

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ ТРИТИЯ ГУМУСОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Чеботина М.Я., Гусева В.П. – Институт экологии растений и животных УрО РАН, Екатеринбург

Поляков Е.В. – Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

Аннотация. В задачу исследований входило изучение сорбции трития гуминовой кислотой из водного раствора при разной ее концентрации и продолжительности эксперимента, а также поглощение этого радионуклида двумя типами органического грунта в зависимости от температуры водной среды. Установлено, что коэффициент распределения трития между гуминовой кислотой и водой снижается с увеличением концентрации гуминовой кислоты в растворе и продолжительности эксперимента. В условиях опыта при концентрации кислоты 0,18 мг/мл и длительности эксперимента 100 суток в состав гуминовой кислоты вошло ~20% трития от его исходного содержания в воде. Показано, что гуминовая кислота накапливает тритий из воды с коэффициентом распределения < 1 , что свидетельствует о наличии изотопного эффекта при связывании кислотой трития и протия. На примере двух органических грунтов водоема-охладителя Белоярской АЭС обсуждаются данные о вертикальной миграции трития в зависимости от температуры водной среды и времени взаимодействия. Показано, что примерно 10% радионуклида входит в состав гумусовых веществ грунта, остальная часть перемещается в грунте в составе капиллярной и адсорбированной форм влаги.

Тритий, гуминовая кислота, концентрация, изотопный эффект, сорбция, водный грунт, коэффициенты распределения, миграция, температура, диффузия, формы влаги.

EXPERIMENTAL STUDY OF ABSORPTION OF TRITIUM BY HUMUS ACIDS

Chebotina M.Ya., Guseva V.P. – Institute of Plant and Animal Ecology, UB of RAS, Yekaterinburg
Polyakov E.V. – Institute of Solid State Chemistry, UB of RAS, Yekaterinburg

Abstract. The research task was to study the sorption of tritium by humic acid from an aqueous solution at different concentration and duration of the experiment, as well as the absorption of this radionuclide by two types of organic soil, depending on the temperature of the aquatic environment. It is established that the distribution coefficient of tritium between humic acid and water decreases with an increase in the concentration of humic acid in the solution and the duration of the experiment. Under the experimental conditions, with an acid concentration of 0.18 mg / ml and an experiment duration of 100 days, ~20% of tritium entered into the humic acid composition from its initial content in water. It is shown that humic acid accumulates tritium from water with a distribution coefficient < 1 , which indicates the presence of an isotopic effect when tritium and protium are coupled with acid. On the example of two organic soils of the reservoir-cooler of the Beloyarsk NPP, data on the vertical migration of tritium are discussed, depending on the temperature of the water environment and the interaction time. It is shown that about 10% of the radionuclide is a part of the humus substances of the soil, the rest is moved in the soil as a part of the capillary and adsorbed forms of moisture.

Tritium, humic acid, concentration, isotopic effect, sorption, aqueous soil, distribution coefficients, migration, temperature, diffusion, moisture forms.

Введение

Тритий – радиоактивный изотоп водорода – относится к числу глобальных радиоактивных загрязнителей водных экосистем планеты. Являясь мягким β -излучателем с $T_{1/2} = 12,4$ лет, он входит в состав водных сред и органических тканей

животных и человека и считается важнейшим дозообразующим радионуклидом. Поэтому исследование закономерностей поведения трития в различных условиях загрязнения природных экосистем и сред обитания человека является важной научной задачей.

В настоящее время практически не изучена роль природных гумусовых кислот в процессах поглощения и миграции трития. Несмотря на их широкое распространение в природных водах и других компонентах биосферы, информация о роли гумусовых кислот в качестве сорбентов и переносчиков трития недостаточна, что отчасти можно отнести за счет методических трудностей.

Гумусовые кислоты – коллоидные органические соединения переменного состава, включающие в себя гуминовые и фульвокислоты. Они хорошо накапливают значительную часть химических элементов, концентрируя их в твердой фазе органо-генных пород – почв, сапропелей, торфов, горючих сланцев, углей и пр. (Потапова и др., 2008; Водяницкий, 2008; Перминова, 2008). В то же время, растворимая их компонента при определенных условиях среды способствует мобилизации микроколичеств редких и рассеянных элементов, переводя их в миграционное состояние (Моисеенко и др., 2012; Чеботина и др., 2015).

На фиксацию трития в органическом веществе почвы и биоты указано в ряде работ (Elwood, 1971; Bogen, Welford, 1976; Garland, Ameen, 1979). При включении в органическое вещество тканей отмечен изотопный эффект, т. е. пониженное накопление трития по сравнению с протием. Этот эффект установлен для различных видов гидробионтов, выращенных как в лабораторных, так и в природных условиях при разных условиях культивирования (Elwood, 1971; Garland, Ameen, 1979; Рачинский, Ленский, 1965а; 1965б; Ленский, 1971; Adams et al., 1979; Baglan et al., 2013; McFarlane et al., 1979; Jaeschke, Bradshaw, 2013; Frederique Eyrolle-Boyer et al., 2014; Jean-Baptiste et al., 2011). Наблюдаемый эффект обусловлен различиями в физических и химических свойствах изотопов водорода (Jones, 1968).

Цели настоящей работы: 1 – изучить сорбцию трития природной гуминовой кислотой из водного раствора при разной ее концентрации и продолжительности экспе-

римента; 2 – выявить вхождение трития в органическое вещество водного грунта в процессе вертикальной миграции радионуклида при разных температурных условиях водной среды.

Материал и методика

Материалом исследования служили дистиллированная вода, природная гуминовая кислота, два типа водного грунта (илистый сапропель и затопленная почва Белоярского водохранилища) и радионуклид трития. Последний использовался в виде тритиевой воды (НТО), которая в исходном растворе содержала 0,1 МБк/л трития. Было проведено несколько лабораторных опытов. В одном из них изучали сорбцию трития природной гуминовой кислотой в диапазоне концентраций от 0,02 до 0,18 мг/мл при времени взаимодействия 100 и 270 суток. Гуминовая кислота получена из подземной скважины № 36–РЭ г. Салехарда Тюменской области. Вода, содержащая гуминовую кислоту, гидрокарбонатно-хлоридно-натриевая слабоминерализованная. Концентрация гуминовой кислоты в воде составляла 850–990 мг/л, содержание нейтральных битумов < 1,9 мг/л, кислых битумов < 0,4 мг/л. При изучении сорбции трития гуминовой кислотой в стеклянные колбы с притертыми пробками наливали по 250 мл тритиевой воды, из них отбирали пробы для определения концентрации радионуклида. В зависимости от варианта опыта в сосуды добавляли по 5, 15 и 45 мл гуминовой кислоты, что создавало ее концентрацию в растворе соответственно 0,02; 0,06 и 0,18 мг/мл. Контрольный вариант оставляли без гуминовой кислоты. В процессе проведения опыта из каждого экспериментального сосуда отбирали аликвоту раствора (10 мл) и осаждали гуминовую кислоту добавлением 200 мкг HCl с концентрацией 16 моль/л. Осадок гуминовой кислоты отделяли от раствора путем фильтрования через фильтр «синяя лента». В контрольном растворе также добавляли аналогичный объем HCl с целью учета гашения трития от внесения кислоты.

Во второй серии опытов изучали вер-

тикальную миграцию трития в грунтах Белоярского водохранилища. Для этой цели использовали стеклянные цилиндры высотой 23 см и диаметром 3,5 см. Исследовали сорбцию трития грунтом (переход радионуклида в грунт из водного раствора) и десорбцию из грунта (переход радионуклида из грунта в водную среду). В первом случае увлажненный грунт помещали на дно экспериментального сосуда, уплотняя его таким образом, чтобы исключить образование в нем воздушных прослоек, после чего сверху осторожно заливали раствор, содержащий тритий. Во втором случае на дно сосуда через воронку с удлиненным кончиком заливали раствор, содержащий тритий таким образом, чтобы стенки верхней части сосуда не загрязнялись радионуклидом. После этого через воронку на дно засыпали сухой грунт до уровня меченого тритием раствора, затем сверху заливали чистую дистиллированную воду. Высота слоя грунта и воды была одинакова и составляла 10 см. Сосуды плотно закрывали пробками. В опытах с различной температурой воды экспериментальные сосуды разделяли на три партии, каждую из которых размещали в холодильнике ($t = 4\text{ }^{\circ}\text{C}$), на лабораторном столе ($t = 17\text{ }^{\circ}\text{C}$) и в термостате ($t = 42\text{ }^{\circ}\text{C}$). Продолжительность опытов варьировала от 0,5 до 3-х лет. Из сосудов периодически отбирали пробы свободной воды, находящейся над грунтом.

Для исследования распределения трития в различных категориях влаги и органическом веществе грунта сосуды, заполненные грунтом и водой, меченой тритием, готовили как указано выше и выдерживали

при температуре $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 256 суток. Через определенные промежутки времени часть опытов разбирали: воду сливали, грунт полностью извлекали из сосудов и выделяли из него капиллярную и адсорбционную формы влаги. Для выделения капиллярной влаги навески грунта центрифугировали в пробирках с сетчатым дном на центрифуге ЦЛС-3 при скорости 5000 об/мин. Адсорбционную влагу отделяли путем отгонки в специальной печи при температуре $105\text{ }^{\circ}\text{C}$. Органически связанный тритий определяли путем сжигания грунта при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в той же печи с последующим улавливанием радионуклида после прохождения через систему охлаждения.

Для радиометрии пробы трития (1 мл) помещали в специальные пузырьки из бескалиевого стекла, куда добавляли по 10 мл сцинтилляционной жидкости ЖС-8. Тщательно закрытые пузырьки помещали в гнезда счетчика на 1 сутки для стабилизации. Пробы в 2-х повторностях просчитывали по 2–3 раза на американской установке «Дельта-300» и определяли концентрацию трития в относительных единицах (имп/мин/мл).

Результаты и обсуждение

В опыте с гуминовой кислотой поглощение трития рассчитывали по разнице активности радионуклида в исходном растворе и после его взаимодействия с кислотой. При расчете вносили поправку на изменение концентрации трития в экспериментальных растворах за счет их разбавления водой, содержащейся в гуминовой кислоте. На рис. 1 представлены полученные в эксперименте коэффициенты распределе-

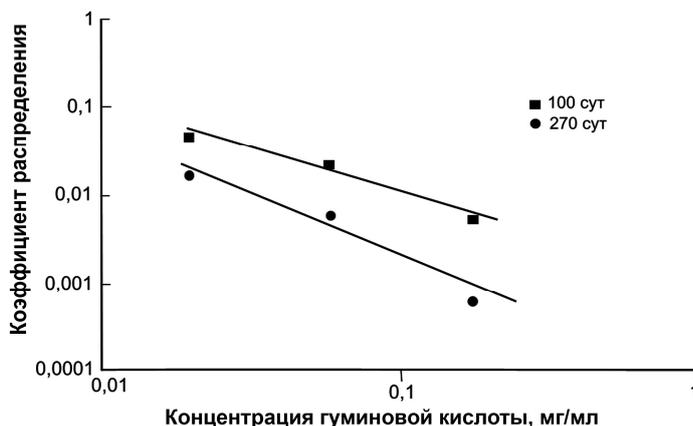


Рис. 1. Коэффициенты распределения трития в системе вода–гуминовая кислота в зависимости от времени экспозиции

ния (КР), рассчитанные как отношение содержания радионуклида в гуминовой кислоте (имп/мин/мг) к его содержанию в воде (имп/мин/мл). Из рисунка видно, что гуминовая кислота накапливает тритий из воды с $KP < 1$. Последнее свидетельствует о том, что при взаимодействии меченой тритием воды с гуминовой кислотой вследствие процессов изотопного обмена водорода происходит изотопное разбавление индикатора – трития. Наличие изотопного эффекта отмечено при исследовании сорбции трития почвами в работах (Рачинский, Ленский, 1965а; 1965б; Ленский, 1966). По мнению авторов, степень разбавления зависит от содержания в сорбенте изотопно-обменного водорода. В тяжело суглинистых дерново-подзолистых почвах содержание изотопно-обменного водорода составляет 0,2–0,6% от абсолютно-сухого веса почвы (Ленский, 1971).

Данные рисунка свидетельствуют об увеличении изотопного эффекта с увеличением концентрации гуминовой кислоты в водной среде от 0,02 до 0,18 мг/мл и времени экспозиции. По данным работы (Elwood, 1971) изотопный эффект снижается во времени по мере того, как система приближается к состоянию равновесия.

Результаты проведенного эксперимента показали, что при концентрации гуминовой кислоты в растворе 0,18 мг/мл и длительности эксперимента 100 суток в состав гуминовой кислоты вошло ~20%

третия, остальные ~80% радионуклида осталось в водной среде. При экспозиции 270 суток относительное содержание трития в гуминовой кислоте снизилось до 3%, при этом ~97% радионуклида оказалось в воде.

Представляло интерес оценить возможность и масштабы вхождения трития в органическое вещество грунта в условиях загрязнения радионуклидом водной среды. Лабораторный опыт моделировал условия водоема-охладителя, куда систематически поступают слаборадиоактивные стоки Белоярской АЭС, содержащие тритий (Чеботина, 2010). Для этой цели был использован илистый сапропель с содержанием органического вещества 90% от сухого веса грунта.

В опыте по сорбции трития илистым сапропелем установлено, что из свободной воды над грунтом тритий входит в различные категории влаги, в том числе в органическое вещество грунта (рис. 2). Основная часть радионуклида в илистом сапропеле находится в капиллярной и адсорбированной формах влаги, которые по концентрации трития практически не различаются. До 10% радионуклида за время эксперимента вошло в состав гумусовых веществ. Равновесное распределение радионуклида в системе вода–грунт в условиях эксперимента устанавливается примерно в течение 8,5 месяцев. Наблюдение, проведенное через три года, показало, что за это время

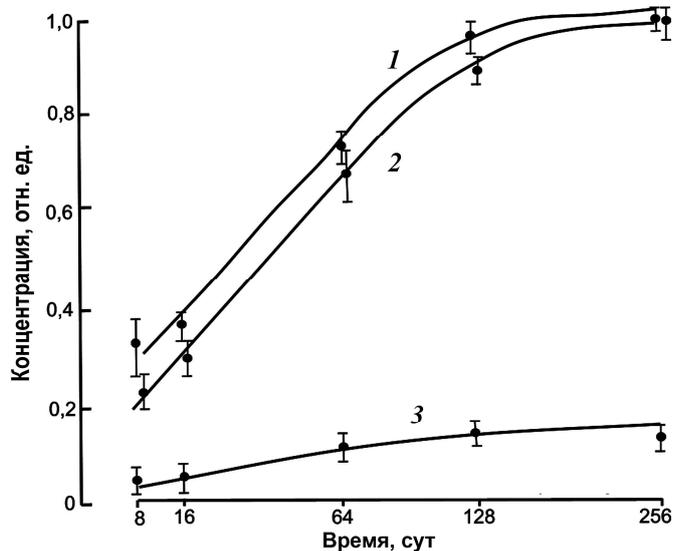


Рис. 2. Изменение относительной концентрации трития в различных категориях влаги и органическом веществе илистого сапропеля при разном времени экспозиции:
 1 – капиллярная влага;
 2 – адсорбционная влага;
 3 – гумусовые вещества

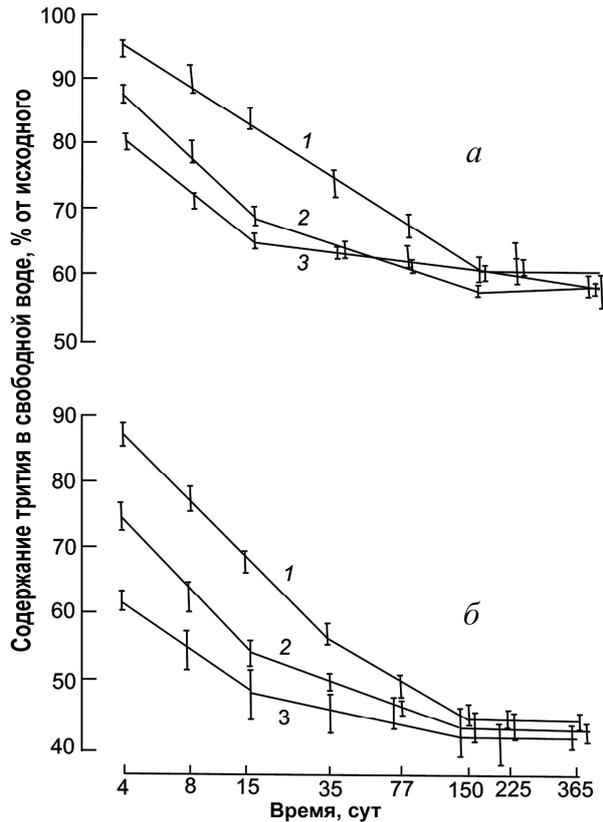


Рис. 3. Переход трития из воды в грунт в зависимости от температуры водной среды t , °С:
 1 – 4; 2 – 17; 3 – 42;
 а – затопленная почва;
 б – илистый сапропель

распределение трития между свободной водой, категориями влаги в грунте и гумусовыми веществами практически не изменилось.

В связи с вариабельностью температуры в естественном водоеме было исследовано влияние этого фактора на вертикальную миграцию трития в 2-х типах водного грунта – илистого сапропеля и затопленной почвы. На рис. 3 и 4 в относительных единицах представлены данные, характеризующие переход радионуклида из воды в грунт и из грунта в водную среду в диапазоне температур от 4 до 42 °С. Видно, что процесс выравнивания концентраций трития в системе вода–грунт состоит из 2-х стадий. На первой стадии продолжительностью до 80–100 суток в опыте по сорбции трития водными грунтами вертикальная миграция трития возрастает с увеличением температуры, что проявляется в снижении концентрации радионуклида в свободной воде над грунтом. На второй стадии (100–365 суток) процесс сорбции практически не зависит от температуры. При этом кривые практически выходят на плато, что свидетельствует об установлении равнове-

сия по тритию между водой и грунтом.

Из рисунков видно, что в равновесных условиях в опытах по сорбции трития грунтами из воды в илистый грунт переходит ~58% радионуклида, а в затопленную почву ~40% от его общего содержания (см. рис. 3). При десорбции в конце опыта ~60–70% трития остается в грунте и 30–40% переходит в свободную воду над грунтом (см. рис. 4).

Можно предположить, что миграция трития в вертикальном профиле грунта происходит за счет быстрой диффузии радионуклида в капиллярной и адсорбированной влаге, которая зависит от температуры, и медленного процесса взаимодействия радионуклида с ионообменным водородом органического вещества грунта, не зависящего или слабо зависящего от температурных условий. Весь процесс можно представить в виде решений двух уравнений: уравнение второго закона Фика (диффузия трития в воде)

$$\frac{\partial U_d}{\partial t} = D \frac{\partial^2 U_d}{\partial x^2}$$

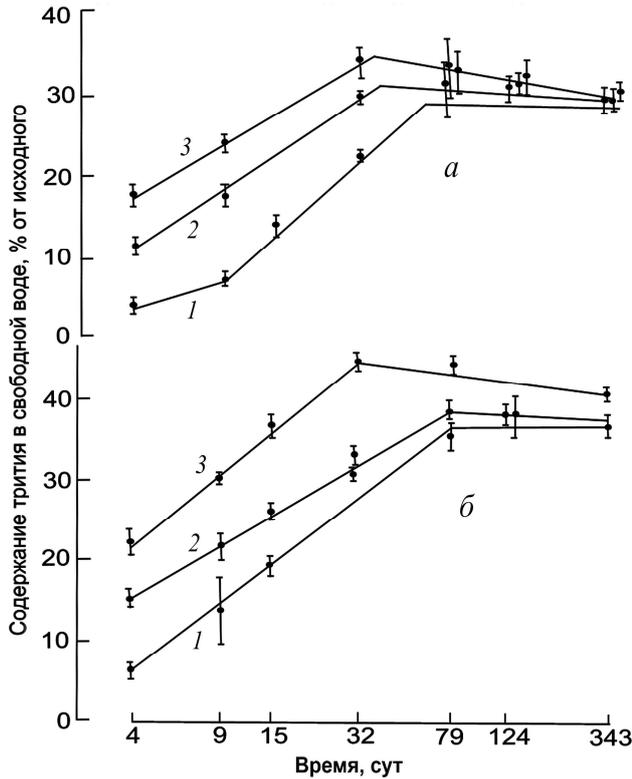


Рис. 4. Переход трития из грунта в водную среду в зависимости от температуры t , °С:
 1 – 4; 2 – 17; 3 – 42;
 а – затопленная почва;
 б – илистый сапрпель

и кинетического уравнения реакции первого порядка (поглощения трития грунтом)

$$\frac{\partial U_n}{\partial t} = -\frac{U_n}{\tau},$$

где U_d – концентрация трития в водном столбе при отсутствии поглощения радионуклида грунтом; U_n – относительная концентрация трития в водном столбе при отсутствии диффузии радионуклида в грунт; t – время с начала эксперимента; x – высота столба воды и грунта; τ – постоянная,

связанная с периодом полувыведения трития (T) соотношением $T = \tau \ln 2$; D – коэффициент диффузии трития в воде. Относительная концентрация трития в воде в каждый момент времени (U) будет выражаться соотношением $U = U_d - U_n$.

Расчет показал, что коэффициенты диффузии трития возрастают с повышением температуры водной среды (табл. 1) и не зависят от направления диффузии. Для илистого сапрпеля они выше, чем для затопленной почвы. Илистый грунт характеризуется более высоким содержанием илистых частиц и большей обводненностью, поэтому сопротивление диффузии в нем меньше, чем в затопленной почве.

Заключение

В условиях лабораторного эксперимента впервые установлена способность природной гуминовой кислоты связывать радионуклид трития, находящийся в водном растворе в виде тритиевой воды. Показано, что при длительности экспозиции 100 и 270 суток из воды в гуминовую кислоту переходит соответственно ~20 и 3% радионуклида от его содержания в водной среде. По нашим предположениям, снижение содержания трития в гуминовой кислоте к окончанию эксперимента (270 суток) связано с ее нестабильностью во времени, в результате чего при воздействии соляной кислоты в момент осаждения гуминовой кислоты образуются низкомолекулярные фрагменты, уносящие тритий в анализируемый раствор. Однако это предположение требует дальнейшего исследования.

Полученные в эксперименте коэффициенты распределения трития между гуминовой кислотой и водой оказались значи-

Таблица 1. Зависимость коэффициентов диффузии трития от температуры

Тип грунта	Температура, °С	$D, n \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$
Затопленная почва	4	0,45
	17	0,78
	42	1,96
Илистый сапрпель	4	1,2
	17	2,2
	42	5,7

тельно меньше единицы, что свидетельствует о наличии изотопного эффекта при связывании кислотой трития и протия, что подтверждается результатами исследований ряда авторов на других биологических объектах.

В опытах по исследованию вертикальной миграции трития в водных грунтах с различным содержанием гумусовых веществ показано, что основная часть трития передвигается в грунте в составе капиллярной и адсорбционной форм влаги, при этом скорость диффузии увеличивается с возрастанием температуры водной среды. Примерно 10% трития входит в состав гумусовых веществ грунта. В условиях эксперимента равновесное распределение трития в системе свободная вода–гумусовые вещества грунта устанавливается примерно в течение 1,5–4 месяца от начала эксперимента. Зависимость скорости вхождения радионуклида в состав гумусовых веществ грунта от температуры водной среды в данной работе не установлена и требует дальнейшего исследования.

Работа поддержана фондом РФФИ 18-03-00051 «Закономерности ионно-изотопной обменной сорбции».

Литература

Водяницкий Ю.Н. Тяжелые и сверхтяжелые металлы в загрязненных почвах. М.: ГНУ Почвенный институт им. Докучаева, 2008. 95 с.

Ленский Л.А. Доказательство обменной подвижности связанной воды в почвах с помощью изотопа трития // Докл. ТСХА. 1966. Вып. 119. С. 49–52.

Ленский Л.А. Опыт применения трития в почвенно-гидрологических исследованиях // Применение изотопов и ядерных излучений в сельском хозяйстве. М.: Атомиздат, 1971. С. 167–170.

Моисеенко Т.И., Дину М.И., Гашкина Н.А., Кремлева Т.А. Формы нахождения металлов в природных водах и их комплексобразование с гуминовым веществом // ДАН. 2012. Т. 442. № 5. С. 691–685.

Перминова И.В. Гуминовые вещества – вызов химикам XXI века // Химия и жизнь. 2008. № 1. С. 50–56.

Потапова И.А., Вишняков В.В., Пурьгин П.П., Симакова С.А., Воробьев Д.В., Ушакова В.Н. Выделение гуминовых кислот из бурых углей и их применение для рекультивации нефтезагрязненных земель // Известия Самарского науч. центра РАН. Специальный выпуск. XIII конгресс «Экология и здоровье человека». 2008. Т. 1. С. 215–218.

Рачинский В.В., Ленский Л.А. Исследование взаимодействия меченой тритием воды с почвами. Сообщение 1 // Изв. ТСХА. 1965а. Вып. 1. С. 133–144.

Рачинский В.В., Ленский Л.А. Исследование взаимодействия меченой тритием воды с почвами. Сообщение 2 // Изв. ТСХА. 1965б. Вып. 3. С. 218–236.

Чеботина М.Я. Тритий в воде Белоярского водохранилища в период работы трех энергоблоков АЭС // Водное хозяйство России. 2010. № 4. С. 58–73.

Чеботина М.Я., Поляков Е.В., Гусева В.П., Волков И.В., Хлебников Н.А. Влияние растворимой гуминовой кислоты на коэффициенты распределения химических элементов в системе вода–планктон // Водное хозяйство России. 2015. № 5. С. 94–102.

Adams L.W., Peterle T.J., White G.C. Tritium behavior in aquatic plants and animals in a freshwater ecosystems // Behavior of tritium in the environment. Vienna: IAEA, 1979. P. 231–243.

Baglan N., Kim S.B., Cossonnet C., Croudance I.W., Fournier M., Galeriu D., Warwick P.E., Momoshima N., Ansoborlo E. Organic bound tritium (OBT0) behavior and analysis: outcomes of seminar held in Balaricelles-Bains in May 2012 // Radioprotection. 2013. V. 48. № 1. P. 127–144.

Bogen D.C., Welford G.A. Fallout tritium distribution in the environment // Health Physics. 1976. V. 30 (2). P. 203–208.

Elwood J.W. Tritium behavior in fish from a chronically contaminated lake // Radionuclides in ecosystems (Nelson D.J., Ed.). National Technical Information Service, Springfield, 1971. P. 435.

Frederique Eyrolle-Boyer, Patrick Boyer, David Claval, Sabine Charmasson, Catherine Cossonnet. Apparent enrichment of organi-

cally bound tritium in rivers explained by the heritage of our past // Journal of Environmental Radioactivity. 2014. V. 136. P. 162–168.

Garland J.A., Ameen M. Incorporation of tritium in grain plants // Health Phys. 1979. V. 36. № 1. P. 35–38.

Jaeschke B.C., Bradshaw C. Bioaccumulation of tritiated water in phytoplankton and trophic transfer of organically bound tritium to the blue mussel, *Mytilus edulis* // J. Environ. Radioact. 2013. V. 115. P. 28–33.

Jean-Baptiste P., Fourre E., Baumier D., Dapoigny A. Environmental OBT/TFWT revisited // Fusion Sci. Technol. 2011. V. 60. P. 1248–1251.

Jones W.M. Vapor pressures of tritium oxide and deuterium oxide. Interpretation of isotope effect // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 207–214.

McFarlane J.C., Beckert W.F., Brown K.W. Tritium in plants // J. Environ. Qual. 1979. V. 8. P. 269–276.