока. Возможным путем решения является добавление хлорида кальция для образования дополнительных минеральных фаз, снижающих скорость потока. В настоящей работе проведена оценка подходящих субстратов для развития анаммокс-бактерий. В исследовании был использован ряд недорогих минеральных носителей – различные силикаты и алюмосиликаты (вермикулит, цеолит, керамзит, песок) и породы водоносного горизонта. Большое внимание было уделено глинистым минералам, которые используются в качестве

компонентов непроницаемых вертикальных барьеров или отсекающих шламовых стенок (рис. 23). Максимальная дыхательная активность наблюдалась на глинистых материалах (хакасский бентонит (НВ), кантатский каолин (КС3) и камалинский каолин (КС1), и иллите) а также на цеолите (Z1) (клиноптиллолите). По сравнению с этими материалами, дыхательная активность на полиминеральных породах была значительно ниже. При оценке общей площади полисахаридной биопленки методом конфокальной сканирующей микроскопии установлено, что минимальное биообрастание наблюдалось на кварце, цеолите (Z1), песке, цеолите 2 и каолиновой глине (КС1). На других материалах биообрастание составляло более 50%. Скорость потребления ионов аммония и нитрит-ионов, согласно каноническому уравнению процесса анаммокс, $N-NO_2^-/N-NH_4^+$, составляла 1,32–1,14, мг/л/сут что позволяет предположить, что на кварце, каолиновых глинах (КС1-2), породе из ЧМЗ, некоторых бентонитовых глинах процесс осуществлялся анаммокс-бактериями, на остальных – вероятно, в результате обрастания денитрифицирующими и нитрифицирующими бактериями.

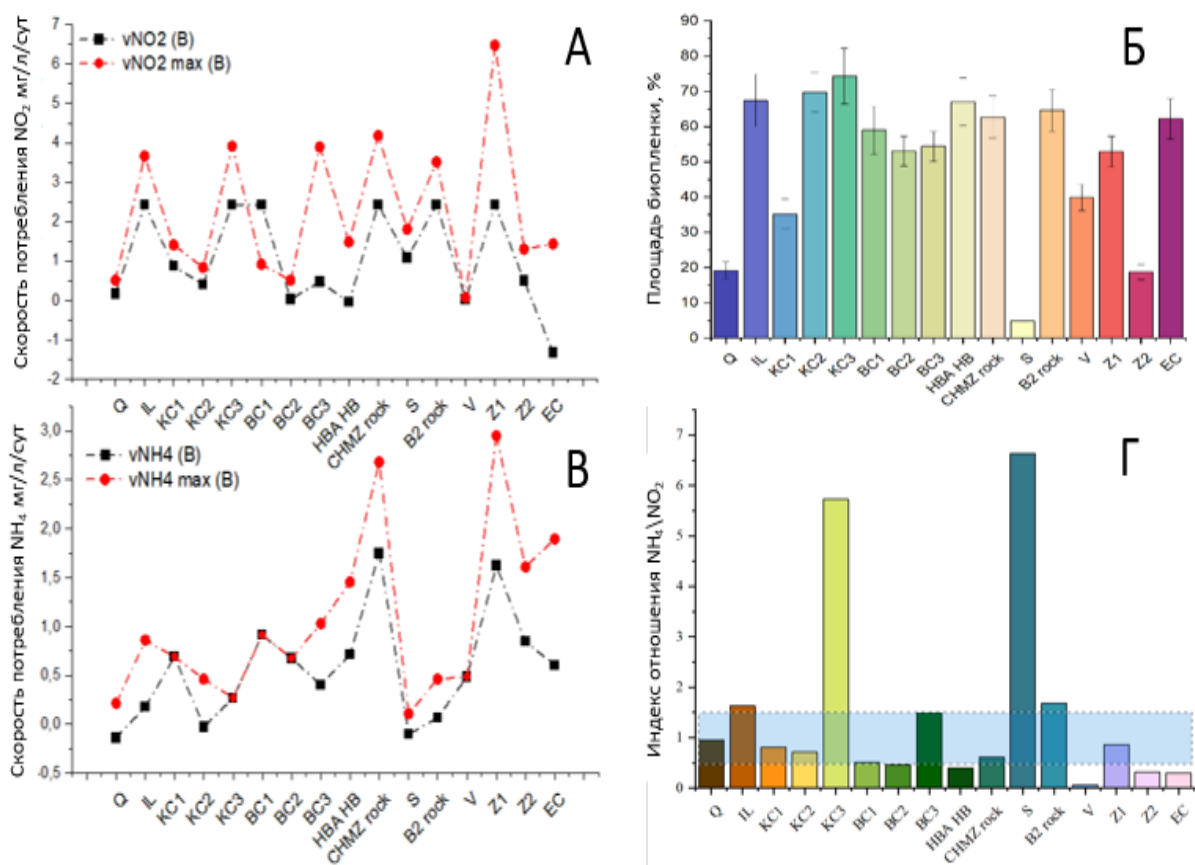


Рисунок 23. Скорости потребления NO₂⁻ (А) и NH₄⁺ (В), площадь развития биоплёнки (Б) и индекс отношения потребленных NO₂⁻ и NH₄⁺ (Г) при росте микробных сообществ смеси проб ЧМ-Н5 и ЧМ-Н7 на минеральных носителях. разброс

Ориентировочная оценка стоимости биоочистки на примере полевого эксперимента на ОАО «ЧМЗ», где были использованы ацетат натрия, молочная сыворотка и сахар, представлена в табл.18.

Таблица 18. Оценка стоимости материалов для биоочистки подземной воды на примере полевого эксперимента на ОАО «ЧМЗ» в 2020 году, руб.

| Сахар, кг | Стоимость сахара | Меласса, кг | Стоимость мелассы, | Сыворотка, кг | Стоимость сыворотки | Общая сумма за куст, руб |
|-----------|------------------------|-------------|-------------------------|---------------|---------------------------|--------------------------|
| 26,1 | 1331,1 | 2,4 | 48 | 2,4 | 144 | 1523,1 |
| 154,4 | 7874,4 | 14,4 | 288 | 14,4 | 864 | 9026,4 |
| 168 | 8568 | 15,6 | 312 | 15,6 | 936 | 9816 |
| 79,5 | 4054,5 | 7,5 | 150 | 7,5 | 450 | 4654,5 |
| Всего, кг | Общая стоимость сахара | Всего, кг | Общая стоимость мелассы | Всего, кг | Общая стоимость сыворотки | Общая сумма, руб |
| 925,4 | 21828 руб. | 86,3 | 798 руб. | 86,3 | 2394 руб. | 25020 руб. |

Ранее на при очистке вод в районе бассейна Б2 была использована молочная сыворотка, полученная безвозмездно на молочном заводе. В эксперименте на ОАО «ЧМЗ» сыворотка была приобретена на молокозаводе по стоимости 27 руб./кг. Общая стоимость материалов очистки участка пласта более 600 м³ при однократной закачке органических смесей составила около 25000 руб.

Были рассмотрены возможности создания биогеохимического барьера в различных условиях для объектов, имеющих нитратное и радионуклидное загрязнение, а также загрязнение тяжелыми металлами.

Очистка верховодных азрированных вод с радионуклидным и нитратным загрязнением. В работе основное внимание уделяли водоносным горизонтам на глубинах более 10 м с ограниченным доступом кислорода.

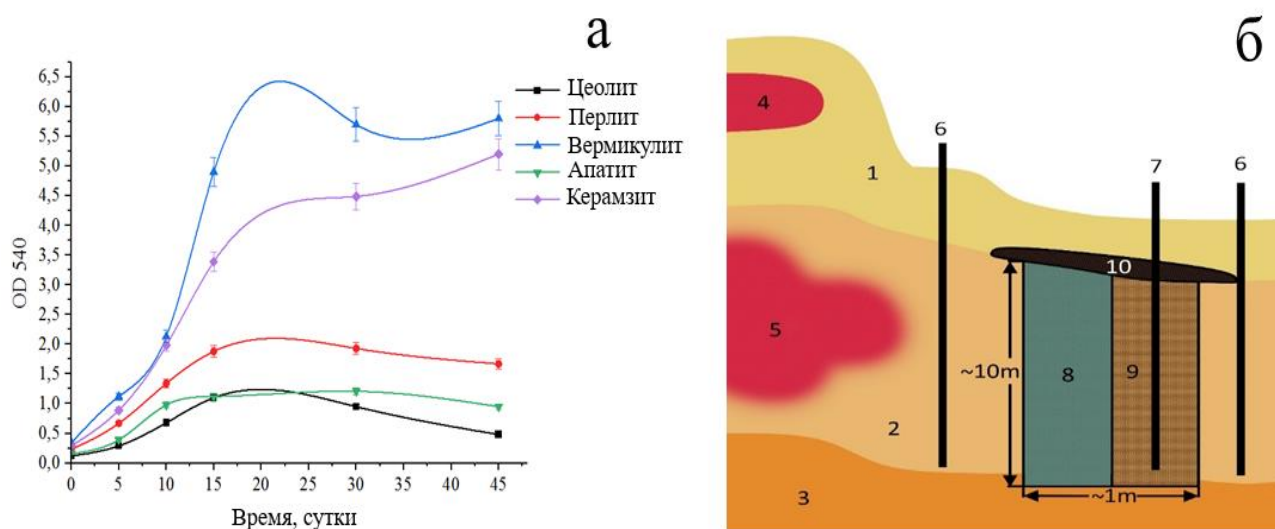


Рисунок 24. Микробная дыхательная активность на цеолите, перлите, вермикулите, апатите и керамзите (а) и принципиальная схема биобарьера на участке водоносного горизонта в зоне аэрации (б). 1 – зона аэрации, 2 – водоносный горизонт, 3 – водоупор, 4 – хранилище РАО, 5 – шлейф загрязняющих веществ, 6 – наблюдательная скважина, 7 – нагнетательная скважина, 8 – цеолитовый участок проницаемого барьера, 9 – вермикулитовый участок проницаемого барьера (зона нитратредукции), 10-водоупорная засыпка.

В случае загрязнения верховодных участков зоны аэрации создание биогеохимического барьера может быть затруднено из-за доступа кислорода. В этом случае возможно создание проницаемого барьера путем траншейной закладки с использованием различных минеральных носителей. Активное развитие биопленок на поверхности материалов (вермикулит, керамзит) может создать локальные анаэробные условия в зоне барьера (рис 24а). В работе было проверено формирование биообрастания на ряде доступных материалов и их сорбционные свойства (табл. 19). Показано, что при биообрастании керамзита, апатита и вермикулита сорбция U и Pu увеличивается, однако цеолит (клиноптилолит) с изначально высокими сорбционными характеристиками для актинидов после обрастания ухудшает свои свойства.

Таблица 19. Коэффициенты распределения радионуклидов ($\text{см}^3/\text{г}$) на материалах до (А), после микробной обработки (Б) и во время роста биопленки (С)

| Материал | U | | | Pu | | | Am | | |
|---------------|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | А | Б | С | А | Б | С | А | Б | С |
| Апатит | 3 10 | 3·10 ³ | 4·10 ³ | 1,5·10 ³ | 2·10 ³ | 3·10 ³ | 1 10 ³ | 4·10 ³ | 1 10 ³ |
| Вермикулит | 2 10 ² | 1·10 ³ | 1,5·10 ³ | 2·10 ⁴ | 2·10 ³ | 3 10 ³ | 2·10 ⁵ | 9·10 ³ | 2,8 10 ³ |
| Керамзит | 3 10 | 2 10 ² | 3 10 ² | 2,3·10 ⁴ | 2 10 | 2·10 ³ | 3 10 ² | 3 10 | 985 |
| Перлит | 60 | 1 10 ² | 2 10 ² | 1,5 10 ² | 3 10 ² | 6 10 ² | 1,0·10 ³ | 5 10 ³ | 37 |
| Клиноптилолит | 60 | 1,5 10 ² | 2 10 ² | 3·10 ⁴ | 2 10 ² | 5 10 ² | 2·10 ³ | 1,5 10 ³ | 1·10 ³ |

*среднеквадратическое отклонение между проворностями не превышало 10%

Поэтому был предложен вариант двухсекционного барьера, в котором цеолитовая загрузка с низким биообрастанием будет обеспечивать иммобилизацию актинидов, а вермикулитовая секция с высоким биообрастанием будет способствовать удалению нитрат-ионов и являться дополнительной зоной иммобилизации актинидов в биогенных минеральных фазах.

Проведена серия натуральных экспериментов, моделирующих проницаемый барьер, в районе заболоченной поймы реки вблизи шламохранилища на ПАО «НЗХК». При создании биобарьера использовали керамзит с различными добавками. Источником органического вещества служил крахмал (табл. 20). В результате полевого эксперимента в течение года удалось создать несколько локальных зон с активными микробными процессами, способствующими удалению нитрат-ионов и иммобилизации урана.

Таблица 20. Параметры фильтрационного барьера, созданного в условиях болота с урановым и нитратным загрязнением, вблизи шламохранилища ПАО НЗХК

| Система | Состав | Удаление NO ₃ ⁻ , % (C _{NO3} исх. 3200 мг/л) | Площадь биопленки, % от общей | Накопление U, масс % |
|---------|--------------------------------------|--|----------------------------------|----------------------|
| А | Керамзит, крахмал, Fe ⁰ | 89±4,5 | 89,6±2,6 | 0,34±0,5 |
| В | Керамзит, крахмал | 95±4,7 | 71,9±2,1 | 0,11±0,01 |
| С | Вермикулит, Fe ⁰ | 69±3,4 | 66,0±1,9 | 0,22±0,03 |
| Д | Вермикулит | 33±1,6 | 41,4±1,2 | - |
| Е | Вермикулит, крахмал, Fe ⁰ | 94±4,7 | 86,1±2,5 | 0,25±0,04 |

Создание биогеохимического барьера в глубинных водоносных горизонтах.

Ранее нами было определено микробное разнообразие глубинных хранилищ РАО полигона Северный Горно-химического комбината и полигона Северский

Сибирского химического комбината на разном удалении от зоны нагнетания РАО. Показано, что максимальная численность денитрифицирующих и сульфатвосстанавливающих бактерий наблюдалась в зоне дисперсии РАО с подземными водами. При консервации полигонов глубинных хранилищ РАО необходимо создание защитных барьеров безопасности, обеспечивающих долговременную иммобилизацию радионуклидов и макрокомпонентов в отведенной зоне недр. С использованием методов термодинамического моделирования установлено, что активация микробных сообществ донорами электронов может формировать сульфидные и сульфидно-железистые минералы, способствующие иммобилизации радионуклидов. Удаление нитрат-ионов позволит создать анаэробные участки, служащие зоной аккумуляции актинидов и технеция. Было отмечено, что протекание микробных процессов может способствовать образованию кальцита и других карбонатных фаз, способствующих иммобилизации стронция на породах. Нагнетание суспензии глины в смеси с органическими веществами и источниками фосфора может способствовать кольматации пласта для снижения скорости движения вод и локализации компонентов РАО.

Барьер в донных отложениях водоемов с радионуклидным загрязнением. С использованием методов термодинамического моделирования была установлена возможность создания биогеохимического барьера в донных отложениях и проведена оценка его стабильности. При добавлении оптимальных концентраций биогенных элементов (P, N) и микроэлементов и увеличении интенсивности седиментации клеток можно заметно сократить продолжительность самоочищения водоёма и увеличить эффективность иммобилизации радионуклидов. При этом радионуклиды в донных отложениях перейдут в минерализованные немобильные формы в окружении восстановленных форм минералов, образующих анаэробную зону. Это позволит избежать вертикальной миграции радионуклидов, как в случае выхода в водную фазу, так и их попадание в нижележащие водоносные горизонты. Использование подобных подходов является перспективным для консервации и окончательной ремедиации водоёмов-хранилищ РАО и прудов со значительным уровнем радиоактивного загрязнения, например Теченского каскада водоемов (ТКВ).

Барьер в водоносных горизонтах вблизи полигонов ТКО. Комплексное загрязнение сточных вод соединениями азота, серы, тяжелыми металлами и органическими соединениями вблизи полигонов ТКО является значительной проблемой, которая может быть решена путем создания биогеохимического барьера на глубинах 10-20 м путем нагнетания добавок и источников фосфора или в системе проницаемого анаэробного барьера в зоне аэрации. В работе выполнен выбор носителей для создания проницаемого барьера и проведён расчет иммобилизации различных тяжелых металлов в условиях биогеохимического барьера. Наиболее важными биогенными фазами для иммобилизации многих металлов (Cu, Hg, Pb, Ni, Zn и др.) будут являться сульфиды.

ВЫВОДЫ

1. Предложен комплексный подход оценки влияния поверхностных хранилищ НАО на подземные воды, включающий геохимические, геологические и микробиологические исследования, который позволяет прогнозировать процессы миграции загрязнителей на стадиях эксплуатации и в постконсервационный период.
2. Оценка современного состояния подземных водоносных горизонтов в ближней зоне хранилищ РАО различных объектов ЯТЦ позволила выявить общие тенденции миграции долгоживущих радионуклидов на фоне растворимых макрокомпонентов инфильтрата в окислительных условиях в растворенной, коллоидной и псевдоколлоидной форме, а также определить оптимальные участки для комплексной очистки подземных вод.
3. Долговременная экстремально высокая техногенная нагрузка подземных вод приводит к формированию устойчивых биогеоценозов, включающих микроорганизмы биогеохимических циклов азота (осуществляющих денитрификацию и автотрофный анаэробный процесс окисления аммония нитритом – анаммокс), серы и железа, активность которых лимитируется содержанием фосфора и углерода.
4. В лабораторных и полевых исследованиях показано, что биогенно-опосредованное удаление нитрат-ионов может быть интенсифицировано *in situ* путем активации внесения растворимых источников органического углерода и фосфора. Доказана эффективность использования отходов пищевого производства (молочная сыворотка, барда и меласса) и фосфатов, добавление которых не приводит к десорбции радионуклидов и формированию растворимых комплексов.
5. Интенсификация микробных сообществ *in situ* приводит к изменению геохимических и геологических условий подземных вод, и в анаэробных условиях за счет восстановления сульфатов и железа до аутигенных сульфидно-железистых минеральных фаз, формируется химически активный минеральный осадок, предотвращающий распространение редокс-чувствительных радионуклидов (U, Np, Pu и Tc), а также Sr и Am.
6. В зоне биогеохимического барьера снижается коллоидный и псевдоколлоидный перенос радионуклидов за счет коагуляции железистых и глинистых частиц. Нагнетание в подземные воды молочной сыворотки и фосфатсодержащих добавок не приводит к десорбции радионуклидов с пород. Надежная иммобилизация редокс-чувствительных радионуклидов в окислительных условиях длительное время обеспечивается за счет окисленных железистых фаз.
7. Показана принципиальная возможность реализации биогеохимического барьера в зоне аэрации в болотах и приповерхностных водах с комплексным загрязнением, в донных отложениях искусственных и природных водоемов, в глубинных водоносных горизонтах, используемых для закачки жидких РАО.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах,
индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus

1. German K.E. Technetium sulfide–formation kinetics, structure and particle speciation / K.E. German, A.A. Shiryaev, **A.V. Safonov**, Y.A. Obruchnikova, V.A. Ilin, V.E. Tregubova // *Radiochimica Acta*. — 2015. — Т. 103, № 3. — С. 199-203. (WoS, JIF 2,08; 0,3 п.л./65%)
2. Zinicovscaia I. Uptake of metals from single and multi-component systems by *Spirulina platensis* biomass / I. Zinicovscaia, **A.V. Safonov**, V. Tregubova, V. Ilin, L. Cepoi, T. Chiriac, L. Rudi, M.V. Frontasyeva // *Ecological Chemistry and Engineering S*. — 2016. — Т. 23, № 3. — С. 401-412. (WoS, JIF 1,9; 0,8 п.л./70%)
3. Андрющенко Н.Д. Сорбционные характеристики материалов фильтрационного барьера в верхних водоносных горизонтах, загрязненных радионуклидами / Н.Д. Андрющенко, **А.В. Сафонов**, Т.Л. Бабич, П.В. Иванов, Ю.В. Коневник, А.А. Кондрашова, И.М. Прошин, Е.В. Захарова // *Радиохимия*. — 2017. — Т. 59, № 4. — С. 361–370. (**Safonov A.V.** Sorption characteristics of materials of the filtration barrier in upper aquifers contaminated with radionuclides/N. Andryushchenko, **A.V. Safonov**, T. Babich, P. Ivanov, Y.V. Konevnik, A. Kondrashova, I. Proshin, E. Zakharova // *Radiochemistry*. — 2017. — Т. 59. — С. 414–424. (WoS, JIF 0,9; 0,6 п.л./70%))
4. Zinicovscaia I. Bioaccumulation and biosorption of some selected metals by bacteria *Pseudomonas putida* from single-and multi-component systems. / I. Zinicovscaia, **A.V. Safonov**, V. Tregubova, V. Ilin, M.V. Frontasyeva, L. Demina // *Desalination and Water Treatment*. — 2017. — Т. 74. — С. 149-154. (WoS, JIF 1,6; 0,4 п.л./70%)
5. Novikov A.P. Speciation of actinides in groundwater samples collected near deep nuclear waste repositories / A.P. Novikov, I.E. Vlasova, **A.V. Safonov**, V.M. Ermolaev, E.V. Zakharova, St.N. Kalmykov // *Journal of Environmental Radioactivity*. — 2018. — Т. 192. — С. 334-341. (WoS, JIF 2,6; 0,5 п.л./70%)
6. **Safonov A.V.** Comparative Study of Lanthanum, Vanadium, and Uranium Bioremoval Using Different Types of Microorganisms / **A.V. Safonov**, V. Tregubova, V. Ilin, K. Boldyrev, I. Zinicovscaia, M. Frontasyeva, T. Khijniak // *Water, Air, & Soil Pollution*. — 2018. — Т. 229, № 3. — С. 82. (WoS, JIF 2,9; 0,8 п.л./75%)
7. Zinicovscaia I. Biosorption of Re (VII) from batch solutions and industrial effluents by cyanobacteria *Spirulina platensis* / I. Zinicovscaia, **A.V. Safonov**, I. Troshkina, L. Demina, K. German // *CLEAN–Soil, Air, Water*. — 2018. — Т. 46, № 7. — С. 1700576. (WoS, JIF 2,4; 0,4 п.л./70%)
8. **Safonov A.V.** Microbial community and in situ bioremediation of groundwater by nitrate removal in the zone of a radioactive waste surface repository / **A.V. Safonov**, T.L. Babich, D.S. Sokolova, D.S. Grouzdev, T.P. Tourova, A.B. Poltarau, E.V. Zakharova, A.Y. Merkel, A.P. Novikov, T.N. Nazina // *Frontiers in Microbiology*. — 2018. — Т. 9, № AUG. — С. 1985. (WoS, JIF 6,06; 0,9 п.л./75%)
9. **Сафонов А.В.** Биогенные факторы формирования геохимических урановых аномалий в районе шламохранилища Новосибирского завода химконцентратов / **А.В. Сафонов**, А.Е. Богуславский, К.А. Болдырев, Л.В. Зайцева // *Геохимия*. — 2019. — Т. 64, № 6. — С. 644–650. (**Safonov A.V.** Biogenic Factors of Formation of Geochemical Uranium Anomalies near the Sludge Storage of the Novosibirsk Chemical Concentrate Plant/ **A.V. Safonov**, A.E. Boguslavskii, K.A. Boldyrev, L.V. Zayceva // *Geochemistry International*. — 2019. — Т. 57, № 6. — С. 709–715. (WoS, JIF 0,7; 0,4 п.л./50%))
10. **Сафонов А.В.** Биогенные факторы иммобилизации радионуклидов на песчаных породах верхних водоносных горизонтов / **А.В. Сафонов**, Н.Д. Андрющенко, П.В. Иванов, К.А. Болдырев, Т.Л. Бабич, К.Э. Герман, Е.В. Захарова // *Радиохимия*. — 2019. — Т. 61, № 1. — С. 63–71. (**Safonov A.V.** Biogenic Factors of Radionuclide Immobilization on Sandy Rocks of Upper

- Aquifers / **A.V. Safonov**, N.D. Andryushchenko, P.V. Ivanov, K.A. Boldyrev, T.L. Babich, K.E. German, E.V. Zakharova // *Radiochemistry*. — 2019. — Т. 61, № 1. — С. 99–108. (WoS, JIF 0,9; 0,6 п.л./75%)
11. Zinicovscaia I. Metal ions removal from different type of industrial effluents using *Spirulina platensis* biomass / I. Zinicovscaia, **A.V. Safonov**, S. Ostalkevich, S. Gundorina, P. Nekhoroshkov, D. Grozdov // *International journal of phytoremediation*. — 2019. — Т. 21, № 14. — С. 1442–1448. (WoS, JIF 4,0; 0,4 п.л./70%)
 12. Новиков А.П. Биотрансформация нептуния в модельных подземных водах / А.П. Новиков, **А.В. Сафонов**, Т.Л. Бабиц, К.А. Болдырев, Д.В. Крючков, Е.А. Лавринович, Е.В. Кузовкина, А.М. Емельянов, Т.А. Горяченкова // *Геохимия*. — 2020. — Т. 65, № 2. — С. 145–152. (Novikov A.P. Biotransformation of neptunium in model groundwaters Novikov A.P., Lavrinovich E.A., Kuzovkina E.V., Emel'yanov A.M., Goryachenkova T.A., **Safonov A.V.**, Babich T.L., Boldyrev K.A., Kryuchkov D.V. *Geochemistry International*. 2020. Т. 58. № 2. С. 182-188. (WoS, JIF, 0,7; 0,5 п.л./70%)
 13. Ivanov P. Glucose-stimulation of natural microbial activity changes composition, structure and engineering properties of sandy and loamy soils / P. Ivanov, N. Manucharova, S. Nikolaeva, **A. V. Safonov**, V. Krupskaya, M. Chernov, K. Eusterhues, K.U. Totsche // *Engineering geology*. — 2020. — Т. 265. — С. 105381. (WoS, JIF 7,4; 1,9 п.л./65%)
 14. Boguslavsky A.E. Environmental monitoring of low-level radioactive waste disposal in electrochemical plant facilities in Zelenogorsk, Russia / A.E. Boguslavsky, O.L. Gaskova, O.S. Naymushina, N.M. Popova, **A.V. Safonov** // *Applied Geochemistry*. — 2020. — Т. 119. — С. 104598. (WoS, JIF 3,4; 0,7 п.л./50%)
 15. **Safonov A.V.** Structure and gene cluster of the O-polysaccharide from *Pseudomonas veronii* A-6-5 and its uranium bonding / **A.V. Safonov**, A.V. Perepelov, T.L. Babich, N.M. Popova, D.S. Grouzdev, A.V. Filatov, A.S. Shashkov, L.I. Demina, T.N. Nazina // *International Journal of Biological Macromolecules*. — 2020. — Т. 165. — С. 2197–2204. (WoS, JIF 8,2; 0,5 п.л./75%)
 16. Zinicovscaia I. Metal removal from nickel-containing effluents using mineral–organic hybrid adsorbent / I. Zinicovscaia, N. Yushin, D. Grozdov, K. Vergel, N. Popova, G. Artemiev, **A.V. Safonov** // *Materials*. — 2020. — Т. 13, № 19. — С. 4462. (WoS, JIF 3,7; 1,3 п.л./70%)
 17. Zinicovscaia I. Selective metal removal from chromium-containing synthetic effluents using *Shewanella xiamenensis* biofilm supported on zeolite. / I. Zinicovscaia, **A.V. Safonov**, K. Boldyrev, S. Gundorina, N. Yushin, O. Petuhov, N. Popova // *Environmental Science and Pollution Research*. — 2020. — Vol. 27, № 10. — P. 10495–10505. (WoS, JIF 5,8; 0,7 п.л./70%)
 18. German K.E. Hypolimnion behavior of technetium in freshwater at various stages of eutrophication / K.E. German, **A.V. Safonov**, D.A. Zelenina, A.V. Sitanskaya, K.A. Boldyrev, E.V. Belova // *Journal of Environmental Radioactivity*. — 2021. — Т. 237. — С. 106716. (WoS, JIF 2,6; 0,6 п.л./70%)
 19. Perepelov A.V. Structure elucidation and gene cluster annotation of the O-antigen of *Pseudomonas veronii* SHC-8-1 containing 2-acetamido-2, 4, 6-trideoxy-4-(3, 5-dihydroxyhexanoylamino)-D-glucose / A.V. Perepelov, A.V. Filatov, A.S. Shashkov, D.S. Grouzdev, T.L. Babich, N.M. Popova, **A.V. Safonov** // *Carbohydrate Research*. — 2021. — Т. 504. — С. 108306. (WoS, JIF 3,1; 0,3 п.л./60%)
 20. Атыкян Н.А. Сорбенты на основе бактериальной целлюлозы для выделения Sr, U, Pu и Am из растворов / Н.А. Атыкян, В.В. Ревин, **А.В. Сафонов**, Я.Ю. Карасева, И.М. Прошин, В.В. Шутова // *Радиохимия*. — 2021. — Т. 63, № 5. — С. 476–483. (**Safonov A.V.** Sorbents Based on Bacterial Cellulose for Extraction of Sr, U, Pu, and Am from Solutions / N. Atykyan, V. Revin, **A.V. Safonov**, Y.Y. Karaseva, I. Proshin, V. Shutova // *Radiochemistry*. — 2021. — Т. 63. — С. 613–619. (WoS, JIF 0,9; 0,5 п.л./70%)
 21. **Safonov A.V.** Investigation of materials for reactive permeable barrier in removing cadmium and chromium (VI) from aquifer near a solid domestic waste landfill / **A.V. Safonov**, N. Popova, N. Andrushenko, K. Boldyrev, N. Yushin, I. Zinicovscaia // *Environmental Science and Pollution Research*. — 2021. — Т. 28. — С. 4645–4659. (WoS, JIF 5,8; 0,9 п.л./75%)

22. **Safonov A.V.** Biogeochemical Modelling of Uranium Immobilization and Aquifer Remediation Strategies Near NCCP Sludge Storage Facilities / **A.V. Safonov**, A.E. Boguslavsky, O.L. Gaskova, K.A. Boldyrev, O.S. Shvartseva, A.A. Khvashchevskaya, N.M. Popova // *Applied Sciences*. — 2021. — Т. 11, № 6. — С. 2875. (WoS, JIF 2,8; 1,5 п.л./50%)
23. Zinicovscaia I. Zinc-containing effluent treatment using *Shewanella xiamenensis* biofilm formed on zeolite / I. Zinicovscaia, N. Yushin, D. Grozdov, D. Abdusamadzoda, **A.V. Safonov**, E. Rodlovskaya // *Materials*. — 2021. — Т. 14, № 7. — С. 1760. (Scopus, WoS, IF 3,6; 1,1 п.л./60%)
24. Zinicovscaia I. Bio-zeolite use for metal removal from copper-containing synthetic effluents / I. Zinicovscaia, N. Yushin, D. Grozdov, **A.V. Safonov**, T. Ostovnaya, K. Boldyrev, D. Kryuchkov, N. Popova // *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. — 2021. — Т. 19. — С. 1383–1398. (WoS, JIF 3,0; 0,9 п.л./65%)
25. **Сафоно́в А.В.** Геохимическое моделирование поведения урана в подземных водах вблизи шламохранилищ при биоремедиации / **А.В. Сафоно́в**, А.Е. Богуславский, К.А. Болдырев, О.Л. Гаськова, О.С. Наймушина, Н.М. Попова // *Геохимия*. — 2021. — Т. 66, № 1. — С. 63–72. (**Safonov A.V.** Geochemical modeling of the uranium behavior in groundwater near the sludge storages during bioremediation / **A.V. Safonov**, A. Boguslavsky, K. Boldyrev, O. Gaskova, O. Naimushina, N. Popova // *Geochemistry international*. — 2021. — Т. 59. — С. 56–65. (WoS, JIF 0,7; 0,6 п.л./50%))
26. **Safonov A.V.** Risk of colloidal and pseudo-colloidal transport of actinides in nitrate contaminated groundwater near a radioactive waste repository after bioremediation / **A.V. Safonov**, E. Lavrinovich, A. Emel'yanov, K. Boldyrev, V. Kuryakov, N. Rodygina, E. Zakharova, A. Novikov // *Scientific Reports* 2022 12:1. — 2022. — Т. 12, № 1. — С. 1–13. (WoS, JIF 4,9; 0,8 п.л./75%)
27. Novikov A.P. Cation Protonation Degree Influence on the Formation of Anion...Anion and Other Non-Valent Interactions in Guaninium Perrhenates and Pertechnetate / A.P. Novikov, K.E. German, **A.V. Safonov**, M.S. Grigoriev // *ChemistrySelect*. — 2022. — Т. 7, № 33. — С. e202202814. (WoS, JIF 2,3; 0,5 п.л./65%)
28. **Safonov A.V.** The microbial impact on U, Pu, Np, and Am immobilization on aquifer sandy rocks, collected at the deep LRW injection site / **A.V. Safonov**, N. Popova, K. Boldyrev, E. Lavrinovich, N. Boeva, G. Artemiev, E. Kuzovkina, A. Emelyanov, I. Myasnikov, E. Zakharova, A. Novikov // *Journal of Geochemical Exploration*. — 2022. — Т. 240. — С. 107052. (WoS, JIF 4,1; 1,4 п.л./75%)
29. **Сафоно́в А.В.** Роль фитопланктона в самоочищении водоемов с радионуклидным загрязнением / **А.В. Сафоно́в**, А.В. Огнистая, К.А. Болдырев, Д.А. Зеленина, Л.Г. Бондарева, И.Г. Тананаев // *Радиохимия*. — 2022. — Т. 64, № 2. — С. 120–132. (**Safonov A. V.** The Role of Phytoplankton in Self-Purification of Water Bodies with Radionuclide Pollutants / A. V. Safonov, Ognistaya, A. V., Boldyrev, K. A., Zelenina, D. A., Bondareva, L. G., & Tananaev, I. G. // *Radiochemistry*. — 2022. — Vol. 64, No. 2. — P. 120-132. (WoS, JIF 0,9; 0,8 п.л./75%))
30. Vishnyakova A. Effect of mineral carriers on biofilm formation and nitrogen removal activity by an indigenous anammox community from cold groundwater ecosystem alone and bioaugmented with biomass from a “warm” anammox reactor / A. Vishnyakova, N. Popova, G. Artemiev, E. Botchkova, Y. Litti, **A.V. Safonov** // *Biology*. — 2022. — Т. 11, № 10. — С. 1421. (WoS, JIF 5,16; 1,4 п.л./60%)
31. Abramova E. Characteristics and rates of microbial processes in clays of different mineral and elemental composition in relation to safety prediction for ESB clay materials / E. Abramova, N. Popova, G. Artemiev, V. Zharkova, E. Zakharova, **A.V. Safonov** // *Applied Sciences*. — 2022. — Т. 12, № 4. — С. 1843. (WoS, JIF 2,83; 0,9 п.л./60%)
32. Popova N. Biogeochemical Permeable Barrier Based on Zeolite and Expanded Clay for Immobilization of Metals in Groundwater / N. Popova, G. Artemiev, I. Zinicovscaia, N. Yushin, L. Demina, K. Boldyrev, D. Sobolev, **A.V. Safonov** // *Hydrology*. — 2022. — Т. 10, № 1. — С. 4. (WoS, JIF 3,2; 1,1 п.л./75%)
33. Popova N. Biofilms of anammox bacteria on mineral carriers to establish a subterranean permeable barrier / N. Popova, A. Vishnyakova, G. Artemiev, A. Sitanskaia, Y. Litti, **A.V. Safonov**

// International Journal of Environmental Science and Technology. — 2023. — Т. 20, № 2. — С. 2159–2170. (WoS, JIF 3,1; 0,8 п.л./75%)

34. Zinicovscaia I. Application of *Shewanella xiamenensis* Placed on Zeolite in Treatment of Silver-Containing Effluents / I. Zinicovscaia, N. Yushin, D. Grozdov, **A.V. Safonov** // Minerals. — 2023. — Т. 13, № 2. — С. 179. (WoS, JIF 2,8; 0,9 п.л./60%)
35. Boldyrev K.A. Strontium transport modeling in high-concentrated nitrate solution in DEEP liquid radioactive waste repository / K.A. Boldyrev, I.V. Kapyrin, **A.V. Safonov**, Y.Y. Karaseva, P.D. Blinov, E.A. Tyupina, E.V. Zakharova // Journal of Contaminant Hydrology. — 2023. — Т. 256. — С. 104172. (WoS, JIF 4,1; п.л./60%)
36. Abuladze M. Adaptive Mechanisms of *Shewanella Xiamenensis* DCB 2-1 Metallophilicity / M. Abuladze, N. Asatiani, T. Kartvelishvili, D. Krivonos, N. Popova, **A.V. Safonov**, N. Sapojnikova, N. Yushin, I. Zinicovscaia // Toxics. — 2023. — Т. 11, № 4. — С. 304. (WoS, JIF 4,6; 1,2 п.л./60%)
37. Botchkova E. Characterization of enrichment cultures of anammox, nitrifying and denitrifying bacteria obtained from a cold, heavily nitrogen-polluted aquifer / E. Botchkova, A. Vishnyakova, N. Popova, M. Sukhacheva, T. Kolganova, Y. Litt, **A.V. Safonov** // Biology. — 2023. — Т. 12, № 2. — С. 221. (WoS, JIF 5,16; 1,6 п.л./60%)

Прочие публикации

38. German K.E. Technetium sulfide-formation kinetics, structure and particle speciation / K.E. German, A.A. Shiryayev, A.V. Safonov, Y.A. Obruchnikova, V.A. Plin, V.E. Tregubova // Radiochimica Acta. — 2015. — Т. 103, № 3. — С. 199–203.
39. Микробиологические процессы в глубинном хранилище жидких радиоактивных отходов "Северный" / Т.Н. Назина, А.В. Сафонов, И.М. Косарева, В.С. Ивойлов, А.Б. Полтараус, Б.Г. Ершов // Микробиология. — 2010. — Т. 79, № 4. — С. 551–561.
40. Регулирование микробиологических процессов при длительном хранении радиоактивных отходов / А.В. Сафонов, Б.Г. Ершов, О.А. Горбунова // Атомная энергия. — 2012. — Т. 112, № 4. — С. 210–214.
41. Использование левана *Azotobacter vinelandii* в качестве компонента биосорбентов соединений тяжелых металлов и радионуклидов / В.В. Шутова, В.В. Ревин, Е.А. Калинкина, А.В. Сафонов, А.Г. Савченко, Г.В. Максимов // Прикладная биохимия и микробиология. — 2021. — Т. 57, № 1. — С. 77–86.
42. Влияние денитрифицирующих микроорганизмов на безопасность длительного хранения радиоактивных отходов / А.В. Сафонов, И.М. Косарева, Б.Г. Ершов, О.А. Горбунова, С.Е. Винокуров // Вопросы радиационной безопасности. — 2011. — № 3. — С. 3–12.
43. Влияние микробиологических процессов на безопасность обращения с РАО / Б.Г. Ершов, А.В. Сафонов, Т.Н. Назина, О.А. Горбунова // Безопасность ядерных технологий и окружающей среды. — 2012. — № 1. — С. 100–104.
44. Биологические противомиграционные барьеры в подземных водоносных горизонтах при консервации хранилищ жидких радиоактивных отходов / А.В. Сафонов, В.А. Ильин, В.Е. Трегубова, Е.В. Захарова, Б.Г. Ершов, Т.Л. Бабич, Т.Н. Назина // Вопросы радиационной безопасности. — 2015. — № 3. — С. 99.
45. Микробиологические аспекты хранения радиоактивных отходов / А.В. Сафонов, О.А. Горбунова, К.Э. Герман, Е.В. Захарова, В.Е. Трегубова, Б.Г. Ершов, Т.Н. Назина // Радиационная биология. Радиоэкология. — 2015. — Т. 55, № 3. — С. 293–301.
46. Природные материалы для сорбционной очистки хром- и кадмийсодержащих инфильтратов полигонов ТБО / Сафонов А. В., Андриющенко Н. Д., Попова Н. М., Болдырев К. А. // Водоснабжение и санитарная техника. — 2019. — № 12. — С. 13–19.
47. Кинетика разложения нитратов и роста микроорганизмов в водных средах, имитирующих состав ЖРО в подземных хранилищах / А.В. Сафонов, А.В. Гордеев, В.Е. Трегубова, Е.В. Абхалимов, Б.Г. Ершов // Вопросы радиационной безопасности. — 2013. — № 3. — С. 25–30.
48. Исследование биогенных процессов в ПИЛ ПГЗРО в Нижнеканском массиве / А.В. Сафонов, К.А. Болдырев // Радиоактивные отходы. — 2019. — № 2. — С. 92–100.

49. Гидрогеохимическая оценка сорбционных свойств тяжелых металлов на участках воздействия полигонов ТКО на подземные воды / В. Кузьмин, К. Болдырев // Водоснабжение и санитарная техника. — 2021 — № 11. — С. 33–43.
50. БИОСЕНСОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИЭТИЛЕНТРИАМИНПЕНТАУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ КОМПЛЕКСОВ С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ Кувичкина Т.Н., Решетилов А.Н., Сафонов А.В., Капаруллина Е.Н., Доронина Н.В., Троценко Ю.А. Патент на полезную модель RU 142414 U1, 27.06.2014. Заявка № 2014108274/15 от 05.03.2014
51. СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ МАСЛОСОДЕРЖАЩИХ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ Сафонов А.В., Трегубова В.Е., Герман К.Э., Кулюхин С.А., Ершов Б.Г., Горбунова О.А. Патент на изобретение RU 2528433 C1, 20.09.2014. Заявка № 2013112671/07 от 22.03.2013
52. СПОСОБ СОЗДАНИЯ БАРЬЕРА IN SITU ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ МИГРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ ИЗ ЗОН ЗАХОРОНЕНИЯ И ОБЛАСТЕЙ РАДИОАКТИВНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ Ершов Б.Г., Захарова Е.В., Герман К.Э., Сафонов А.В., Горбунова О.А., Трегубова В.Е., Васильев В.А., Ильин В.А. Патент на изобретение RU 2547812 C1, 10.04.2015. Заявка № 2013148392/07 от 30.10.2013.
53. СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ НИТРАТСОДЕРЖАЩИХ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ Сафонов А.В., Трегубова В.Е., Герман К.Э., Назина Т.Н., Соколова Д.Ш., Ершов Б.Г., Горбунова О.А. Патент на изобретение RU 2552845 C2, 10.06.2015. Заявка № 2013125015/07 от 30.05.2013.

Список цитируемой литературы

1. Линге И. И. Особые радиоактивные отходы / И. Линге — 2015. — С. 240
2. Глинский М. Л. Объектный мониторинг состояния недр на предприятиях атомной отрасли / М. Глинский, В. Ветров, А. Абрамов, Л. Чертков — 2015. — С. 264.
3. Kalmykov, S. N. Effect of redox conditions on actinide speciation and partitioning with colloidal matter / S.N. Kalmykov, E.V. Zakharova, A.P. Novikov, B.F. Myasoedov, S. Utsunomiya // Actinide Nanoparticle Research. — 2011. — С. 361–375.
4. Novikov A. P. Colloid transport of plutonium in the far-field of the Mayak Production Association, Russia / A.P. Novikov, S.N. Kalmykov, S. Utsunomiya, R.C. Ewing, F. Horreard, A. Merkulov, S.B. Clark, V.V. Tkachev, B.F. Myasoedov // Science. — 2006. — Т. 314, № 5799. — С. 638–641.
5. Denecke M.A. Sources and behaviour of actinide elements in the environment /, N. Bryan, S. Kalmykov, K. Morris, F. Quinto // Experimental and theoretical approaches to actinide chemistry. — 2018. — С. 378–444.
6. Pedersen K. Microorganisms and their influence on radionuclide migration in igneous rock environments // Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences. — 2005. — Т. 6, № 1. — С. 11–15.
7. Линге И.И. Лучшие зарубежные практики вывода из эксплуатации ядерных установок и реабилитации загрязненных территорий / И.И. Линге, А.А. Абрамов // ИИ Линге и АА Абрамова–М.: ИБРАЭ РАН. — 2017. — Т. 1. — С. 336.
8. Абрамов А.А. Проблемы ядерного наследия и пути их решения / А.А. Абрамов, А.Н. Дорофеев, Е.А. Комаров, И.И. Линге, И.Л. Абалкина, М.В. Ведерникова, Д.В. Бирюков, А.С. Иорданов, Д.В. Ковальчук, Д.В. Крючков. — 2015.
9. Уткин С. С. Обоснование решений по долговременной безопасности крупных хранилищ жидких радиоактивных отходов.: дис. Докт. техн. наук: 05.14.03 — Ядерные энергетические установки, включая проектирование, эксплуатацию и вывод из эксплуатации. - М., 2016. - 424 с.
10. Wolbarst A.B. Sites in the United States contaminated with radioactivity / A.B. Wolbarst, P.F. Blom, D. Chan, R.N. Cherry Jr, M. Doehnert, D. Fauver, H.B. Hull, J.A. MacKinney, J. Mauro, A.C.B. Richardson // Health physics. — 1999. — Т. 77, № 3. — С. 247–260.
11. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии (НП-058-14).

12. Абрамов А.А. Современное состояние и перспективы развития системы обращения с РАО в России / А.А. Абрамов, А.Н. Дорофеев // Радиоактивные отходы. — 2017. — № 1. — С. 12–23.
13. Plessl K. Application and development of zero-valent iron (ZVI) for groundwater and wastewater treatment / K. Plessl, · A Russ, · D Vollprecht // International Journal of Environmental Science and Technology. — 2022.
14. Puls R. W. Long-term performance of permeable reactive barriers: lessons learned on design, contaminant treatment, longevity, performance monitoring and cost-an overview / R.W. Puls // Soil and Water Pollution Monitoring, Protection and Remediation. — Dordrecht: Springer Netherlands. — 2006. — С. 221–229.
15. Anderson R. T. DOE genomics: Applications to in situ subsurface bioremediation / R.T. Anderson // Remediation. — 2006. — Т. 17, № 1. — С. 23–38 Lovley D. Dissimilatory Fe(III)- and Mn(IV)-Reducing Prokaryotes // The Prokaryotes. New York, NY: Springer New York, 2006. С. 635–658.
16. Lovley D. R. Dissimilatory metal reduction / D.R. Lovley // Annual Review of Microbiology. — 1993. — Т. 47, № 1. — С. 263–290.
17. Suzuki Y. Geomicrobiology of uranium / Y. Suzuki, J.F. Banfield // Uranium: mineralogy, geochemistry and the environment. — 1999. — Т. 38. — С. 393–432.
18. Lloyd, J.R. Microbial reduction of metals and radionuclides / J.R. Lloyd // FEMS microbiology reviews. — 2003. — Т. 27, № 2–3. — С. 411–425.
19. Newsome L. The biogeochemistry and bioremediation of uranium and other priority radionuclides / L. Newsome, K. Morris, J.R. Lloyd // Chemical Geology. — 2014. — Т. 363. — С. 164–184.
20. Anderson R. T. Stimulating the In Situ Activity of *Geobacter Species* To Remove Uranium from the Groundwater of a Uranium-Contaminated Aquifer / R.T. Anderson, H.A. Vrionis, I. Ortiz-Bernad, C.T. Resch, P.E. Long, R. Dayvault, K. Karp, S. Marutzky, D.R. Metzler, A. Peacock, D.C. White, M. Lowe, D.R. Lovley // Applied and Environmental Microbiology. — 2003. — Т. 69, № 10. — С. 5884–5891
21. Senko J. M. In - Situ Evidence for Uranium Immobilization and Remobilization / J.M. Senko, J.D. Istok, J.M. Suflika, L.R. Krumholz // Environmental Science & Technology. — 2002. — Т. 36, № 7. — С. 1491–1496.
22. Wu W.-M. In Situ Bioreduction of Uranium (VI) to Submicromolar Levels and Reoxidation by Dissolved Oxygen / W.-M. Wu, J. Carley, J. Luo, M.A. Ginder-Vogel, E. Cardenas, M.B. Leigh, C. Hwang, S.D. Kelly, C. Ruan, L. Wu, J. Van Nostrand, T. Gentry, K. Lowe, Tonia Mehlhorn, S. Carroll, W. Luo, M.W. Fields, B. Gu, D. Watson, K.M. Kemner, T. Marsh, J. Tiedje, J. Zhou, S. Fendorf, P.K. Kitanidis, P.M. Jardine, C.S. Criddle // Environmental Science & Technology. — 2007. — Т. 41, № 16. — С. 5716–5723.
23. Xu, M. Responses of microbial community functional structures to pilot-scale uranium in situ bioremediation / M. Xu, W.-M. Wu, L. Wu, Z. He, J.D. Van Nostrand, Y. Deng, J. Luo, J. Carley, M. Ginder-Vogel, T.J. Gentry // The ISME journal. — 2010. — Т. 4, № 8. — С. 1060–1070.
24. Wang, Q. Thermally enhanced bioremediation: A review of the fundamentals and applications in soil and groundwater remediation / Q. Wang, S. Guo, M. Ali, X. Song, Z. Tang, Z. Zhang, M. Zhang, Y. Luo // Journal of Hazardous Materials. — 2022. — Т. 433. — С. 128749.
25. Wufuer, R. Bioremediation of uranium-and nitrate-contaminated groundwater after the *in situ* leach mining of uranium / R. Wufuer, J. Duo, W. Li, J. Fan, X. Pan // Water (Switzerland). — 2021. — Т. 13, № 22. — С. 3188.

26. You, W. Uranium bioremediation with U (VI)-reducing bacteria / W. You, W. Peng, Z. Tian, M. Zheng // *Science of the Total Environment*. — 2021. — Т. 798. — С. 149107.
27. Liu C. Reduction kinetics of Fe(III), Co(III), U(VI), Cr(VI), and Tc(VII) in cultures of dissimilatory metal-reducing bacteria / C. Liu, Y.A. Gorby, J.M. Zachara, J.K. Fredrickson, C.F. Brown // *Biotechnology and Bioengineering*. — 2002. — Т. 80, № 6. — С. 637–649.
28. Вернадский В. И. Очерки геохимии / В.И. Вернадский, 1983
29. Перельман А.И. Геохимические барьеры / А. Перельман // *Природа*. — 1975. — № 10. — С. 55–62.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность научному консультанту д.б.н. Назиной Т.Н. и ее сотрудникам (к.б.н. Бабич Т.Л., к.б.н. Соколовой Д.Ш), оппонентам: д.х.н. Полякову Е. В., д.г-м.н. Бычкову А.Ю., д.б.н. Заварзиной Д.Г., зав. лаборатории химии технеция ИФХЭ РАН д.х.н. Герману К.Э., всем сотрудникам группы радиоэкологии и биогеотехнологии ИФХЭ РАН (Поповой Н.М., Артемьеву Г.Д., Зелениной Д.А., Абрамовой Е.С.), к.х.н. Волкову М.А., чл.-корр. РАН Ершову Б.Г и его сотрудникам, к.х.н. Захаровой Е.В. и ее сотрудникам (Андрющенко Н.Д., Жарковой В.О., Прошину И.М., Волковой А.Г., Коневник Ю.В., Волкову И.Н., к.г-м.н. Мартынову К.В., к.х.н. Ермолаеву В.М.), д.х.н. М.С. Григорьеву и его сотрудникам (Новикову А.П., Ситанской А.В.), д.х.н. Кулюхину С.А., д.х.н. Косаревой И.М. д.х.н. Новикову А.П. и его сотрудникам, к.г-м.н. Крупской В.В. и ее сотрудникам, д.х.н. Егоровой Т.А., д.б.н. Жигареву И.А, к.б.н. Вергуну А. А., к.б.н. Васильеву В.А, к.б.н. Полтараусу А.Б., к.б.н. Меркелю А. Ю., д.б.н. Черныху Н.А, к.г-м.н. Лоренцу К.А., к.т.н. Болдыреву К.А., д.х.н. Градовой Н.Б, д.х.н. Гаськовой О.Л., к.т.н. Зубкову А.А., д.г-м.н. Богуславскому А.Е. и его сотрудникам, к.х.н. Аверину А. А., д.х.н. Ширяеву А.А., к.х.н. Деминой Л.И., д.х.н. Зиньковской И.И. и ее сотрудникам, к.г-м.н. Крупской В.В. и ее сотрудникам, д.х.н. Горбуновой О.А., к.б.н. Литти Ю.В. и его сотрудникам, Якушеву А.И., д.г-м.н. Боевой Н.М., к.ф-м.н. Чистяковой Н.И., к.б.н. Перепелову А.В. и его сотрудникам, секретарю дис.совета к.х.н. Северину А.В., акад. Калмыкову С.Н. за возможность защитится на совете, членам Московского трубочного клуба «Science Pipe», семье, а также всем, кто помогал и поддерживал.