

ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ
ИМ А.Н. ФРУМКИНА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



Сафонов Алексей Владимирович

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

1.4.13 Радиохимия

диссертация на соискание
ученой степени доктора химических наук

Научный консультант:
доктор биологических наук
Назина Тамара Николаевна

Москва — 2025

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	14
1.1. Радиоэкологические проблемы хранения отходов на разных стадиях ЯТЦ	14
1.2. Физико-химические аспекты поведения радионуклидов в подземных водах	19
1.2.1 Поведение урана в окружающей среде	19
1.2.2 Поведение плутония в окружающей среде	22
1.2.3 Поведение нептуния в окружающей среде	25
1.2.4 Поведение америция в окружающей среде	28
1.2.5 Поведение тория в окружающей среде	29
1.2.6. Поведение радия в окружающей среде	31
1.2.7 Поведение цезия в окружающей среде	33
1.2.8 Поведение стронция в окружающей среде	34
1.2.9. Поведение технеция в окружающей среде	36
1.3. Загрязнение подземных вод соединениями азота, серы и железа	42
1.3.1. Формы азота в окружающей среде	42
1.3.2 Формы серы в окружающей среде	43
1.3.3. Формы железа в окружающей среде	45
1.4. Роль коллоидного и псевдоколлоидного транспорта радионуклидов	48
1.5. Комплексное загрязнения подземных вод в России и мире	53
1.6. Методы предотвращения миграции загрязнителей в подземных водах	55
1.6.1. Непроницаемые барьеры	55
1.6.2. Геомембранные барьеры	56
1.6.3. Проницаемые реактивные барьеры	58
1.7 <i>In situ</i> биоремедиация, как один из методов очистки подземных вод	62
1.8. Микроорганизмы подземных вод их роль в иммобилизации металлов и удалении соединений азота и серы	65
1.8.1. Микроорганизмы цикла азота	65
1.8.2 Микробные азоттрансформирующие сети	71
1.8.3. Бактерии цикла серы	72
1.8.4. Бактерии цикла железа	74
1.8.5. Удаление стойких органических загрязнителей	78
1.9. Микроорганизмы обитающие в хранилищах РАО	77
1.10 Механизмы микробной и микробно-опосредованной иммобилизации металлов	79
1.10.1 Биоредукция	79
1.10.2 Биоминерализация	83
1.10.3. Биосорбция	82
1.10.4 Биоаккумуляция	84
1.10.5. Биогеохимия технеция	85
1.11. Технологические особенности и проблемы <i>in situ</i> биоремедиации	87
1.11.1 Субстраты для активации микробного сообщества	87
1.11.2 Потребность бактерий в углероде при <i>in situ</i> биоремедиации	88
1.12. Выводы из обзора литературы	95
2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ	97
2.1 Отбор проб подземных вод	97
2.2 Микробиологический анализ	97
2.2.1 Анализ генов 16S рРНК	97
2.2.2 Оценка численности микроорганизмов различных физиологических групп	99
2.3. Лабораторные эксперименты	100
2.4. Аналитические методы	107
2.5. Термодинамическое моделирование	113

2.6. Полевые эксперименты _____	113
ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДОНОСНЫХ ГОРИЗОНТОВ НА ОБЪЕКТАХ ЯДЕРНО-ТОПЛИВНОГО ЦИКЛА _____	114
3.1. Анализ состава подземных вод и грунтов в районе бассейна Б2 ОАО «СХК» _____	114
3.2. Анализ состава подземных вод и грунтов в районе шламохранилищ АО ЧМЗ _____	116
3.3. Загрязнение подземных вод в районе ПАО АЭХК _____	118
3.4. Загрязнение подземных вод в районе АО «ПО ЭХЗ» _____	119
3.5. Загрязнение подземных вод в районе ПАО «НЗХК» _____	120
3.6. Загрязнение подземных вод в районе СЗ ОАО СХК _____	121
3.7. Сравнительная характеристика загрязнений по 6 объектам _____	122
3.8. Оценка содержания биофильных элементов и основных значимых факторов для протекания микробных процессов _____	124
3.9. Оценка иммобилизационных параметров пород для урана _____	126
3.10. Выводы по главе 3 _____	127
ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ РАЗНООБРАЗИЯ МИКРОБНОГО КОМПЛЕКСА ПОДЗЕМНЫХ ВОД С РАЗЛИЧНЫМ ТИПОМ И УРОВНЕМ ЗАГРЯЗНЕНИЯ _____	130
4.1. Разнообразие микробиомов проб подземных вод с разным уровнем загрязнения вблизи шламохранилища АО АЭХК _____	130
4.2. Разнообразие микробиомов проб подземных вод с разным уровнем загрязнения вблизи шламохранилища АО «ПО ЭХЗ» _____	134
4.3. Разнообразие микробиомов проб подземных вод с разным уровнем загрязнения в области влияния нескольких хранилищ ОАО «ЧМЗ» _____	137
4.4. Оценка разнообразия микробиомов проб с разным уровнем загрязнения _____	140
4.5. Выводы по главе 4 _____	147
ГЛАВА 5. ЛАБОРАТОРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА БИОРЕМЕДИАЦИИ _____	149
5.1. Подбор органических субстратов для активации микробного сообщества для удаления нитрата _____	149
5.2. Оценка возможности использования пищевых отходов в биоочистке _____	150
5.3. Подбор органических субстратов для интенсификации микробных процессов окислительной ветви цикла азота _____	152
5.4. Моделирование процесса очистки водоносного горизонта _____	156
5.5. Влияние органических субстратов на биогенно-опосредованную иммобилизацию радионуклидов _____	159
5.6. Выводы по главе 5 _____	161
ГЛАВА 6 РЕЗУЛЬТАТЫ ПОЛЕВЫХ РАБОТ ПО СОЗДАНИЮ БИОГЕОХИМИЧЕСКОГО БАРЬЕРА <i>IN SITU</i> _____	162
6.1. Полевые испытания на АО ЧМЗ _____	162
6.2. Полевые испытания в районе Сублиматного завода АО СХК _____	172
6.3. Сравнительный анализ результатов создания <i>in situ</i> барьера _____	174
6.4. Выводы по главе 6 _____	183
ГЛАВА 7. ПОВЕДЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ ПРИ БИОРЕМЕДИАЦИИ _____	186
7.1. Распределение радионуклидов между твёрдой и жидкой фазами в лабораторных экспериментах _____	186
7.2. Оценка окислительно-восстановительных форм актинидов и технеция в биологическом эксперименте _____	188
7.2.1. Лабораторное моделирование поведения Np _____	190
7.2.2. Моделирование поведения Tc при биоремедиации _____	192
7.3. Термодинамическое моделирование поведения радионуклидов _____	193
7.4. Верификация фаз в лабораторных и полевых экспериментах _____	198
7.5. Верификация фаз в полевых экспериментах _____	199
7.6. Оценка рисков образования коллоидных и псевдоколлоидных форм в процессе биоремедиации _____	204

7.7. Изменение сорбционно-осадительной емкости пород _____	215
7.8. Оценка изменения состава пород при биообрастании _____	217
7.8.1. Накопление органического вещества и его роль в иммобилизации радионуклидов _____	217
7.8.2. Образование аутигенных минеральных фаз _____	226
7.8.3. Изменение состава глинистой фракции _____	228
7.8.4. Оценка микробного преобразования железистых минералов _____	231
7.8.5. Образование карбонатных фаз _____	236
7.9. Выводы по главе 7 _____	238
8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ _____	242
8.1. Описание процесса формирования биогеохимического барьера _____	242
8.2. Оценка ориентировочной стоимости создания биогеохимического барьера _____	249
8.3. Оценка основных факторов, определяющих эффективное функционирование биогеохимического барьера _____	249
8.4. Перспективы реализации биогеохимического барьера в различных условиях _____	254
8.4.1. Оценка возможности очистки верховодных аэрированных вод с радионуклидным и нитратным загрязнением _____	254
8.4.2. Оценка возможности создания биогеохимического барьера в глубинных горизонтах _____	258
8.4.3. Оценка возможности создания барьера в донных отложениях в водоемах с радионуклидным загрязнением _____	261
8.4.4. Оценка возможности создания биогеохимического барьера вблизи полигонов ТКО _____	263
9. ВЫВОДЫ _____	265
Список работ, опубликованных автором по теме диссертации _____	266
Список сокращений и условных обозначений _____	271
Список использованной литературы _____	273

ВВЕДЕНИЕ

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 (Линге, 2015).

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 [14]. 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 [184]. Одним из наиболее важных факторов миграции радионуклидов в высших степенях окисления является высокий уровень редокс-потенциала, обусловленный в первую очередь нитрат-ионами [284]. Снижение концентраций нитрат-ионов может способствовать иммобилизации таких загрязнителей в малорастворимых восстановленных формах [113]. 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 [301]. 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 [28]. 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) (Уткин С. С., 2016). 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. [420].

Современные подходы к консервации поверхностных хранилищ предполагают их захоронение «на месте» (Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии НП-058-14). 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) [2]. 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) [316]. Создание непроницаемых барьеров типа «стена в грунте» сложно реализуемо и имеет высокую стоимость, кроме того, эффективность такого барьера зависит от гидродинамических параметров пласта [322]. 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 [57]. 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 [238, 382, 234, 361, 280]. Полевые исследования [423, 425, 120] 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 [408, 424, 431] позволяют оценить высокий технологический потенциал использования данного подхода. Важно добавить, что при *in situ* биологическом удалении азота происходит существенное изменение геохимических условий (Eh, pH, солесодержания, состава вмещающих пород), приводящее к снижению растворимости некоторых опасных микрокомпонентов (актинидов, 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, так, известны микроорганизмы, способные энзиматически восстанавливать эти радионуклиды [224]. Роль микроорганизмов циклов серы и железа в формировании аутигенных фаз впервые описал В.И. Вернадский [10]. Для зон накопления определенных элементов в различных ландшафтах термин «геохимический барьер» впервые был использован почвоведом Александром Перельманом в середине прошлого века [36]. 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 актинидов 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. Определить 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 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 ландшафтах.

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».

Научная 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 анаммокс бактерий.
- ❖ Впервые были проведены систематические полевые испытания *in situ* биоремедиации подземных вод, что привело к формированию биогеохимических барьеров в различных условиях.
- ❖ Впервые показано, что отходы пищевого производства 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, серы, 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.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. В подземных водах вблизи водоемов-хранилищ РАО ОАО «ЧМЗ», ПАО «НЗХК», АО «АЭХК», АО «ПО 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 формированию 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 в следствии 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 окисно-гидроксидных аутигенных фаз, предотвращающих ремобилизацию актинидов и Tc.

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). Результаты работы испытаны в подземных водоносных горизонтах с комплексным загрязнением в районе урансодержащих шламохранилищ предприятий переработки урановых и полиметаллических руд ОАО «Чепецкий механический завод», АО «Электролизно-химический комбинат», а также вблизи хранилища радиоактивных отходов Сибирского химического комбината. 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, в том числе, и полномасштабные, позволяющие оценить эффективность метода. 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).

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 биообращения 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 проведен 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); РНФ (№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 **47** печатных работ, из них **35** в журналах, входящих в международные базы данных Web of science и Scopus.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, восьми глав, заключения, приложения, списка рисунков, списка сокращений, списка использованной литературы (428 наименований); – изложена на 309 страницах машинописного текста, содержит 98 таблиц и 113 рисунков.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Техногенное воздействие на гидросферу при функционировании предприятий химической и радиохимической промышленности приводит к серьезным ограничениям возможности использования ее ресурсов в хозяйственных целях. Особенно остро стоит вопрос загрязнения подземных вод, являющихся важным источником питьевой воды. Важно отметить близкое расположение большинства подобных предприятий к местам поселения большого скопления людей, поскольку многие предприятия такого типа являются градообразующими. Если загрязнение поверхностных вод возможно контролировать, и во многих случаях, проводить меры по его предотвращению или ремедиации, то загрязнение подземных вод практически не контролируемо и, тем более, трудно предотвращаемо. Миграция загрязнителей с током подземных вод не ограничена во времени и может вызвать внезапный негативный эффект при их попадании в водозаборы или открытую гидросеть даже после консервации опасных объектов. Особенную опасность в подземных водах представляют радиоактивные металлы, попадающие в подземные воды при функционировании предприятий разных стадий ЯТЦ. Через подземные воды, являющиеся основным источником пресной воды при загрязнении ураном, население получает до 85% радионуклида от общего количества потребляемого урана, пища составляет оставшиеся 15% [155]. Предельно допустимая концентрация U для питьевой воды, рекомендованная Всемирной организацией здравоохранения составляет 30 мкг/л.

1.1. Радиоэкологические проблемы хранения отходов на разных стадиях ЯТЦ

В нашей стране реализован полный закрытый ядерно-топливный цикл, представленный предприятиями по добыче урана, переработки урановой руды, обогащения целевого продукта, производства топлива, а также переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). В зависимости от стадии ЯТЦ потенциальный риск для окружающей среды значительно различается.

Добыча урана рудным способом и переработка природных соединений урана дает самый большой объем твердых радиоактивных отходов. Так, для производства 20 т металлического U-топлива, используемого при одной загрузке реактора, требуется добыть и переработать более 200 000 т урановой руды с содержанием урана 1 масс.% [50]. Твердые отходы рудников (хвосты грохочения и сортировки, а также отвальные породы от подготовительных работ) по химическому составу представляют собой в основном исходную руду с низким содержанием урана. К этой группе отходов также относятся выщелоченные руды, с остаточным содержанием урана, и высоким содержанием железа, и большой группы металлов (табл.1). Площадь отвальных зон в зависимости от объема добываемой руды, колеблется от 20 тыс. до 1 млн. м². В таком объеме отходов содержится ~ 30 000 Ки ²²⁶Ra и 30 000 Ки ²³⁰Th. В этих отходах

содержание урана сотые доли процента, а радия от $5 \cdot 10^{-11}$ до $1 \cdot 10^{-10}$ г/г. Радиоактивность хвостовых отвалов зависит от сорта добытой руды и варьируется от менее 1 Бк/г до более 100 Бк/г.

Таблица 1. Элементный состав урановых отвалов в разных странах при добычи рудным способом [50]. Макроэлементы (мг/г), микроэлементы (мкг/г), изотопы Бк/г

Аналит	Канада	Франция	Юта	Словения
SO ₄	101,0	110,5	6760	-
Ca	51,8	52,5	17,7	-
Al	34,1	69,5	-	-
Fe	19,2	27,0	7640	-
As	5640	120.6	48	-
Pb	749	150.5	72	-
V	205	-	2820	-
U	152	126	350	~81
Mo	91	-	10	-
Cr	25	48.5	-	-
²²⁶ Ra	74	28.4	21,2	8,8
²¹⁰ Pb	18	-	-	-
²¹⁰ Po	14	-	-	-
²³⁰ Th	19.5	-	26.1	3.9

После извлечения U из руды хвосты обогатительной фабрики содержат практически все радионуклиды цепочки распада U, особенно ²³⁸U, ²³⁰Th и ²²⁶Ra, которые имеют самые длинные периоды полураспада. Твердые фазы в хвостах состоят из мелкозернистых первичных и вторичных минералов. Первичные минералы после обработки остались относительно неизменными (силикатные минералы, кварц, полевой шпат и глина, а также оставшиеся сульфиды). Вторичные минералы (например, оксигидроксиды Fe и сульфат Ca) образуются в результате осаждения рудных пород и реагентов, добавленных во время обработки и нейтрализации. Тонкая фракция хвостов, включая коллоиды, состоит в основном из глины, сульфатных солей (например, гипса (CaSO₄*2H₂O), барита (BaSO₄) и оксигидроксидов (Fe, Al, Mn и Si.) В составе хвостов в зависимости от их минералогии содержатся в высоких концентрациях As, Pb, V, Ni и другие элементы, загрязняющие подземные воды [47,117]. Кроме того, открытое хранение урановых хвостов приводит к растворению сульфидных минералов, сильному закислению подземных вод и попаданию сульфат-ионов, что также способствует повышению миграционной активности урана и других элементов в окисленных формах.

Значительное количество урановых отвалов находится на территории Эльконского комбината (Элькон, Якутия), и Приаргунского производственного горно-химического объединения имени Е.П. Славского» ПАО «ППГХО им. Е. П. Славского» (Краснокаменск, Забайкалье), на территориях предприятий по добыче урана бывших республик СССР (Киргизия, Казахстан и др.) и зарубежом - в Канаде, США, Словении и других странах.

Подземное *in situ* выщелачивание, с одной стороны предотвращает накопление отходов на поверхности, с другой стороны служит источником загрязнения подземных вод на рабочих глубинах (как правило более 100 м от поверхности), что также создает риски попадания токсичных элементов в приповерхностные воды.

Обогащение и сублимация урана

Жидкие и твердые отходы гидрометаллургических заводов также представляют значительную опасность для окружающей среды что обусловлено содержанием в них радионуклидов ^{226}Ra , ^{230}Th и ^{210}Pb в зависимости от первоначально содержавшегося в руде радия, а также от технологии переработки руды. Важно отметить, что основная часть (98—99,5%) ^{226}Ra остается нерастворенной, однако концентрация его в сбросных растворах достигает более 1000 пКи/л, в основном в виде мелких суспендированных твердых частиц, в которых может содержаться до нескольких тысяч пКи ^{226}Ra на 1 г твердого. Помимо этого, в жидких отходах урановых гидрометаллургических предприятий содержится значительное количество макрокомпонентов: сульфатов, карбонатов, хлоридов и нитратов, аммиака. К нерадиоактивным микрокомпонентам относятся железо, медь, ванадий, молибден, мышьяк, свинец, фтор и т. п. [4].

Эти отходы, как правило относятся к НАО и поступают на хранение в шламохранилища, куда они подают в виде нейтрализованной известью пульпы до значений pH 9-10. В шламохранилищах происходит разделение осадка и жидкой фазы и формирование плотных отложений на дне. Основную массу шламов представляют собой хвосты гидратных кеков. В их минеральном составе преобладает гипс (~60%), в подчиненном количестве обнаружены кварц, слюда, плагиоклаз, хлорит, доломит, стронцианит, барит, гематит, флюорит, оксиды урана. Состав вод, контактирующих непосредственно со шламами в шламохранилище НЗХК по данным работы [7] содержал (мг/л): Cl⁻ 3500, NO₃ 500, SO₄ 2162, HCO₃ 2022, Na 1344, Ca 46. Из микрокомпонентов в раствор перешли (мг/л): Mn 4.0, Fe 0.4, Cr 0.005, Ni 0.4, Cu 0.017, Pb 0.003, U 2.3. Значения pH составляли 8.07. Для шламохранилищ АЭХК в составе шлама преобладает флюорит, гипс, брусит, кальцит, кварц, параалюмогидрокальцит ($\text{CaAl}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), эттрингит ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), амфибол. Встречаются отдельные выделения карбонатов уранила. Среднее значение концентрации урана в илах составляет 240 г/т. Основная масса урана находится в форме моно- и полиуранатов кальция, слабо растворимых в воде, при

этом 16,6% урана находится в водорастворимой и обменной формах. Состав вод, содержал (мг/л): Cl^- 14, NO_3^- 1370, SO_4^{2-} 508, CO_3^{2-} 702, Na^+ 1615, Ca^{2+} 156.

В настоящее время поверхностные хранилища ураносодержащих отходов находятся на территориях различных предприятий среди которых: ПАО «МСЗ» (водоемы 240, 294, 298), АО «ЧМЗ» (водоём № 1 № 2), ПАО «НЗХК» (хвостохранилище), ПАО «ППГХО» (хранилище верхнее и среднее), АЭХК (сооружение 311), УЭХК (шламоотстойник, сооружение 185, карта 2, карта 3), ЭХЗ (сооружение 313) КЧХК (хранилище твердых технологических РАО № Ш-1/3, хранилище твердых технологических РАО, 3 секция, ГМЗ (хвостохранилище) [42].

Приоритетность консервации поверхностных хранилищ РАО определяется Стратегией Экологической безопасности РФ, утвержденной Указом Президента РФ №176 от 19 апреля 2017. В соответствии с Федеральной целевой программой «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2016-2020 годы и на период до 2035 года» подобные хранилища подлежат консервации. Консервацию проводят путем проведения следующих операций: осушение, демонтаж пульпопроводов и другого оборудования и сооружений, реабилитация близлежащих территории и создание инженерных барьеров безопасности для предотвращения контакта пульпы с поверхностными и грунтовыми водами [Указ Президента РФ №176 от 19 апреля 2017 г].

Обращение с РАО (отходов переработки ОЯТ).

Бассейны-хранилища жидких РАО являются объектом атомного наследия, на сегодняшний день хранение РАО в подобных объектах любого уровня активности, содержащих средне- и долгоживущие изотопы запрещено. Подобные хранилища находятся на территориях СХК (водоемы Б-1, Б-2, Б-25, пульпохранилище ВХ-1, водохранилище № 3, 4) и ГХК (бассейны 365, 366, 354а, 354)[42].

Бассейн Б-2 общей площадью 51400 квадратных метров (наземное открытое хранилище жидких радиоактивных отходов) был построен в промзоне Сибирского химического комбината для приема и хранения технологических отходов радиохимического завода и принят в эксплуатацию в 1964 году. Сброс отходов в бассейн Б-2 к концу 1982 года был полностью прекращен. Консервация технологического бассейна Б-2 завершилась в 2012 году. Это стало возможным благодаря федеральной целевой программе «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на период с 2008 по 2015 годы» (ФЦП ЯРБ-1). Сегодня, благодаря уже ФЦП ЯРБ-2, комбинат ведет работы по консервации еще двух бассейнов – Б-1 и Б-25.

В бассейне Б2 содержится 0,135 млн м³ ЖРО, активность обусловлена преимущественно изотопами ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ²³⁹Pu. Состав отложений значительно варьировался за время эксплуатации хранилищ, поэтому точных данных в открытой печати об отходах не обнаружено. Однако, судя по составу подземных вод, отобранных в ближней зоне бассейна, можно сделать вывод о том,

что в составе отходов присутствуют в значительном количестве нитраты, сульфаты и карбонаты кальция. Поскольку кислые нитратные отходы, как и в случае шламохранилищ урановых производств нейтрализовали гидроксидом кальция для быстрого осаждения и предотвращения появления растворимых форм железа и актинидов. В диссертации [37] приведен ориентировочный состав НАО горно-химического комбината, направляемых в бассейн 354а перед направлением на глубинную закачку (табл. 2).

По классификации ОСПОРБ-99-2010 [441], под категорию жидкие НАО попадают отходы, имеющие удельную активность по α излучателям до 10^5 Бк/кг, ($2,7 \times 10^{-5}$ Ки/кг), или по трансурановым радионуклидам до 10^3 Бк/кг ($2,7 \times 10^{-7}$ Ки/кг).

Таблица 2 Характеристика жидких РАО, направляемые на захоронение [20, 337]

Категория		Общая удельная активность, Ки/дм ³	Основной хим. состав
Технологические	Щелочные САО	10^{-5} -1,0	Нитрат натрия, алюминат натрия, гидроксид натрия
	НАО	10^{-8} - 10^{-5}	Нитрат натрия, сульфат натрия, карбонаты кальция, магнезия, моющие средства, рН 8-10
Нетехнологические			

НАО на радиохимических предприятиях формируются из отходов спецрабочих, вод из бассейнов выдержки отработавших ТВЭЛ, дезактивирующих растворов для обработки помещений и каньонов, конденсатов, кислых и щелочных регенератов ионообменных смол, сбросами из лабораторий [18].

Поэтому перед удалением в глубинный пласт-коллектор НАО подвергают подготовке. Вначале они попадают в открытый бассейн для усреднения и осветления, где происходит корректировка рН до значений 8-10 и оседает большая часть взвесей. В этот бассейн также попадают пульповые осадки после коагуляции, растворы от очистки ионообменных колонн, кислые и щелочные регенераты ионообменных смол [25].

В водах бассейна солесодержание достигает 10 г/дм³ по нитратам (табл. 3), что в совокупности с хорошей аэрацией и присутствием органических веществ создают хорошие предпосылки для развития микроорганизмов [5, 439] Кроме того, в состав НАО входят моющие средства (сульфанол, ОП-7, ОП-10 и другие ПАВ). Радиохимический состав представлен в основном ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{106}Ru , ^{144}Ce и трансурановыми элементами. По данным, представленным в монографии [15], в составе низкоактивных отходов (НАО), удаленных в глубинный пласт-

коллектор полигона «Северный» в течение 1972 г., преобладали нитрат натрия, карбонаты и сульфаты кальция и магния, с общей щелочностью 29,2 мг-экв/дм³. Максимальная β -активность отходов составляла $1,0 \cdot 10^5$ Бк/дм³ ($5 \cdot 10^{-5}$ Ки/дм³), рН 10,6. Следует отметить, что состав НАО претерпевал определенные изменения, так при осадительной технологии содержание нитрата натрия составляло 20 г/дм³, ацетат натрия до 5 г/дм³.

Таблица 3. Состав радиоактивных отходов низкого уровня активности

Характеристика	Единица измерения	Показатель
α - активность	Бк/дм ³	до 10^4
β -активность ⁹⁰ Sr, ¹³⁷ Cs, ¹⁴⁴ Ce, ¹⁰⁶ Ru	Бк/дм ³	до $1,0 \cdot 10^6$
Общее солесодержание,	г/дм ³	до 15
Общая щелочность	мг-экв/дм ³	до 30
Ацетат натрия	г/дм ³	до 5
ТБФ	мг/дм ³	до 2
рН	-	8-10

1.2. Физико-химические аспекты поведения радионуклидов в подземных водах

1.2.1 Поведение урана в окружающей среде

Уран обладает переменной валентностью с преимущественными степенями окисления +4 и +6. Данные свойства определяют его чувствительность к редокс условиям среды (Рис. 1, 2). Помимо редокс условий, важными параметрами, определяющими растворимость урана в подземных водах, являются: значения рН, присутствие лигандов (карбонат, фторид, сульфат, фосфат, растворенный углерод), концентрация оксидов железа, а также концентрация самого урана.

В природных водах, имеющих нейтральную или слабокислую среду (рН = 6,5-7,0), уран образует высокоподвижные соединения U (VI), преимущественно в виде уранил-иона (UO₂²⁺), а также гидроксильных комплексов (рис.2). При значениях рН ниже 6,5, или в виде комплексов уранилкарбоната при более высоких значениях рН.

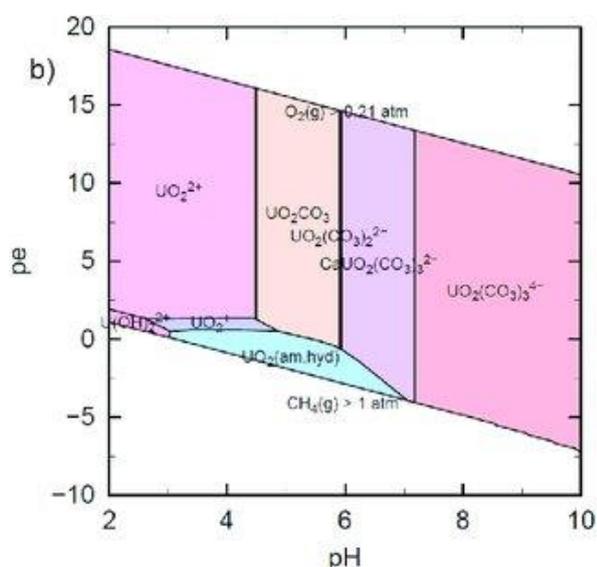


Рисунок 1. Диаграмма Пурбэ для урана [265].

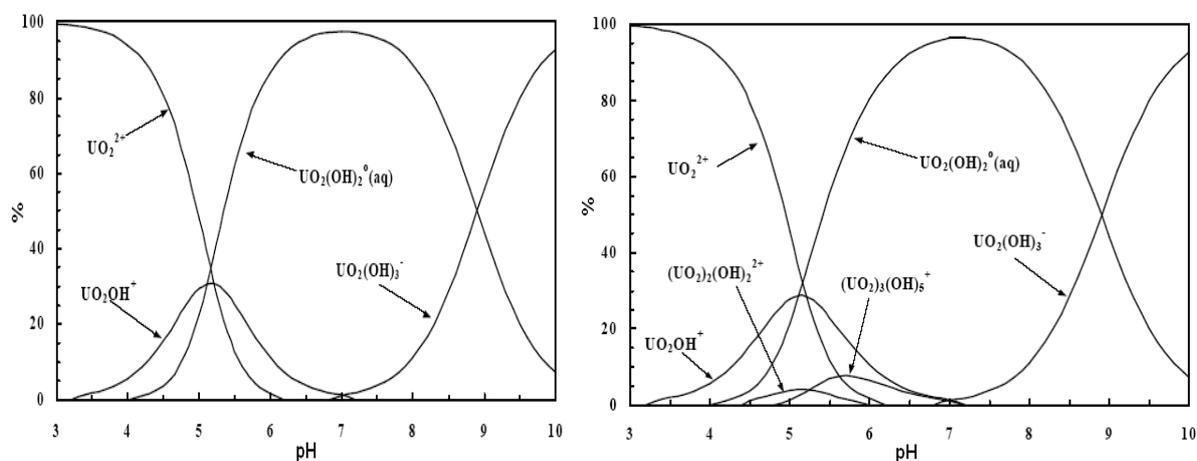


Рисунок 2. Распределение форм урана +6 в зависимости от pH в пресной воде, А - концентрация урана 0.1 мг/дм³; Б - концентрация урана 1 мг/дм³ [201].

Из-за того, что растворенный уранил-ион может присутствовать в виде полиядерных гидроксо-комплексов, согласно данным [261], гидролиз уранил-иона в окислительных условиях зависит от концентрации урана. При концентрации урана 1 мг/дм³ в интервалах pH от 5 до 6, могут присутствовать полиядерные комплексы урана типа: $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^{5+}$ и $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, при pH, больше 6, в растворе доминируют комплексы типа $[\text{UO}_2\text{CO}_3]^0(\text{aq})$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)^{3-}$ [4]. При этом, при малых концентрациях урана, полиядерные комплексы не являются доминантной формой. Кроме того, при значении pH от 6 до 9 UO_2^{2+} может образовывать фосфатные комплексы типа $[\text{UO}_2\text{HPO}_4(\text{aq})]$ и $[\text{UO}_2\text{PO}_4^-]$ [347].

Важно отметить, что ионы уранила могут образовывать стабильные комплексы с органическими лигандами, что также увеличивает растворимость и подвижность урана в условиях окружающей среды [194]. Так, сорбция урана на породах снижается в присутствии комплексообразующих лигандов, таких как гуминовые и фульвокислоты [199; 249]. В восстановительных условиях относительно нерастворимый и неподвижный U (IV) преобладает,

как правило, в виде минерала уранинита. Восстановительные условия могут существовать в глубоких слоях, заболоченных территориях, инженерных барьерах. Однако, U (IV) в околонеитральных значениях pH имеет тенденцию гидролизаться и образовывать прочные гидроксокомплексы, а также комплексы с природными органическими лигандами. Поэтому, там, где существуют высокие концентрации растворенной органики, комплексы с ионами U (IV) могут увеличивать растворимость его восстановленных минеральных фаз. Уран (IV) сам по себе является энергичным восстановителем, поэтому он легко окисляется кислородосодержащими кислотами и поливалентными металлами (например железом) в высшей степени окисления до уранил-иона [365].

Сорбции урана на породах посвящено немалое количество исследований. В работе [325] проведено изучение сорбции урана на нескольких почвах и единичных минералах. Значения K_d для урана составляли: 39 для речных осадков (кварц, глина, кальцит и органическое вещество), 33 для речных торфов, 16 для почв (кварц, глина, кальцит), 270 для кварцево-глинистых почв из аспидных сланцев, 0 для кварца, 7 для кальцита, 139 для иллита.

При низких ионных силах и малых концентрациях урана его концентрация в большой степени зависит от катионного обмена и сорбционных процессов. Уранил-ион и его комплексы сорбируются на глинах [56; 98], органике [78; 328; 363], оксидах железа [167, 406]. При увеличении ионной силы окислительного раствора другие ионы (кальция, магния, калия) замещают уранил-ион из обменных участков почвы, что переводит его в раствор. По этой же причине, уранил-ион является относительно подвижным при высоких ионных силах. Поэтому, повышение концентрации уранил-иона наблюдается не только в результате конкуренции с другими катионами за обменные участки, но и в результате образования прочных комплексов с карбонат ионом [429, 409] указали, что существует следующая зависимость значений K_d урана, как функция от типа осадка: K_d (глина) > K_d (мергель) > K_d (песок) [26].

Грунты, содержащие большие количества минералов оксидов железа и минералов с большой удельной поверхностью, и/или глинистых минералов, показывают более высокие сорбционные характеристики, чем почвы, в которых доминирующими минералами являются шпаты и кварц. Сорбция на оксидах железа и марганца может быть основным процессом сорбции урана из раствора [167]. Важную роль в сорбции играют фульвокислоты, гуминовые кислоты, торф, лигнин и бурый уголь.

В отсутствии растворенного карбоната наблюдается эффективная сорбция урана на поверхности оксидов железа и смектитовых глинах [55, 167, 190]. Однако, в присутствии карбоната и органических комплексонов, наблюдается значительное уменьшение сорбции или же ее ингибирование. Сорбция урана быстро уменьшается при значениях pH, более 8 для вод в контакте с карбонатами и углекислым газом [405], например, сорбция U (VI) на ферригидрите

уменьшается с 97 до 38% при увеличении парциального давления CO_2 от обычного (0.03%) до 1%. При увеличении pH до 8.5-9.0 единиц, доминирующей формой U^{6+} становится отрицательно заряженный комплекс $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ в силу чего количество адсорбированных форм снижается до 13 %. В отсутствие карбоната уран сохраняет максимальную сорбцию при увеличении pH до нейтральных значений.

Иммобилизация урана сильно осложнена высокой подвижностью урана в присутствии нитратов, определяющих окислительно-восстановительные свойства среды. Попадание нитрата в условия с восстановленным ураном может привести к его окислению [361, 423]. Ремобилизация сорбированного урана может протекать под действием других окислителей, например Fe (III). Еще одной проблемой, увеличивающую мобильность урана, является риск его коллоидного или псевдоколлоидного транспорта.

Таким образом, миграция урана с подземными водами определяется следующими основными факторами:

- - процессами образования неорганических водорастворимых комплексов в широком диапазоне pH;
- - восстановлением U^{6+} до U^{4+} с дальнейшим осаждением четырехвалентного урана образованием твердой минеральной фазы;
- -катионным обменом на сорбционных участках глинистых минералов;
- -образованием комплексов на поверхностях оксидов и гидроксидов металлов;
- -pH среды (кислотно-основной обстановкой);
- -процессами образования органических комплексов;
- -концентрацией урана и составом водного раствора (например, буферной ёмкостью раствора).
- -образованием коллоидных и псевдоколлоидных форм.

1.2.2 Поведение плутония в окружающей среде

Окислительные состояния плутония в водных растворах зависят от pH, присутствия комплексообразователей и восстановителей, радиолиза и температуры [99].

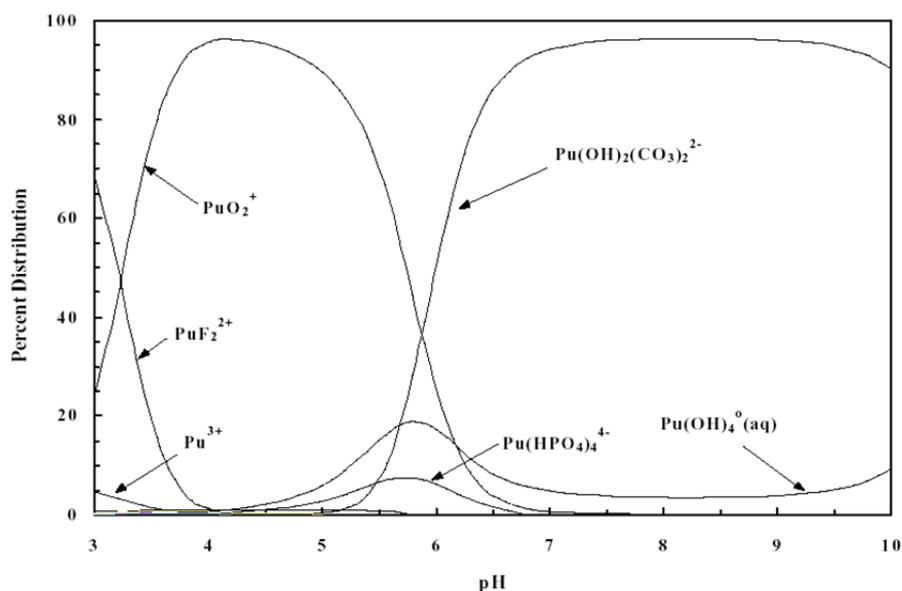


Рисунок 3. Диаграмма Пурбэ для плутония [2002].

В окружающей среде плутоний может встречаться в степенях окисления - +3, +4, +5 и +6 (рис. 3). При окислительных условиях обычными формами являются Pu(IV), Pu(V), и Pu(VI), при восстановительных могут существовать формы Pu(III) и Pu(IV). При очень низких концентрациях плутония и окислительных условиях реакция диспропорционирования не существенна [102]. В восстановительных условиях при значениях pH до 9,5 форма Pu(III) будет доминирующей, в сильнощелочных условиях, доминантной формой становится Pu(IV). Однако, при значении pH, больше 4, плутоний может существовать в состояниях +4, +5 и +6 [189, 60, 73, 278, 324]. В интервале pH от 5,5 до 6,5 основными формами являются и $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, а минорными – нейтральная $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{aq})$ и фосфатный комплекс $\text{Pu}(\text{HPO}_4)_4^{4-}$. При pH больше 6,5 основной формой растворенного плутония является $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (около 90%), а минорной - нейтральная $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{aq})$. Таким образом, при значениях pH характерных для природных вод (больше 6,5) основной формой плутония будет карбонатный комплекс четырехвалентного плутония $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$.

Растворенный плутоний образует очень стабильные смешанные гидроксил-карбонатные комплексы, а также комплексы с неорганическими (нитрат, сульфат, фосфат, хлорид, бромид, фторид), и органическими природными (ацетат натрия, цитрат, формиат, фульват, гумат, лактат, оксалат, тартрат) и синтетическими (ЭДТА, 8-гидроксихинолин) лигандами [102]. Поэтому, его адсорбция и подвижность в высокой степени зависит от этих комплексных форм. В условиях низких значений pH и высоких концентраций растворенного органического углерода, комплексы плутоний-органический лиганд могут контролировать сорбцию и подвижность плутония. Еще одна важная особенность плутония, определяющая его подвижность в окружающей среде, это способность к гидролизу большинства его форм.

Плутоний (IV) гидролизуется значительно активнее других состояний плутония [62]. Тенденция плутония в различных степенях окисления формировать комплексы зависит от ионного потенциала, определенного, как отношение (z/r), где z – формальный заряд, а r – ионный радиус. Среди различных состояний плутония плутоний (VI) имеет наиболее высокий ионный потенциал и, поэтому, формирует наиболее прочные комплексы с различными лигандами. Одними из наиболее прочных комплексов являются смешанные (например, $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)^-$) [385, 426]. Растворенные органические вещества (гуматы и фульваты) могут образовывать прочные комплексы с плутонием. Хотя в природе эти комплексы и их стабильность еще недостаточно хорошо охарактеризованы, они могут быть доминирующими при значениях pH от 5 до 6 [54].

Если плутоний присутствует в отдельной твердой фазе (в виде аморфного или частично кристаллического $\text{PuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) или в виде твердого раствора, верхний предел его концентрации будет от 10^{-12} до 10^{-9} М.

На геологических материалах плутоний может сорбироваться с различным сродством – от очень высокого, до слабого (значения K_d варьирует от 11 до $3 \cdot 10^5$ мл/г). Плутоний в высоких степенях окисления сорбируется на поверхности оксида железа, при этом может восстанавливаться до плутония (IV) железом (II), присутствующим в массе оксида железа. Известно, что плутоний сорбируется на компонентах почвы (глинах, оксидах, гидроксидах и др.). Большое количество исследований указывают, что гидроксиды железа сорбируют и восстанавливают пяти- и шестивалентный плутоний до четырехвалентного состояния на своей поверхности. Экспериментальные данные показывают, что четырех- и пятивалентные водные формы плутония окисляются до шестивалентного состояния во время сорбции на поверхности оксида марганца в то время, как пятивалентный плутоний, сорбируясь на поверхности гётита, диспропорционирует на четырех- и шестивалентные состояния. На десорбцию плутония при значениях pH, характерных для окружающей среды, влияют концентрация растворенного карбоната и гидроксил-иона, образующие прочные смешанные лигандные комплексы [189]. Известно, что комплексообразование плутония с различными лигандами, такими, как ацетат натрия [282; 329], оксалат [69], и фульват [73], уменьшает его сорбцию и может способствовать десорбции.

Исследования, проведенные в работах [277] и [100] указали, что окислительное состояние растворенного плутония в природных условиях зависит от коллоидного состояния органического углерода в системе. Также как и для урана важную роль в миграции плутония в подземных водах может играть коллоидный и псевдоколлоидный транспорт. Ассоциация Pu с коллоидами размером от 25 до 450 нм наблюдалась в 3,4 км от источника в Лос-Аламосской национальной лаборатории [303]. Подобный перенос также наблюдался на полигоне Саванна-

Ривер [185]. На Невадском испытательном полигоне Pu мигрировал на расстояние 1,3 км за 30 лет в грунтовых водах посредством коллоидов с размерами от 7 нм до 1 мм [191]. Сорбция плутония, на коллоидах субмикрометрового размера была обнаружена в подземных водах производственного объединения "Маяк", Урал, Россия; в источнике активность плутония составляет ~1000 беккерелей на литр. Активность плутония на расстоянии 3 км по-прежнему составляет 0,16 беккерелей на литр, где 70-90 мольных процентов плутония сорбируется на коллоидах. Карты элементов масс-спектрометрии наносекундных ионов показывают, что аморфные коллоиды оксида железа адсорбируют гидроксиды или карбонаты Pu(IV) [284].

Таким образом, миграция плутония с подземными водами определяется следующими основными факторами:

- процессами образования неорганических водорастворимых комплексов в широком диапазоне pH;
- катионным обменом на сорбционных участках глинистых минералов;
- образованием комплексов на поверхностях оксидов и гидроксидов металлов;
- pH среды (кислотно-основной обстановкой);
- процессами образования органических комплексов;
- концентрацией плутония и составом водного раствора;
- Образованием коллоидных и псевдоколлоидных форм.

1.2.3 Поведение нептуния в окружающей среде

Химия окружающей среды и мобильность нептуния в поверхностных водах, грунтовых водах и геологических средах были подробно рассмотрены различными авторами, [106, 228, 293, 373, 389]. Нептуний - трансурановый элемент, который может существовать в нескольких валентных состояниях. Нептуний (V) и (IV) являются наиболее важными валентными состояниями в природных водах.

В диапазоне pH большинства природных вод, Np(V) присутствует в основном в виде катиона NpO_2^+ (рис. 4). Увеличение содержания карбоната при высоком pH повышает значимость карбонатных нептуниевых комплексов, таких как $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3$. В сильнощелочных растворах, исследователи в работе [276] обнаружили, что могут появиться смешанные гидроксо-карбонатные комплексы Np(V) типа $\text{NpO}_2(\text{OH})(\text{CO}_3)_2^{4-}$ и $\text{NpO}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)^{3-}$. С использованием метода абсорбционной спектроскопии было доказано существование фосфатных комплексов нептуния Np(V) $\text{NpO}_2\text{PO}_4^{2-}$ и $\text{NpO}_2\text{HPO}_4^-$.

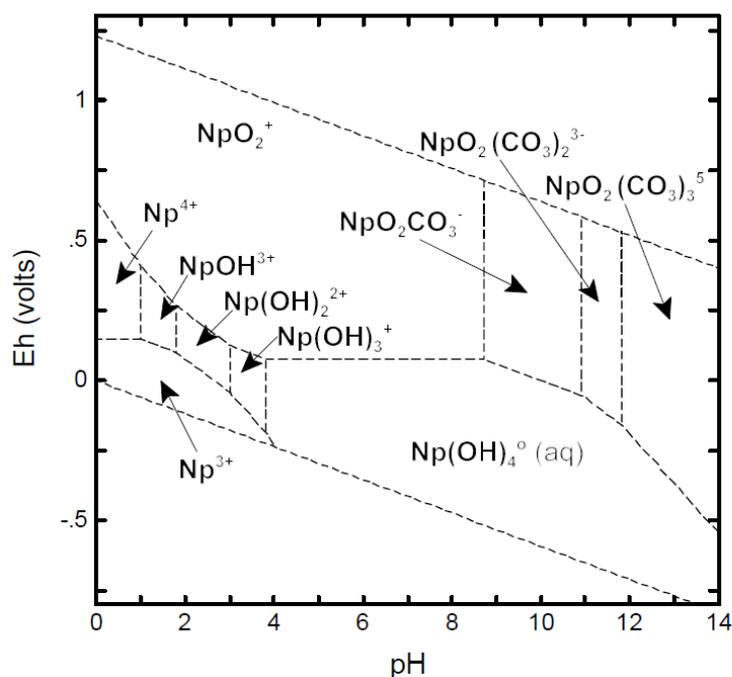


Рисунок 4. Диаграмма Пурбэ для нептуния [318].

Нептуний(V) считается относительно подвижным, в окружающей среде, а твердые частицы Np(V) достаточно растворимы. Нептуний (IV) существует только в восстановительных подземных водных системах, и не считается очень мобильным, поскольку образует малорастворимые оксиды и гидроксидные твердые вещества. Восстановление Np(V) до Np(IV) может происходить в результате различных абиотических и биотических процессов. Водные виды нептуния(V) в некоторой степени сорбируются на оксидах железа и глинах, но не сорбируются до степени на большинстве распространенных минералов. Поскольку NpO_2^+ конкурирует с растворенным Ca^{2+} и другими двухвалентными ионами за места адсорбции на почвах, значения K_d для Np(V) являются относительно низкие. Адсорбция Np(V) имеет сильную зависимость от значений pH [93]. Как правило, сорбция Np(V) на минералах пренебрежимо мала при значениях pH менее 5 и быстро увеличивается при значениях pH от 5 до 7. Такая зависимость ожидается для ионов, присутствующих в растворе в основном в виде катионов. В карбонатсодержащих растворах адсорбция Np(V) на оксидах железа наблюдалась как уменьшается при значениях pH более 7-9 в ответ на образование водных карбонатных комплексов Np(VI).

Экспериментальные исследования ряда исследователей показывают, что Fe(II)-содержащие силикатные минералы и/или горных пород способны участвовать в восстановлении: Np(V) [160] до менее растворимого Np(IV). Этот процесс может быть обусловлен микробиологическими факторами [230]. Исследования, опубликованные в работе [178] показали важность железистых частиц в сорбции Np(V). В восстановительных условиях

осаждение аморфного $\text{NpO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и его коллоидов может играть важную роль в экологическом поведении нептуния.

Как и для других актинидов для Np(V) характерно комплексообразование и восстановление с гуминовыми веществами [59; 345]. При этом, гуминовые коллоидные частицы Np(IV) , могут оставаться стабильными в подземных водах и мобильными в пористых водоносных системах [435]. Единственной реакцией, конкурирующей с комплексообразованием Np(V) -гумат, было образование комплексов Np(V) с растворенным карбонатом. При этом, восстановление Np(IV) в результате взаимодействия с гуминовой кислотой, является наиболее важной реакцией, которую необходимо учитывать при моделировании поведения нептуния в окружающей среде. Важно также отметить, что кальций и магний могут конкурировать с нептунием за доступные гуминовые лиганды и снижать риск миграции нептуния в виде гуматных комплексов и коллоидов.

В миграции нептуния, как и других актинидов важную роль могут играть коллоидный и псевдоколлоидный транспорт. Литературные источники, посвященные данному явлению очень немногочисленны. Миграцию нептуния через полевые лизиметры на полигоне Саванна-Ривер [311] наблюдался как из окисленных (Np(V)), так и из восстановленных (Np(IV)) исходных материалов. Хотя перенос из окисленных источников нептуния был ожидаемым, неожиданный перенос из восстановленных источников нептуния послужил толчком к дальнейшему изучению механизмов переноса. Частичное окисление восстановленного источника нептуния привело к значительному высвобождению и переносу в подвижную водную фазу, хотя, по-видимому, присутствовал и восстановленный коллоидный вид нептуния, что усиливало подвижность нептуния на коротких расстояниях. В работе [124] упоминается о транспорте нептуния на глинистых коллоидных частицах в лабораторном эксперименте, что снижало его сорбцию на граните.

Таким образом, миграция нептуния с подземными водами определяется следующими факторами:

- процессами образования неорганических водорастворимых комплексов в широком диапазоне pH;
- восстановлением Np^{5+} до Np^{4+} с дальнейшим осаждением четырехвалентного нептуния с образованием твердой минеральной фазы;
- катионным обменом на сорбционных участках глинистых минералов;
- образованием комплексов на поверхностях оксидов и гидроксидов металлов;
- pH среды (кислотно-основной обстановкой);
- процессами образования органических комплексов;
- Образованием коллоидных и псевдоколлоидных форм.

1.2.4 Поведение америция в окружающей среде

Америций имеет 19 изотопов [395], чьи атомные массы варьируются от 231 до 249. В радиоактивных отходах преимущественно присутствуют изотопы Am-241 ($t_{1/2} = 432,2$ года) и Am-243 ($t_{1/2} = 7370$ лет) [293]. Америций 241 образуется главным образом в результате распада Pu-241 ($t_{1/2} = 14,29$ лет). Америций может существовать в природной воде в состоянии окисления +3. Более высокие степени окисления являются сильными окислителями и стабильны только в системах, не содержащих окисляемых соединений (рис. 5). В околонейтральном диапазоне pH характерном для природных вод растворенный америций III присутствует в основном в виде некомплексного катиона Am^{3+} в условиях pH от нейтрального до щелочного могут образовываться и водные карбонатные комплексы америция.

Водные комплексы, такие как $Am(CO_3)_3^{3-}$, будут становиться все более важными с увеличением концентрации растворенного карбоната. Кроме того, Am(III) может образовывать прочные комплексы с гуминовыми веществами.

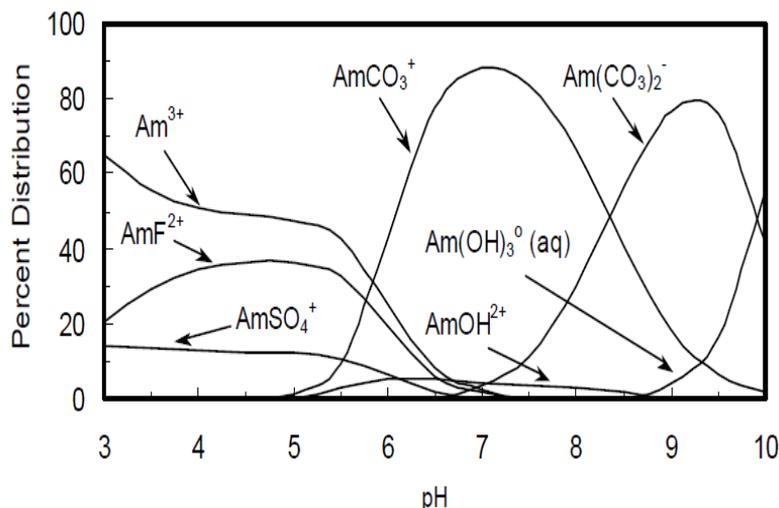


Рисунок 5. Диаграмма Пурбэ для америция [203].

Америций легко сорбируется на почве, минералах и демонстрирует высокие значения K_d варьирующиеся в диапазоне от 1,000 до $>10^5$ мл/г. Большинство исследований показывают, что Am(III) легко сорбируется на минералах, щебне и почве, глинах и других породах. Адсорбция Am(III) сильно зависит от pH и увеличивается с ростом pH с пиком адсорбции между значениями pH 5 и 6. при низких и умеренных значениях pH, где чистый поверхностный заряд на минералах становится более положительным, а также в растворах с высокой ионной силой [93]. Адсорбция Am(III) может уменьшаться в диапазоне pH от 8,5 до 10 из-за доминирования анионного комплекса $Am(CO_3)_2^-$.

Кроме того, концентрация растворенного америция в подземных водах может снижаться за счет образования гидроксидных или карбонатных твердых частиц. Поскольку америций способен сорбироваться на различных частицах, то риск его псевдоколлоидного транспорта

также высок, возможно даже больше, чем для других актинидов [348]. В работе [115] на основе модельных экспериментов было установлено, что в присутствии бентонита около 3% ^{241}Am было в растворенной форме, 97% было сорбировано на коллоидах. Таким образом, миграция америция с подземными водами определяется следующими факторами:

- процессами образования неорганических водорастворимых комплексов в широком диапазоне pH;
- катионным обменом на сорбционных участках глинистых минералов;
- образованием комплексов на поверхностях оксидов и гидроксидов металлов;
- pH среды (кислотно-основной обстановкой);
- процессами образования органических комплексов;
- Образованием коллоидных и псевдоколлоидных форм.

1.2.5 Поведение тория в окружающей среде

В природе торий существует в основном в виде изотопа ^{232}Th . Поскольку торий рассматривается как перспективное ядерное топливо, возможно со временем его роль среди изотопов радиополлютантов будет доминирующей [67]. Содержание тория в природной воде низко, редко превышая 1 мкг/дм^3 (0.1 пКи/дм^3 ^{232}Th), хотя могут наблюдаться миллиграммовые количества на литр в очень кислых грунтовых водах в районе хранения урановых хвостов [216]. В природе торий встречается только в степени окисления +4. Растворенный металл образует разнообразные гидроксо-комплексы, подвергаясь интенсивным химическим взаимодействиям с водой и большинством ионов (рис. 6).

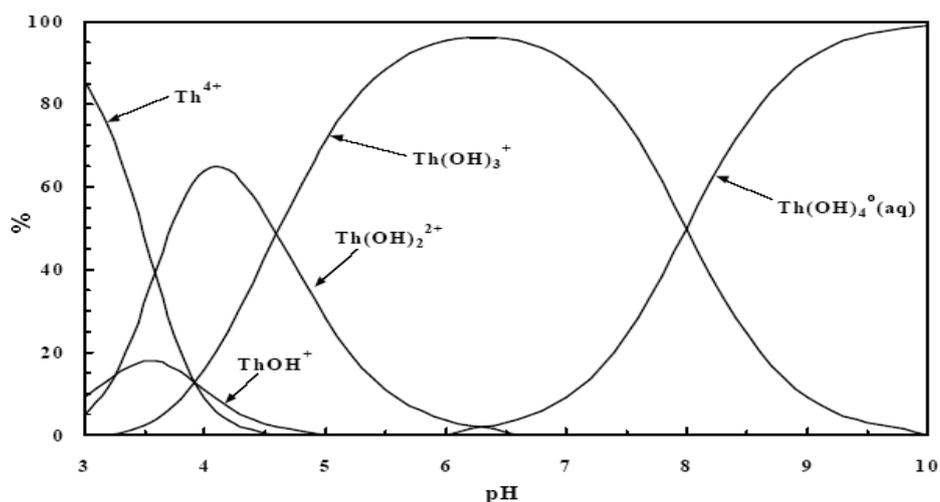


Рисунок 6. Рассчитанное распределение форм тория в зависимости от pH в пресной воде, концентрация тория 1 мкг/дм^3 [202].

Хотя Th^{4+} менее способен к гидролизу, чем другие четырехвалентные ионы, он образует большое количество гидроксильных форм при рН, больше 3 [105]. При значениях рН, больших 3,5, доминируют гидролизованнные формы, $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Th}(\text{OH})_3^+$, и $\text{Th}(\text{OH})_{4(\text{aq})}$. Последние две формы имеют наиболее высокий интервал стабильности в ряду рН. Торий может образовывать различные водные комплексы с различными анионами – карбонатом, фторидом, фосфатом, хлоридом и нитратом. Образование этих комплексов увеличивает общую концентрацию тория в почвах и грунтовой воде. Недавние исследования комплексообразования тория с карбонатом указывают, что в растворе среди форм тория будут доминировать смешанные карбонаты и гидроксил-карбонаты, такие как $\text{Th}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$ при значениях рН, больше 7.5. органические комплексы тория, возможно, преобладают над неорганическими комплексами в обогащенных органикой водах и почвах [216].

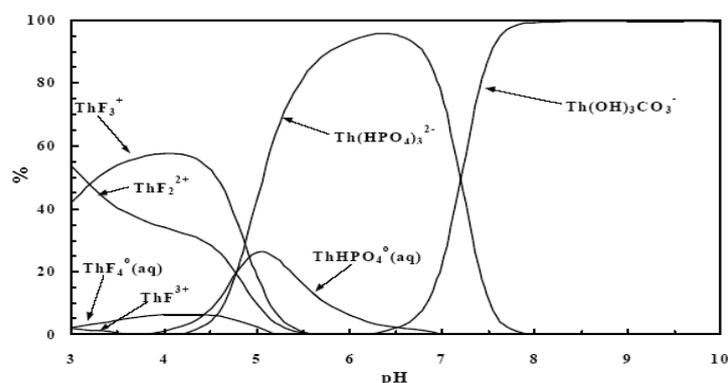


Рисунок 7. Распределение форм Th в зависимости от рН ($C_{\text{Th}} 1 \text{ мкг/дм}^3$) для усредненного состава речной воды. Термодинамические данные даны по [216].

Комплексообразование с фосфатом имеет важную роль в транспорте тория на данном интервале рН. При рН, больших 7.5, более 95% растворенного тория, как прогнозируется, будет в виде $\text{Th}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$. Представленные на рисунке 7 значения слегка изменяют значения на промежутке рН от 5 до 7 при увеличении общей концентрации от 1 до 1000 мкг/дм³. При более высоких концентрациях растворенного тория стабильность $\text{Th}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$ простирается до рН, приблизительно, 5, становится важной форма $\text{Th}(\text{OH})_3^+$ (около 30% растворенного тория), а фосфатные комплексы постепенно перестают доминировать. Высокий эффективный заряд Th может приводить к образованию полиядерных комплексов [62]. Настоящий уровень знаний образования полиядерных гидроксокомплексов достаточно скуден, из-за отсутствия достаточно точного аналитического определения данных форм. Однако, полиядерные комплексы, по-видимому, играют важную роль в подвижности тория в системах вода-почва [216] перечислили оцениваемые термодинамические значения для гидролизованнных полиядерных форм тория - $\text{Th}_2(\text{OH})_2^{6+}$, $\text{Th}_4(\text{OH})_8^{8+}$, и $\text{Th}_6(\text{OH})_{15}^{9-}$. Органические комплексы тория, по-видимому, могут играть важную роль в подвижности тория в системах вода/почва использовали цитрат ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$

), оксалат ($C_2O_4^{2-}$) и ЭДТА ($C_{10}H_{12}O_8N_2^{4-}$) для того, чтобы показать, что эти комплексоны могут играть важную роль для подвижности тория в природной воде. Основываясь на доступных константах стабильности для цитратов, оксалатов и этилендиаминтетраацетат тория, расчеты, приведенные в работе [216] указывают, что, органические комплексы тория доминируют над неорганическими в почвенной системе. Гуминовые вещества также важны для сорбции тория. Сорбция тория на поверхности почв и грунтов может достигать значений K_d в интервале от 207 до $13 \cdot 10^6$ см³/г. Для органических почв интервал изменения K_d был от 1579 до $1.3 \cdot 10^7$ см³/г. Сорбция тория на поверхностях чистых фаз оксидов металлов экспериментально изучалось широким кругом исследователей. В работе [295] проведено изучение сорбции тория на коллоидных частицах аморфного оксида кремния. Установлено, что сорбция тория на SiO₂ будет значительной только при значениях pH от 3 до 6. В нейтральных и щелочных условиях pH SiO₂ эффективно не сорбирует торий. Оксиды железа и марганца являются более сильными сорбентами тория, чем SiO₂. В работе [172] при изучении сорбции тория на гётите в растворе морской воды, установлено, что сорбция тория увеличивается до 90-100% при значениях pH 5-6.5. При добавлении сульфата, в результате образования конкурирующих водных комплексов с торием, сорбция тория уменьшается. В работе [212] изучали влияние значений pH, ионной силы и карбонатной щелочности на сорбцию тория на гётите. Пик сорбции находился в диапазоне от 2 до 5 единиц pH. Для рассматриваемых условий ионная сила не влияла на сорбцию тория на гётите. Исследователи наблюдали сильное влияние карбонатной щелочности на сорбцию тория. При значениях pH 9 наблюдалась уменьшение сорбции тория при добавлении 100 мг-экв/дм³ карбонатной щелочности и уже полное прекращение сорбции при добавлении 300 мг-экв/дм³.

Ранее в данной работе были приведены данные о роли коллоидного и псевдоколлоидного транспорта тория. Ториевые коллоидные частицы могут являться основой псевдоколлоидного транспорта других актинидов [285].

Таким образом, миграция тория с подземными водами определяется следующими факторами:

- процессами образования неорганических водорастворимых комплексов в широком диапазоне pH;
- катионным обменом на сорбционных участках глинистых минералов;
- образованием комплексов на поверхностях оксидов и гидроксидов металлов;
- pH среды (кислотно-основной обстановкой);
- процессами образования органических комплексов;
- Образованием коллоидных и псевдоколлоидных форм.

1.2.6. Поведение радия в окружающей среде

Известно 34 изотопа радия, все из которых радиоактивны [395]. Изотоп ²²⁶Ra считается наиболее важным природным изотопом радия, из-за долгого времени полураспада и природной

распространенности. Радий является щелочноземельным металлом, находящимся в природе только в степени окисления +2 (рис. 8). В промежутке значений pH от 3 до 10 незакомплексованный ион Ra^{+2} является доминирующей формой в природных водах. В содержащих сульфат водах осаждение и последующее растворение сульфатов кальция, стронция и бария в значительно большей степени, чем сорбция на материалах водоносного слоя, контролирует концентрацию радия. Осаждение радия вполне вероятно в виде твердых растворов вида $(Ba,Ra)SO_4$ или $RaCO_3$ в водах с высоким содержанием карбоната и сульфата.

Адсорбционное поведение радия сходно с таковым для стронция. Сравнительно с другими щелочноземельными металлами, радий сильнее всех сорбируется в процессе ионного обмена на поверхности глинистых минералов. Адсорбция радия в значительной степени зависит от ионной силы и концентрации других конкурирующих ионов (например, адсорбция радия уменьшается с повышением ионной силы раствора). Радий также хорошо сорбируется минеральными оксидами, особенно в околонеutralных и щелочных областях pH. Для оксидов железа увеличение сорбции начинается при pH от 6 до 8, доходя до максимума при pH около 10 или менее. максимальная адсорбция радия на гидроксиде железа наблюдалась при pH от 7 и выше, а минимальная сорбция наблюдается при pH менее 6, далее становясь пренебрежимо малой. pH-зависимость сорбции радия на каолините была меньшей, чем для гидроксида железа и кварца, а радий сорбировался в значительной степени на каолините при значениях pH, меньше 6. Ряд исследований показывают, что радий может прочно сорбироваться органическим веществом почв [157; 270]. В работе [215] было установлена возможность соосаждения радия на сульфатных минералах, таких, как целестин ($SrSO_4$) и барит ($BaSO_4$). Следует указать, что в процессе некоторых восстановительных условий совместный осадок $(Ba, Ra)SO_4$ не является термодинамически стабильным. Сульфатвосстанавливающие бактерии могут приводить к быстрому растворению осадка $(Ba, Ra)SO_4$ в некоторых условиях в присутствии источников углерода [171]. Например, исследователи в работе [297], наблюдали, что ^{226}Ra в загрязненных осадках ремобилизовался в анаэробных сульфатвосстанавливающих условиях.

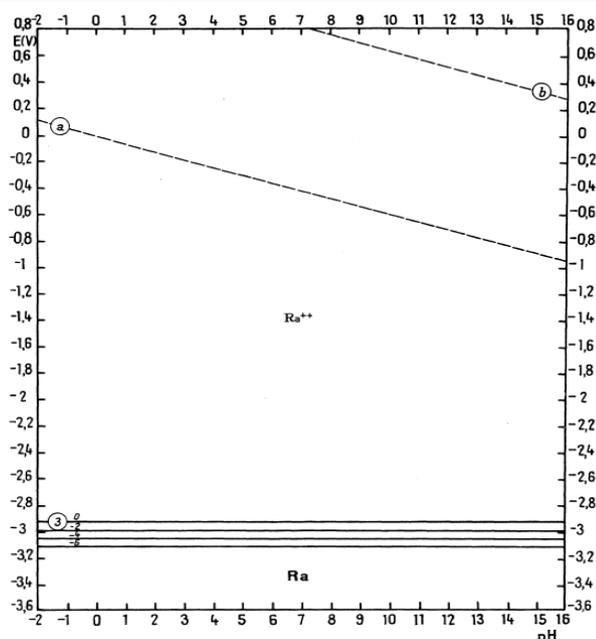


Рисунок 8. Диаграмма Пурбэ для радия [298].

Радий играет роль конкурента другим щелочноземельным катионам за сорбционные участки в почвенных системах. В работе [330] проведено изучение адсорбции радия на кварце и каолините и было установлено, что сорбция радия достигает 50% при значении рН 6 на кварце и 50% на каолините при значении рН 5. Сорбция радия на кварце и каолините, уменьшается с увеличением концентрации растворенного кальция, что можно объяснить конкуренцией с ионами радия с ионами кальция за сорбционные места. Результаты по адсорбции радия на каолините при 25⁰С в растворе, содержащем 0.1 М NaNO₃, и 10⁻⁴ М кальция [330] указывают, что значительная степень его адсорбции наблюдается в интервале значений рН от 3 до 9. При адсорбции радия в 0.1 М растворе NaNO₃ при контакте с глинозёмом, каолинитом, монтмориллонитом, иллитом сорбция радия была низкой при рН, ниже 7, но быстро возрастала при рН, больше 8.

Таким образом, миграция радия с подземными водами определяется следующими факторами:

- процессами образования неорганических водорастворимых комплексов в широком диапазоне рН;
- катионным обменом на сорбционных участках глинистых минералов;
- рН среды (кислотно-основной обстановкой);
- процессами образования органических комплексов;

1.2.7 Поведение цезия в окружающей среде

Стабильный ион повсеместно распространен в окружающей среде с концентрациями, варьирующими от 0.3 до 25 мг/дм³ [223]. Продукты деления ядер нестабильных изотопов

включают 4 основных изотопа цезия, из которых только ^{134}Cs ($t_{1/2} = 2,05$ г), ^{137}Cs ($t_{1/2} = 30,23$ г) и ^{135}Cs ($t_{1/2} = 3 \cdot 10^6$ л) встречаются в заметных концентрациях после 10 лет хранения продуктов после разделения компонентов ядерного топлива [352].

Цезий существует в окружающей среде как правило в незакомплексованной форме (+1). Незакомплексованный ион формирует очень слабые водные комплексы с сульфатом, хлоридом и нитратом, а также слабые комплексы с гуминовым веществом [81]. Однако в некоторых случаях [62] в растворе цезий может связываться с гидроксид-ионом и промышленными хелатными комплексонами (например, ЭДТА). Поэтому, комплексообразование в воде не особенно влияет на поведение цезия в большинстве грунтовых систем по этой причине растворимость большинства соединений цезия в воде очень велика.

Большинство почв, особенно с высоким содержанием глин достаточно сильно сорбируют цезий [55, 56]. Некоторые слюдоподобные минералы (например, иллит, $\{(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, \text{H}_2\text{O}]\}$ и вермикулит $[(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, имеют тенденцию интеркалировать (фиксировать) цезий между своими структурными слоями [88; 118; 377]. Особенно высокую способность сорбировать цезий показывают известковые почвы, содержащие слюдистые минералы [256].

Цезий также может сорбироваться на поверхности оксидов железа [356]. Оксиды, в отличие от слюдистых минералов, не «фиксируют» цезий, а комплексуют его через специфические участки [320].

В работе [121] указывается, что цезий формирует относительно слабые комплексы с органическим веществом. Для цезия максимальные значения K_d 52000 $\text{см}^3/\text{г}$ - зафиксированы при его сорбции на вермикулитсодержащих грунтах. Для естественных грунтов интервал изменения K_d для цезия варьировал от 7.1 $\text{см}^3/\text{г}$ (песчаные карбонатные грунты, [334 до $7,6 \cdot 10^2$ $\text{мл}/\text{г}$ для карбонатных пород, содержащих более 50% глины и наносов [362].

Псевдоколлоидный перенос, например, на глинистых частицах может играть важную роль в миграции цезия.

Таким образом, миграция цезия с подземными водами определяется следующими факторами:

- катионным обменом на сорбционных участках глинистых минералов;
- образованием комплексов на поверхностях оксидов и гидроксидов металлов;
- псевдоколлоидный перенос на глинистых частицах.

1.2.8 Поведение стронция в окружающей среде

^{90}Sr [$t_{1/2} = 28.1$ лет] как продукт распада урана, является важным радионуклидом для радиоэкологии. Стронций в растворе в основном присутствует в виде иона Sr^{2+} . Эта фаза

доминирует на интервале рН от 3 до 10. При рН от 3 до 8,5 Sr^{2+} составляет около 98% от общей его концентрации в растворе. Оставшиеся 2 % составляет нейтральная форма SrSO_4 . При значениях рН от 9 до 10 вклад формы SrCO_3 составляет от 2 до 12%. При значениях рН выше 9 более важным становится форма SrCO_3 . Таким образом, в случае грунтов с высокой щелочностью стронцианит (SrCO_3) контролирует концентрацию металла в растворе. Ионный радиус Sr^{2+} 1.12 Å, схож с радиусом Ca^{2+} (0,99 Å) [129]. Поэтому, стронций, как аналог кальция, может замещать его в структуре различных минералов.

Наиболее важными параметрами, влияющими на K_d для Sr являются ЕКО, рН и концентрации кальция и стабильного стронция в окружающей среде. В работах [320; 329] была обнаружена прямая корреляция между значениями рН раствора и K_d для стронция, что, возможно, является результатом конкуренции между ионом водорода и ионом стронция за обменные участки, что приводит к увеличению его сорбции с увеличением значений рН. Значения K_d для стронция могут уменьшаться в растворах со слабой ионной силой до менее, чем 5 мл/г, а также в растворах с сильной ионной силой, что связано с тем, что кальций является важным конкурирующим катионом, влияющим на K_d для ^{90}Sr [197, 355].

У стронция есть малая склонность образовывать комплексы с неорганическими лигандами [129]. На растворимость свободного иона Sr^{2+} мало влияет присутствие большинства неорганических анионов. Стронций формирует слабые водные комплексы с карбонатом, сульфатом, хлоридом и нитратом [180]. В работах радиоэкологов считается, что 100% стронция существует в виде свободного иона Sr^{2+} , без коллоидных фаз [380] поскольку стронций не образует сильных комплексов с фульвиновыми и гуминовыми кислотами. Таким образом, комплексообразование с органическими и неорганическими лигандами мало влияет на формообразование стронция в грунтовых водах.

Наиболее распространённые минеральные фазы Sr представлены целестином (SrSO_4) и стронцианитом (SrCO_3), которые, как правило, имеют включения Ca в виде ангидрита (CaSO_4) и кальцита (CaCO_3). В кислых условиях большинство соединений стронция легко растворимы. Однако, в щелочных условиях стронцианит является стабильной фазой и будет контролировать концентрацию стронция в растворе. При этом концентрации растворенного стронция в большинстве природных вод находятся обычно ниже предела растворимости содержащих стронций минералов.

Из-за того, что стронций обычно находится в значительно меньших концентрациях, чем кальций, он обычно не образует собственных чистых фаз [129]. Поэтому, он формирует твердые растворы с кальцитом и ангидритом. Кальцит может допустить замещение стронцием до нескольких сотен на миллион, пока не начнется образование стронцианита. Также стронций может соосаждаться с барием, образуя $(\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x)\text{SO}_4$ в более щелочных условиях [51].

Сорбция ^{90}Sr во многих случаях обратима; поскольку стронций легко десорбируется с поверхности почвы. Некоторые исследования указали, что некоторая доля ^{90}Sr , сорбированного в почвах, не может быть легко десорбирована [84]. Например, в работе [354], показан факт иммобилизации стронция внутри твердых карбонатных и фосфатных фаз. В осадках, взятых из водораздела White Oak Creek на участке DOE's Oak Ridge Site [94], определили, что большинство ^{90}Sr , присутствующего на осадке, плохо (де)сорбируется или обменивается.

Таким образом, миграция стронция с подземными водами определяется следующими факторами:

- катионным обменом на сорбционных участках глинистых минералов;
- формированием фаз с кальцийсодержащими минералами;
- иммобилизации стронция внутри твердых карбонатных и фосфатных фаз.

1.2.9. Поведение технеция в окружающей среде

Технеций-99 образуется при делении ^{235}U и имеет длительный период полураспада, а также высокую мобильность в окислительных условиях. На каждую тонну обогащенного уранового топлива (3% ^{235}U) образуется почти 1 кг ^{99}Tc [166, 13]. При воздействии атмосферы или любой умеренно окисляющей среды (200 мВ) технеций существует в растворе виде пертехнетат-аниона (TcO_4^-), который хорошо растворим в воде (11 моль/л [83, 174]). Даже в восстановленном состоянии растворимость Tc(IV) составляет 3,08 М или 190 Бк/л.

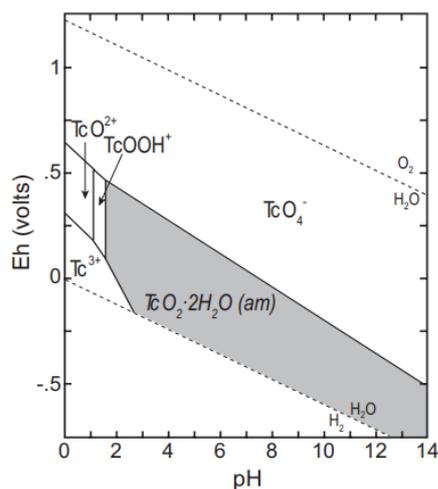


Рисунок 9. Диаграмма Пурбэ для технеция [201].

При высоких значениях pH (9,5) растворимость $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ увеличивается за счет присутствия карбонатных форм $\text{Tc}(\text{OH})_2\text{CO}_3$, $\text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3$, $\text{Tc}(\text{OH})(\text{CO}_3)_2$, и $\text{Tc}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ [201]. При значениях pH выше 13,5 растворимость $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ увеличивается линейно, что, вероятно, связано с образованием формы $\text{TcO}(\text{OH})_3$ (рис. 9).

Последние исследователи показали, что в солянокислой среде в растворах хлоридов от $1 \cdot 10^3$ до 5М технеций, образует растворимые комплексы TcCl_6 и TcCl_4 . Хотя преобладание

восстановительных условий является необходимым условием для восстановления Tc, доступность и стерическое распределение доноров электронов имеет гораздо более важное значение. Растворимость Tc(IV) также осложняется склонностью к более легкому образованию аморфного диоксида технеция (TcO₂), чем его кристаллического аналога в широком диапазоне условий pH. Как и TcO₂ · nH₂O, растворимость TcO₂ (am) не зависит от pH в диапазоне от кислых до щелочных условий, но она в 10 раз более растворима [65].

Подвижность Tc(IV) в подземных водах может быть увеличена за счет комплексообразования с растворенным органическим веществом. Исследователи в работах [153, 154, 252, 333, 357, 358] показали увеличение растворимости твердых частиц гидратированного Tc(IV) с увеличением содержания естественного растворенного ОБ в 10⁴ раз, что указывает на важность некоторых типов ОБ для геохимического поведения технеция (IV).

Из-за анионной формы пертехнетат слабо сорбируется на природных твердых фазах. Например, в работе [417] установлено, что при использовании 22 различных почв значения K_d для Tc составляли от 0,007 до 2,8 мл/г. На большинстве геологических образцов значения K_d пертехнетата не превышает 2 мл/г [125]. Наиболее перспективными для иммобилизации технеция являются железосодержащие породы и минералы. Tc осаждается на поверхности магнетита ([Fe₂Fe²⁻³]O₄) [107, 128], гетита [-FeO(OH)] [306], ферригидрита [Fe(OH)₃] [433], "зеленой ржавчины" [гидроксиды Fe(II)/Fe(III), содержащие сульфат, карбонат или хлорид] [304], макинавита (тетрагональный FeS) [227; 415], пирротина (Fe₇S₈) и грейгита (Fe₃S₄) [413], аморфного FeS [226] и пирита (FeS₂) [87]. Также сообщалось об осаждении Tc на стибните (As₂S₃) [305], корунде (Al₂O₃) и диаспоре [AlO(OH)] [307]. Силикаты и филлосиликаты содержащие Fe(II), включая амфибол и хлорит также вызывают восстановление и осаждение Tc(IV) [107, 181]. Во всех вышеперечисленных случаях полагается, что главную роль играет железо II, обеспечивающее восстановительную реакцию, а скорость восстановления сильно контролируется не только формой Fe (II) (водной, структурной, (водная, структурная или сорбированная), типом фазы восстановленного железа. Кроме того, на иммобилизацию технеция сильно влияет кинетика гетерогенного осаждения на поверхности или внутри Fe(II)-содержащих фаз. В основном, оксидные, гидроксидные и сульфидные фазы Fe(II), как сообщается, способствуют осаждению соединений Tc(IV). Важно отметить, что взаимодействие Tc(IV) с структурным Fe(II) предотвращает повторное окисление технеция, поскольку, когда Tc связан с (окси)гидроксидами и сульфидами железа, Tc может оставаться в восстановленном состоянии, даже если остальная часть материала становится окисленной. Исследования [415] и [227] показали, что Tc, связанный с сульфидными фазами, тоже устойчив к реокислению. При окислении восстановленного технеция в макинавите (тетрагональный FeS), по данным EXAFS из макинавита образуется гетит [FeO(OH)], а технеций остается в восстановленном состоянии.

Данные EXAFS показывают, что связи Tc(IV) переходят от S к O и что Tc(IV) может быть включен в структуру гетита. Из-за одинакового размера катионов Tc(IV) и Fe(III) (78,5 пм) это вполне вероятное замещение при условии, что присутствует ион, компенсирующий заряд, или твердое тело образует дефектную структуру. Также в работе [415] сообщалось, что при окислении FeS, Tc оставался восстановленным и был связан с O, а не с S. Эксперименты, проведенные в исследовании [304], показали, что зеленая ржавчина, слоистые (окси)гидроксиды, содержащие Fe(II) и Fe(III) с межслойными сульфатными или карбонатными анионами, восстанавливает сорбированные на поверхности пертехнетат-ионы и образует TcO₂. При повторном окислении зеленая ржавчина превращается в гетит, но Tc остается восстановленным и фактически неподвижным. Tc(IV), как оказалось, также содержится в фазах зеленой ржавчины, которые связаны с сидеритом. Повторное окисление и мобилизация Tc происходили медленно, поскольку Tc(IV) защищен от окисления оксидом Fe или его продуктами реакции. Причина быстрого восстановления Tc(VII), добавленного в восстановленный осадок, связана с присутствием сорбированного Fe(II) на поверхностях минералов, особенно гетита или ферригидрита. Восстановление Tc(VII) не ограничивается исключительно присутствием Fe(II), сорбированного на минеральных поверхностях. Исследования, приведенные в работах [144] и [307] показали, что Tc, включенный в Fe(II)-содержащие филлосиликаты вдоль трещин или дефектов, также может быть восстановлен до Tc(IV). Fe-содержащие ди- и триоктаэдрические филлосиликаты в различных состояниях выветривания распространены в большинстве осадочных отложений и могут быть важным поглотителем восстановленного Tc. Как сообщают Фредриксон и другие [307] восстановленный Tc, включенный в диффузионно ограниченные пространства, например в филлосиликатах, устойчив к окислению, тогда как Tc(IV) на незащищенных минеральных поверхностях он быстро реокисляется при контакте с воздухом или окисляющими растворами. Устойчивость к повторному окислению, по-видимому, зависит от ограничения диффузии кислорода в филлосиликаты.

Ряд исследователей сообщили, что технеций менее подвижен в почвах, содержащих природное твердое органическое вещество (ОВ) [79; 236; 379; 421]. Имобилизация технеция органическим веществом представляется очень прочной; добавление комплексообразователей, таких как ЭДТА и ДТПА, приводит лишь к незначительной резолюбилизации технеция [236]. В этом же исследовании было предложено, что особенно прочные связи между Tc(IV) и гуминовыми кислотами возникают на гидроксильных участках.

Ряд исследований показывают возможность формирования технециевых коллоидных фаз. В экспериментах с относительно высокими концентрациями технеция (10⁻⁵ М) несколько исследователей сообщили об образовании коллоидов технеция при умеренно кислых значениях

pH [245]. Другие исследователи сообщили о наличии коллоидов технеция в щелочной среде, содержащей высокие концентрации ионов Cl^- и SO_4^{2-} [401]. В этих экспериментах, в которых технеций был восстановлен до Tc(IV) , образование коллоидных частиц увеличило кажущуюся растворимость гидратированного $\text{TcO}_2(\text{s})$ в 100 раз. В работах [359 360] показано, что коллоиды Tc будут конденсироваться из растворов пертехнетата, подвергнутых радиолизу при кислотных и почти нейтральных значениях pH.

Таблица 4. Формы миграции радионуклидов в подземных водах

Радионуклид	T _{1/2} , годы	Доминирующая Форма	K _d ВВ и ДО, см ³ /г		Коллоидообразование*		УВ питьевая вода, Бк/кг
			[104]	[63]	Псевдо- коллоид	Истинный коллоид	
²⁴¹ Am	432,6	Комплексная (гидроксид)	5×10 ³	1.2×10 ^{5****}	+	+	0,69
¹³⁴ Cs	2,07,	Ионная	1×10 ³	2.9×10 ^{4****}	+	-	7,2
¹³⁷ Cs	30,17						11
¹²⁹ I	1,57·10 ⁷	Ионная	10	-	-	-	1,3
²³⁷ Np	2,14·10 ⁶	Ионная (окисл.усл.)	10**	-	+	+	1,3
²³⁸ Pu	87,7,	Комплексная	1×10 ⁵	2.4×10 ^{4****}	+	+	0,6
²³⁹ Pu	2,41·10 ⁴ ,						0,55
²⁴⁰ Pu	6,56·10 ³						0,55
²²⁶ Ra	1,60·10 ³	Ионная	5×10 ²	7.4×10 ^{3*****}	+	-	0,46
⁷⁹ Se	2,95·10 ⁵	Ионная	5×10 ^{0*****}		+	-	53*****
⁹⁰ Sr	28,90	Ионная	1×10 ³	-	+	-	4,9
⁹⁹ Tc	2,11·10 ⁵	Ионная	5×10 ⁰	-	+	-	210
²³² Th	1.405×10 ¹⁰	Комплексная	1×10 ⁴	1.9×10 ^{5*****}	+	+	0,6
²³⁵ U	7,04·10 ⁸ ,	Комплексная (анионная карбонатная)	5×10 ¹	-	+	+	2,9
²³⁸ U	4,47·10 ⁹						3

Таблица 5. Мобильность радионуклидов в разных окислительно-восстановительных условиях

Условия		Мобильность				
		Очень высокая	Высокая	Средняя	Низкая	Очень низкая
Eh	Окислительные	H, Cl, I, Tc, C, Se	Mo, U, Se, Ca, F, Sr, Ra, Co, Ni, Ag	Cu, Co, Ni, Cd	Sb, Cs, Tl	Zr, Th, PЗЭ, Pu, Am
	Восстановительные	H, Cl, I, B, C, Se	Ca, F, Sr, Ra	As, Cd, Hg	Si, P, K, Fe, Mn	Zr, Th, PЗЭ, Mo, V, U, Se, Co, Sb, Cs, U, Pu, PЗЭ, Am
pH	Кислые	H, Cl, I, C, Se	Mo, V, U, Se, Re, Ca, Na, Mg, F, Sr, Ra, Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au	As, Cd	Si, P, K, Pb, Li, Rb, Ba, Be, Bi, Sb, Cs, Fe, Mn	Ti, Zr, Th, PЗЭ, Am
	Нейтральные и щелочные	H, Cl, I, Mo, U, Se, C	Ca, Na, Mg, F, Sr, Ra	As, Cd	Ba, Be, Bi, Sb, Cs	Ti, Sn, Te, Cr, Zr, Th, Co, Ni, PЗЭ, Am

Таким образом, миграция технеция с подземными водами определяется следующими факторами:

- процессами образования неорганических водорастворимых комплексов;
- образованием комплексов на поверхностях оксидов и гидроксидов металлов;
- Eh среды (кислотно-основной обстановкой);
- процессами образования органических комплексов;
- Образованием коллоидных и псевдоколлоидных форм.

Обобщенные данные по формам миграции наиболее распространенных радионуклидов в подземных водах приведены в табл.4. В табл.5 приведена общая оценка мобильности радионуклидов. Наиболее опасными с точки зрения миграционной активности являются H, Cl, I, Tc, S, Se, H, Mo, U, C.

1.3. Загрязнение подземных вод соединениями азота, серы и железа

1.3.1. Формы азота в окружающей среде

Азот является одним из самых распространенных элементов на Земле, при этом большая его часть находится в свободном состоянии в атмосфере. Масса растворённого в гидросфере азота составляет около $2 \cdot 10^{13}$ т, кроме того, примерно $7 \cdot 10^{11}$ т азота содержится в гидросфере в виде соединений.

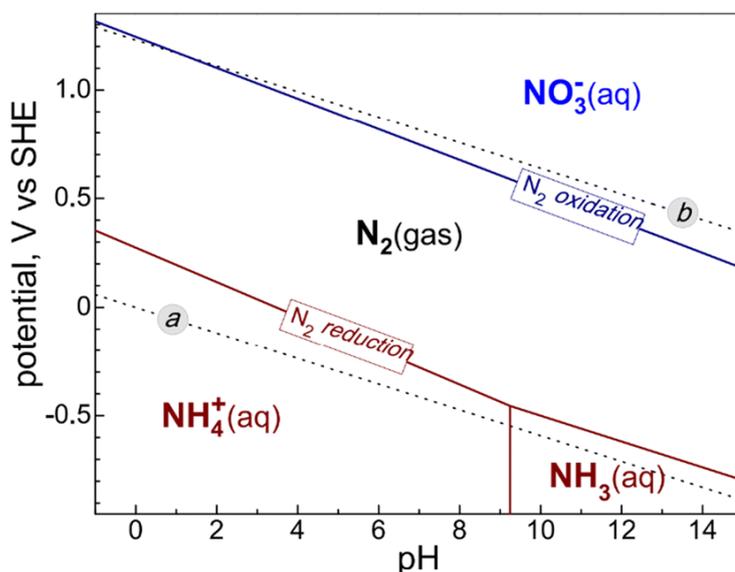


Рисунок 10. Диаграмма Пурбэ для азота [95].

Почва содержит сравнительно небольшое количество азота, преимущественно в виде солей азотной кислоты [21]. Основной геохимический цикл азота между атмосферой, гидросферой и литосферой преимущественно имеет биологическую природу. Являясь одним из наиболее биологически значимых элементов, азот входит в состав всех белков и нуклеиновых кислот, некоторых гормонов и медиаторов, нуклеопротеидов и хлорофилла. Большое разнообразие азотсодержащих органических молекул и его биологическая роль органических и

неорганических форм азота обусловлены тем, что он может находиться в степенях окисления от +5 до -3 (рис. 10).

Активное внесение нитратных и аммонийных удобрений в сельском хозяйстве, использование азотной кислоты на стадиях растворения минерального сырья, получения и переработки различных металлов приводит к попаданию окисленных и восстановленных форм азота в окружающую среду. В водопользовании установлены жесткие ограничения на содержание продуктов азота в воде. В России по нормам СанПиН ПДК по содержанию нитратов в питьевой воде составляет 45 мг/л, нитритов 3 мг/л, аммония 2 мг/л в пересчете на азот. Однако, важно добавить, что для оценки токсичности необходимо учитывать различные физико-химические параметры воды. Так, токсичность аммония значительно возрастает при значениях pH более 8,5 поскольку в этих условиях он переходит в более токсичный аммиак.

Одним из наиболее опасных источников попадания в подземные воды азотосодержащих загрязнителей является уранодобывающая и ураноперерабатывающая индустрия. Поступление азота в водные стоки может формироваться за счет смыва загрязняющих веществ с территории промышленной площадки с дождевым стоком и водами снеготаяния. Значительную долю азотсодержащих стоков (преимущественно азотнокислых) дают отходы обогащения урановой руды в хвостохранилищах [339]. Отходы сублиматных заводов в твердом виде приводят к загрязнению подземных вод ионами аммония. В результате накопления больших объемов радиоактивных отходов в открытых бассейнах-хранилищах, образовавшихся на радиохимических предприятиях при Пурекс процессе, также происходит загрязнение подземных вод нитратными формами азота. Аммонийный азот в неионизированной (NH_3) и ионизированной форме (NH_4^+) попадает в грунтовые воды с фильтраатами полигонов захоронения твердых бытовых отходов, с сточными водами предприятий и другими промышленными жидкостями, такие как охлаждающая вода на коксохимических и газовых заводах.

Важно отметить, что все формы азота в ионной форме имеют высокую растворимость и являются основными макрокомпонентами всех отходов радиохимических предприятий. Как было сказано выше, высокие концентрации нитратов приводят к повышению редокс потенциала системы что негативно сказывается на растворимости ряда радионуклидов в окисленных формах. Содержание аммония также приводит к увеличению миграционной активности ряда металлов в аммонийных комплексах.

1.3.2 Формы серы в окружающей среде

Сера является распространенным элементов в геосфере (содержание серы в земной коре составляет $4,7 \times 10^{-2}$, в почве – $8,5 \times 10^{-2}$, в океане – $8,8 \times 10^{-2}$ % [11] и в зависимости от окислительно-восстановительных условий она может встречаться в окислённом состоянии в

виде сульфата или восстановленном в виде сульфида. В геосфере сера может быть восстановлена до более низких стабильных состояний окисления (элементарная сера или сульфидная) в аноксических условиях (рис. 11). Одним из механизмов окисления и восстановления серы в геосфере является микробная активность. Анаэробные микроорганизмы могут использовать сульфат в качестве окислителя в метаболических процессах. Кроме того, биологические процессы являются основным механизмом включения сульфата в органические соединения.

Для низших и высших степеней окисления серы характерны минеральные фазы, обеспечивающие высокую стабильность элемента. Для окисленной формы к таким минералам относятся сульфат кальция и его гидраты (гипс), бария (барит), меди (хальканит), стронция (целестин) и более сложные формы, например гидросульфоалюминат кальция (эттрингит), смешанный основной сульфат калия и железа (ярозит) для восстановленной сульфид марганца (алабандин) железа-мышьяка (арсенопирит), мышьяка (аурипигмент), меди-железа (борнит), цинка (вюрцит, сфалерит), свинца (галенит), ртути (киноварь). Наиболее распространены сульфидные минералы железа: FeS_2 (пирит), полиморфная форма (пирротин) полисульфид (марказит), железа-никеля (пентландит), железа-меди (халькопирит) и другие [138]. Окислительное растворение этих минералов может привести к появлению сульфатов в подземных водах, как в естественных условиях, так и при добыче и хранении сульфидных руд.

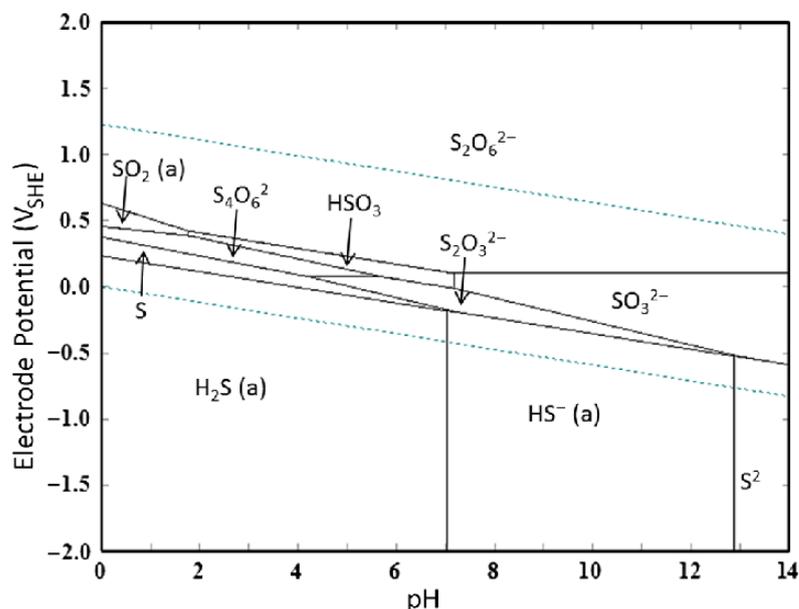


Рисунок 11. Диаграмма Пурбэ для серы [364].

Таким образом наиболее распространенной и самой подвижной формой серы в подземных водах является сульфат-ион. Содержание сульфата в подземных водах и варьируется от 1 до 2000 ppm в зависимости от топографии и геологических условий местности. На международном уровне стандарт сульфатов для питьевой воды установленный

ВОЗ, составляет 250 ppm, а допустимый предел – до 400 ppm. [219] исследовали геохимическую эволюцию подземных вод северо-востока Мексики и сообщили о максимальной концентрации сульфатов 934 промилле. Гидрогеохимические характеристики аллювиального водоносного горизонта в Мадриде, Испания, исследовали и сообщили, что средняя концентрация сульфатов составляет 775,58 ppm, что может быть связано с растворением кальцита, гипса и доломита в водоносном горизонте [263]. В подземных водах северо-запада Намибии максимальное значение концентрации сульфата сульфидного происхождения составило 978 ppm [221].

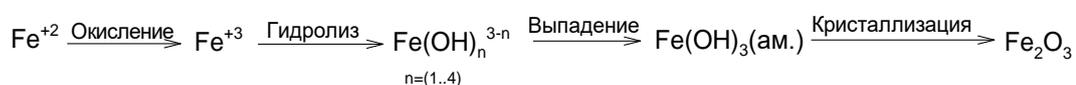
Антропогенными источниками попадания сульфатов в подземные воды являются также атмосферное осаждение газообразных форм, использование сульфатных удобрений в сельском хозяйстве, добыча и переработка угля, химическая промышленность, цементная промышленность, сжигание угля, его хранение, а также хранение отвалов тепловых электростанций, хранение строительных материалов из гипса и цемента.

Наибольший вклад в загрязнение серой вносят рудодобыча и переработка руд. Важным источником сульфатов в подземных водах является хранение твердых отходов рудопереработки и других химических предприятий, использующих серную кислоту в качестве растворителя. К таким предприятиям относятся уранодобывающая и ураноперерабатывающая промышленность, а также радиохимические предприятия.

1.3.3. Формы железа в окружающей среде

Железо является одним из самых распространённых элементов геосферы (4,65%) и находится преимущественно в составе железо-кислородных, железо-никелевых, железо-сульфидных минералов. В зависимости от присутствия кислорода железо закисную или окисную форму. Закисное железо FeO находится преимущественно в мантии и земной коре, окисное железо Fe₂O₃ в верхних, наиболее окисленных осадочных породах [10]. В подземной воде содержание железа в растворённом виде обычно колеблется в пределах от 0.5 до 20 мг/дм³. Например, в Центральном регионе, включая Подмоскowie – от 0.5 до 10 мг/дм³, наиболее часто 3-5 мг/дм³. отечественные и зарубежные нормативы по содержанию железа в воде потребителя требуют максимального его содержания не выше 0.3 мг/дм³.

В бескислородной обстановке воды могут иметь содержание железа до 20-25 мг/дм³ в нейтральных, и 1-2 мг/дм³ в слабощелочных условиях. При наличии в системе растворённого кислорода Fe (II) окисляется до Fe (III), а последнее подвергается гидролизу и осаждению с последующей перекристаллизацией и дегидратацией в последовательности:



Распределение форм водного Fe (III) в зависимости от pH в слабоминерализованном растворе, представлен на Рис. 12а.

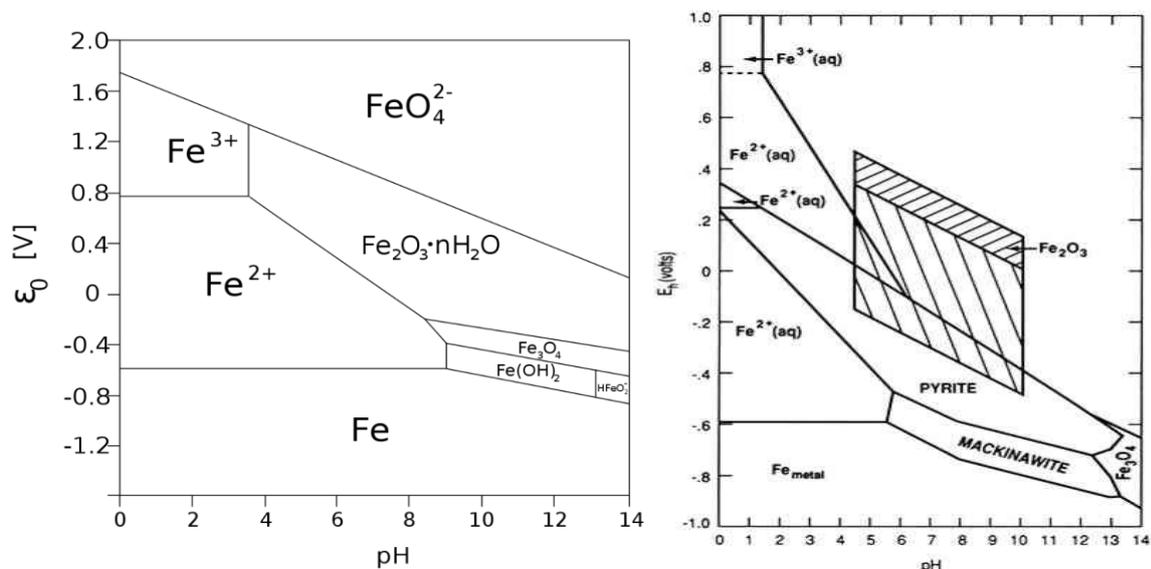


Рисунок 12. Распределение форм железа в растворе (а) и в твердой фазе (б) [310].

В кислой среде при значениях pH 4 в растворе существует свободный ион Fe^{+3} при значениях pH выше 4 доминирующая форма переходит от $Fe(OH)^{+2}$ к $Fe(OH)_2^+$. При нейтральных значениях pH основной формой является гидроксокомплекс $Fe(OH)_3^0$, при pH около 11, доминирует комплекс $Fe(OH)_4^-$. Содержание Fe (III) в растворе лимитируется растворением оксигидридов железа. Отстоявшийся аморфный оксигидроксид Fe (III) в нейтральных pH и окислительной обстановке имеет растворимость около 0.6 мкг/дм^3 , что на три порядка выше, чем наблюдаемая растворимость гётита (рис. 12 б).

Высокие реальные концентрации железа могут формироваться в водах за счет его комплексообразования с гумусовыми кислотами. Особенную роль в транспорте железа в восстановительных условиях в присутствии органического вещества играют фульвокислоты, способствующие разложению окислов железа как в процессе восстановительного растворения оксигидридов железа, так и в процессе растворения с образованием устойчивых комплексных соединений. Органические комплексы способны связывать до 90% Fe (II) и до 100% Fe (III).

Имеющие наибольшее значение минералы, содержащие железо, могут быть разделены на следующие четыре группы в зависимости от их химического состава: 1) окислы железа; 2) углекислое железо; 3) кремнистое железо и 4) сернистые соединения железа. Названия и перечень этих минералов представлены в табл. 6.

Таблица 6. Основные железосодержащие минералы и их биофильность [247]

Минерал	Формула	Плотность, г/см ³	Растворимость в воде	Биофильность
Аваруит	Ni ₃ Fe	7.8-8.22	-	-
Аугит	(Ca _x Mg _y Fe _z)(Mg _{y1} Fe _{z1})Si ₂ O ₆	3.19 -3.56	-	-
Аксинит	Ca ₂ Fe ²⁺ Al ₂ BSi ₄ O ₁₅ OH	3.25 -3.28	-	-
Актинолит	Ca ₂ (Mg _{4.5-2.5} Fe _{0.5-2.5})Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	3.03 -3.24	-	+
Альмандин	Fe ²⁺ ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	4.31	-	-
Андрадит	Ca ₃ Fe ³⁺ ₂ (SiO ₄) ₃	3.8 - 3.9	-	-
Анкерит	Ca(Fe ²⁺ ,Mg)(CO ₃) ₂	2.93 -3.10	-	+
Антофиллит	(Mg,Fe) ₇ (OH) ₂ [Si ₈ O ₂₂]	2.85 -3.57	-	+
Арсенопирит	FeAsS	5.9 - 6.2	-	-
Астрофиллит	K ₂ NaFe ²⁺ ₇ Ti ₂ Si ₈ O ₂₆ (OH) ₄ F	3.2 - 3.4	-	-
Бабингтонит	Ca ₂ (Fe,Mn)FeSi ₅ O ₁₄ (OH)	3.34 -3.37	-	-
Биотит	K (Mg, Fe) ₃ [Si ₃ AlO ₁₀] [OH, F] ₂	2,8 - 3,4	-	-
Браннерит	(U, Ca, Th, Y) (Ti, Fe) ₂ O ₆	4.2 - 5.43	-	+/-
Везувиан	Ca ₁₀ (Mg,Fe) ₂ Al ₄ [OH ₄ (SiO ₄) ₅ (Si ₂ O ₇) ₂]	3,35 -3,45	-	-
Вивианит	Fe ²⁺ ₃ (PO ₄) ₂ · 8H ₂ O	2.67 -2.69	-	+
Геденбергит	CaFe ²⁺ Si ₂ O ₆	3,5-3,6	-	-
Гематит	Fe ₂ O ₃	5.26	-	+
Гётит	FeO(OH)	3,3—4,3	-	-
Даналит	Be ₃ Fe ²⁺ ₄ (SiO ₄) ₃ S	3.28 -3.46	-	-
Джемсонит	Pb ₄ FeSb ₆ S ₁₄	5.63	-	-
Ильваит	CaFe ²⁺ ₂ Fe ³⁺ Si ₂ O ₇ O(OH)	3,99-4,05	-	-
Колумбит	Fe ²⁺ Nb ₂ O ₆ to Mn ²⁺ Nb ₂ O ₆	5,2 - 8,1	-	-
Кордиерит	(Mg,Fe) ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈ ·nH ₂ O	2,58 -2,66	-	+
Крокидолит	Na ₂ (Fe ²⁺ , Mg) ₃ Fe ₂₃ +Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	3,2-3,3	-	-
Лазулит	(Mg,Fe ²⁺)Al ₂ (OH,PO ₄) ₂	3.12 -3.24	-	-
Лимонит	FeOOH·(Fe ₂ O ₃ ·nH ₂ O)	3,3—3,9	-	-
Магнетит	Fe ²⁺ Fe ³⁺ ₂ O ₄	5.175	-	+
Марказит	FeS ₂	4.887	-	-
Оливин	(Mg,Fe) ₂ [SiO ₄]	3,27 -3,37	-	—
Пентландит	(Ni _x Fe _y) _{Σ9} S ₈	4,6 - 5,0	-	-

Пирит	FeS_2	4.8 - 5	-	+
Пирротин	Fe_{1-x}S	4.58 - 4.65	-	-
Рибекит	$[\text{Na}_2][\text{Fe}^{2+}_3\text{Fe}^{3+}_2]\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	3,28 - 3,44	-	+/-
Родонит	$\text{CaMn}_3\text{Mn}[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$	3.57 - 3.76	-	-
Сидерит	FeCO_3	3.96	-	+/-
Скородит	$\text{Fe}^{3+}\text{AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.27	-	-
Ставролит	$\text{Fe}^{2+}_2\text{Al}_9\text{Si}_4\text{O}_{23}(\text{OH})$	3.74 - 3.83	-	-
Тетраэдрит	$\text{Cu}_6(\text{Cu}_4\text{C}^{2+}_2)\text{Sb}_4\text{S}_{12}\text{S}$	4.97	-	-
Фаялит	$\text{Fe}^{2+}_2\text{SiO}_4$	4.39	-	-
Франклинит	$\text{Zn}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$	5.07 - 5.22	-	-
Халькопирит	CuFeS_2	4.1 - 4.3	-	-
Циннвальдит	$\text{K}(\text{Li},\text{Fe},\text{Al})_3(\text{OH},\text{F})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$	2,9 - 3,0	-	-
Эвдиалит	$\text{Na}_{15}\text{Ca}_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3\text{Si}(\text{Si}_{25}\text{O}_{73})(\text{O},\text{OH},\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl},\text{OH})_2$	2.74 - 3.1	-	-
Эпидот	$(\text{CaCa})(\text{AlAlFe}^{3+})\text{O}[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4](\text{OH})$	3.38 - 3.49	-	-
Ярозит	$\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	2.9 - 3.26	-	+

Ферригидрит (FeOOH) является наименее закристаллизованным из оксигидроксидов железа, образуется в процессе быстрого окисления Fe (II), после чего следует быстрый гидролиз свободного иона Fe^{3+} . Низкая степень кристалличности ферригидрита объясняется вакантными участками железа и замещением атомов кислорода группами воды и гидроксил-ионами. Обычно удельная площадь поверхности очень высока. Со старением ферригидрит трансформируется в более термодинамически стабильные гётит и гематит.

Гётит ($\alpha\text{-FeOOH}$) является наиболее стабильным из приведенных оксигидроксидов. Образуется в процессе медленного окисления Fe (II) в нейтральных pH, за чем следует образование зародышей кристаллизации и осаждение минерала. Образование гётита более вероятно в карбонатных средах.

Лепидокрокит ($\gamma\text{-FeOOH}$) формируется при пониженных pH ($6 < \text{pH} < 7$) при медленном окислении Fe (II). Он имеет в своей структуре плотно упакованные октаэдры, формирующие зигзагообразный слой, связанные OH-связями. O и OH связаны плотной кубической упаковкой.

Магнетит (Fe_3O_4) содержит 72,4% Fe и 27,6% O_2 . Сингония кубическая, вид симметрии гексооктаэдрический, твердость 5,5—6; уд. вес 4,9—5,2. Доля этого минерала в общей добыче железных руд невелика. Однако в некоторых металлургических районах, например на Урале или в Швеции, магнетитовые руды являются преобладающими.

В природных условиях магнетит, сохраняя свое кристаллическое строение, в той или иной степени окисляется. Содержание кислорода в магнитном железняке в этом случае уже не отвечает полностью формуле Fe_3O_4 или $FeO \cdot Fe_2O_3$.

Гематит. В химически чистой окиси железа содержится 70% Fe и 30% O_2 . В природе известны две полиморфные модификации окиси железа: устойчивая α - Fe_2O_3 (тригональной сингонии) и неустойчивая γ - Fe_2O_3 (кубической сингонии), обладающая сильномагнитными свойствами и носящая название маггемита. Гематит представлен первой модификацией. Цвет кристаллических разностей гематита железо-черный до стально-серого. Удельный вес гематита 5,0—5,3, твердость 5,5—6. Гематит составляет основу важнейших в мире месторождений железной руды. Связанные с породами различных геологических периодов, эти руды широко распространены в разнообразных видах. Многие из этих видов названы по их отличительным особенностям; например, красный железняк, оолитовый красный железняк, железистая слюда, красная стеклянная голова и т. д.

Бурые железняки. Долгое время считалось, что окись железа образует с водой следующие химические соединения: турьит $2Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ (66,31% Fe и 5,3% гидратной воды); гетит $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ (62,92% Fe и 10,1% гидратной воды); лимонит $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ (59,88% Fe и 14,43% гидратной воды); ксаптоондерит $Fe_2O_3 \cdot 2H_2O$ (57,14% Fe и 18,36% гидратной воды); лимнит $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ (52,3% Fe и 25,3% гидратной воды). В последнее время в результате рентгенометрических исследований установлено, что в действительности окись железа образует с водой одно химическое соединение с отношением $Fe_2O_3 : H_2O = 1:1$, обладающее определенной кристаллической решеткой. Все более богатые водой разности гидроокислов железа по существу являются гидрогелями, а не соединениями определенного состава. Они, как правило, содержат адсорбированную воду в различных количествах.

Карбонаты железа. Важнейшим представителем этой группы является сидерит, железный шпат или шпатовый железняк ($FeCO_3$ (48,3% Fe и 37,9% CO_2)). Из изоморфных примесей чаще всего присутствуют углекислые марганец и магний. Сингония сидерита тригональная. При выветривании сидерит окисляется с образованием лимонита, гетита.

Силикаты железа. Силикаты железа входят как примеси в состав некоторых железных руд. К силикатам железа относят много минералов, например группу хлоритов, одним из представителей, которых является шамозит (примерная формула $4FeO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 4H_2O$). Содержание FeO в этом силикате колеблется от 34,3 до 42,5%. Из минералов других групп, содержащих силикаты железа, следует назвать нонтронит, состав которого определяется формулой: $m \{Mg_3[Si_4O_{10}] [OH]_2\} p \{(Fe, Al)_2[Si_4O_{10}] [OH]_2\} nH_2O$, альмандин $Fe_3Al_2[SiO_4]_3$; андрадит $Ca_3Fe_2[SiO_4]_3$.

Сернистые соединения железа. Одним из минералов, представляющих эту группу, является пирит (серный колчедан, железный колчедан) FeS_2 , содержащий 46,7% Fe и 53,4% S. Вследствие высокого содержания серы минералы, содержащие сернистые соединения железа, в качестве железных руд не применяются. Марказит представляет собой полиморфную разность FeS_2 и имеет ромбическую сингонию (пирит имеет кубическую сингонию).

Вивианит ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) минерал из класса фосфатов железа образующий чёрные удлинённые кристаллы и радиально-лучистые агрегаты. Он является гипергенным минералом и образуется в восстановительных условиях осадочных сидеритовых месторождений железа. Вивианит встречается в торфяниках и бурых железняках.

1.4. Роль коллоидного и псевдоколлоидного транспорта радионуклидов

Поведение радионуклидов и тяжелых металлов в гидросфере зависит от их физико-химических характеристик: степени окисления, химической формы и состояния в растворе. Помимо своих истинно растворенных форм, радионуклиды (в основном актиниды) способны мигрировать в виде органических или минеральных комплексов, а также коллоидных и псевдоколлоидных частиц) [284 и др., 2006; 342] (рис.13).

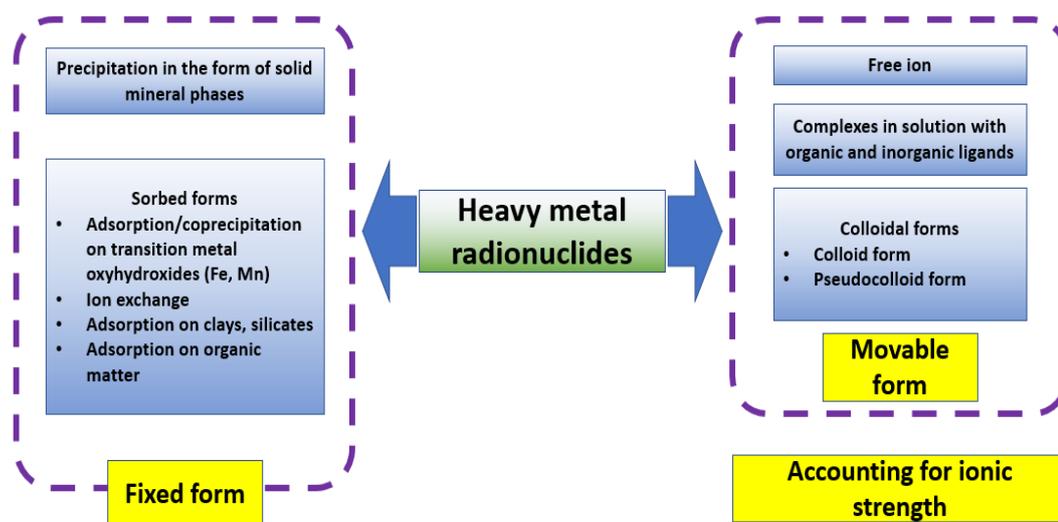


Рисунок 13. Механизмы транспорта радионуклидов в окружающей среде [342].

Транспорт в виде истинных коллоидов обычно происходит в виде оксидов металлов [346], (например, оксидов плутония, PuO_2) [436] псевдоколлоидный транспорт происходит при сорбции актиноидов на поверхности взвешенных и коллоидных частиц оксигидроксидов переходных металлов (Fe, Mn, Ti и др.) [434, 184], а также на поверхности глин (в частности, смектита) [111] и органического вещества [255], причем коэффициент распределения радионуклидов между водой и взвесью зависит от солености воды [149; 373]. Особый интерес представляют механизмы коллоидного и псевдоколлоидного транспорта актиноидов в различных геохимических условиях [191, 336]. Ряд исследований показывает, что коллоидный

транспорт может играть ключевую роль в распределении урана и плутония как в виде истинных коллоидных частиц, так и в составе сложных частиц в железистых, глинистых или органических комплексах [136; 210, 254,255].

Во многих исследованиях наблюдалась усиленная миграция радионуклидов, связанных с коллоидными частицами [111, 135, 151, 191, 284, 285]. Несколько исследований касались образования гидроксоколлоидов An(IV) [66; 148, 338, 254, 275]; имеются некоторые сведения о бактериальном влиянии на мобилизацию и иммобилизацию актинидов в коллоидной форме в подповерхностных средах [141, 292].

Радиоколлоиды условно можно разделить на две группы в зависимости от происхождения: истинный коллоид и псевдоколлоид [89; 175]. Истинный коллоид состоит из частиц коллоидного размера, которые в значительной степени состоят из радионуклидов и их окси-гидроксидов [31]. Коллоидообразование урана может происходить при агрегации частиц восстановленного аморфного диоксида урана. Псевдоколлоид состоит из частиц естественного происхождения. Псевдоколлоидные ураносодержащие частицы могут образовываться при сорбции урана на природных коллоидах (мелких частицах с размерами от 1 до 100 нм). Природные коллоидные частицы могут состоять из глинистых минералов, окси-гидроксидов железа, алюминия и марганца, карбонатов и силикатов, гуминовых и фульвокислот, бактерий и вирусов [31; 139; 191; 193; 200; 260; 402]. Коагуляция органических и неорганических коллоидных частиц может привести к образованию оболочки из гуминовых и фульвокислот на неорганических коллоидных частицах [110; 127; 290; 392].

Важно отметить, что помимо железа основой для псевдоколлоида могут быть частицы других, помимо железа металлов, хрома, цинка, кадмия и т.д. гидролизующихся при значении pH подземных вод. Нередко основой псевдоколлоида могут являться другие актиниды, например торий. Урановые коллоиды могут быть также основой для псевдоколлоидного транспорта других актинидов, плутония, нептуния.

Роль коллоидной формы в переносе урана подземными водами зависит от подвижности коллоидных частиц и доли переносимого коллоидами урана в подземных водах. На основании наблюдения содержания урановых частиц вблизи урановых месторождений рядом исследователей обнаружены [52; 372], частицы размером $5-10^3$ нм которые содержат 0,01-2 масс. % U. В работе [292] указывается, что на частицах размером 15-450 нм содержание U достигало 5-30 %. Сорбция радионуклид-содержащих коллоидных частиц на породах может быть намного слабее, чем сорбция радионуклидных ионов. По этой причине скорость миграции радионуклидов на коллоидных частицах может быть намного выше, чем это предсказывается оценками миграции ионов радионуклидов [165].

Изучение скоростей латерального и вертикального распространения радионуклидов в подземных экосистемах показало, что актиноиды могут сорбироваться и транспортироваться на частицах глины, железа или титана в окислительных условиях и в виде агрегатов на поверхности двуокиси урана в восстановительных условиях [288]. В предыдущих исследованиях мы показали, что на стабильность коллоидных частиц могут влиять различные физико-химические и микробиологические факторы [342].

В среднем коллоидные частицы содержатся в природных водах в количестве $10^8 - 10^{17}$ частиц/л или 0,1–5000 мкг/л. Коллоидные частицы образуются при разрушении горных пород, через которые движутся подземные воды, такие частицы могут представлять собой глинистые минералы, карбонаты, силикаты, оксиды и гидроксиды Si, Al, Mn, Fe, Ti. Кроме перечисленных выше составов коллоидные частицы в природных водах могут быть представлены и органическими веществами, преимущественно гуминовыми или фульвокислотами, а также микроорганизмам. Коллоидные частицы в природных водоемах, способные переносить радионуклиды принято разделять на три группы согласно их происхождению:

Истинные коллоиды – частицы, состоящие в значительной степени из радиоактивных изотопов, а также их оксидов и гидроксидов.

Первичные коллоиды – частицы, сформированные после выщелачивания матрицы РАО (ОЯТ, стекло, цемент) и других инженерных барьеров хранилища – контейнера или бентонитового буфера при их контакте с подземными водами [31].

Псевдоколлоиды – частицы, существовавшие в подземных водах до их контакта с радиоактивными веществами и загрязненные вследствие этого контакта сорбировавшимися на них радионуклидами. Псевдоколлоиды могут представлять собой частицы из глинистых минералов, оксигидроксидов железа, алюминия и марганца, карбонаты, силикаты, гуминовые и фульвовые кислоты, бактерии и вирусы [31].

Коллоидные растворы – считаются термодинамически неустойчивыми системами. Устойчивость в динамике дисперсных систем можно разделить на седиментационную (кинетическую), агрегативную и конденсационную. Устойчивость коллоидных растворов может сохраняться в течение некоторого времени благодаря двум важным аспектам. На коллоидную частицу одновременно воздействуют силы молекулярного притяжения, способствующие агрегации частиц. Также при перекрытии диффузных слоев при сильном сближении коллоидных частиц происходит перераспределение зарядов. Таким образом, между частицами начинают действовать силы электростатического отталкивания. Одновременное воздействие двух противоположных сил обеспечивает устойчивость для коллоидных частиц.

Частицы могут осаждаться на породах или на поверхности движущихся частиц в подземных водах [31]. После коагуляция исходных частиц происходит формирование новых.

При этом сорбционные свойства новых частиц могут отличаться от исходных. Такой процесс коагуляции может влиять на транспорт радионуклидов подземными водами. Таким образом, в зоне возле барьеров безопасности происходит процесс обмена между жидкой и твердой фазами, который может влиять на форму переноса радионуклидов.

Сейчас достаточно хорошо изучен ряд факторов, способствующих коагуляции глинистых коллоидных частиц, к ним можно отнести: повышение температуры и ионной силы раствора (добавление электролита), сильное понижение или повышение величины рН, наличие в растворе магния, кальция, железа, влияние различных видов излучения. И наоборот, устойчивости глинистых коллоидов способствуют органические (высокомолекулярные) соединения и фосфат-ионы [251].

Продукты жизнедеятельности микроорганизмов способны оказывать такое же влияние на коллоидные частицы, как и различные неорганические вещества в природных водах. Существуют исследования, в которых говорится о том, что кроме неорганических веществ в подземных водах находятся и органические вещества, которые также могут образовывать оболочку на поверхности неорганических веществ, что приводит к появлению коллоидов [30]. Воздействие микроорганизмов может приводить к эмульгированию. В качестве эмульгатора могут выступать тонкоизмельченные нерастворимые порошки глины, гипса, сажи, оксидов и сульфидов некоторых металлов.

1.5. Комплексное загрязнение подземных вод в России и мире

Комплексное загрязнение подземных вод в районе хранилищ отходов предприятий добычи, переработки урановых руд и обращения с радиоактивными отходами является наиболее важной экологической проблемой. Компоненты отходов, накопленных в открытых хранилищах, контактирующие с подземными водами оказывают взаимное влияние, часто способствуя их увеличенной растворимости, и миграционной активности. Хотя, как правило, отходы попадают в подобные хранилища после защелачивания гидроксидом кальция в густом пастообразном виде, в зоне контакта пульпы с подземными водами происходит растворение, в первую очередь макрокомпонентов шлама. Попадание нитратов, аммония, сульфатов, карбонатов приводит к увеличению растворимости урана и других актинидов в комплексных окисленных формах. Попадание окисленного железа, хрома, ванадия, марганца и других металлов может способствовать миграции актинидов в виде псевдоколлоидных частиц.

Одним из проблемных участков, связанных с загрязнением подземных вод радиоактивными элементами, является Хэнфордский комплекс, штат Вашингтон. С 1943 по 1989 годы на данном объекте разрабатывались технологии наработки плутония и разделения изотопов в ОЯТ, в результате чего образовались самые разные по составу и объему отходы, включая щелочные и кислые жидкости и шламы, содержащие уран, алюминий и медь, которые

сливались в технологические пруды во избежание загрязнения близлежащей реки Колумбия. Кроме того, за годы производства плутония на территории комплекса было размещено 177 подземных резервуаров для жидких РАО, срок службы которых давно истек. Нарушения в условиях эксплуатации, образование коррозий емкостей привело к утечке в окружающую среду около 4000 м³ отходов, непреднамеренному выбросу урана в верхние водоносные горизонты, ремедиация которых продолжает представлять серьезную проблему [85; 152]

Площадка Селлафилд на северо-западе Англии одна из старейших и крупнейших ядерных площадок в мире, с 70-летней историей переработки и производства электроэнергии. За время существования объекта произошло несколько утечек и разливов, которые привели к загрязнению почв и подземных вод. На площади 6 км² расположено порядка 2600 различных сооружений и около 260 действующих установок, некоторые из которых находятся в эксплуатации уже на протяжении более 60 лет [396]. Одной из главных проблем является загрязнение подземных вод вблизи бассейна-хранилища ОЯТ реакторов Уиндскейл Пайл, которое находилось в эксплуатации с 1952 года и является старейшей изолирующей установкой Селлафилда, изначально предназначавшейся для приема и выдержки топлива, а также удаления оболочек ТВЭЛ. При этом основная активность приходится на шлам, скопившийся на дне бассейна. В некоторых местах толщина слоя шлама достигает 1 м. Всего резервуар содержит 14 000 м³ загрязненной воды, включая 1500 м³ радиоактивного шлама. По приблизительным оценкам в бассейне содержится около 1,3 тонн плутония. В течение следующих двух десятков лет было проведено множество исследований по выявлению источников загрязнения почвы и грунтовых вод. По состоянию на конец 2015 года на территории Селлафилда на 176 точках отбора проб подземных вод обнаружены тритий, ⁹⁹Tc ⁹⁰Sr. В 2016 году самая высокая среднегодовая общая бета активность, обнаруженная в скважинах рядом с шламохранилищами составила 105553 Бк/л [396].

Стоит отметить, что с 1952 и по сегодняшний день на предприятии происходит сброс жидких РАО в Ирландское море. В 1952 г. он составил $3,7 \cdot 10^{14}$ Бк, а в 1953 г. – $7,4 \cdot 10^{13}$ Бк/мес. За все годы эксплуатации радиохимического завода «Селлафилд» в окружающую морскую среду было сброшено более 41 ПБк ¹³⁷Cs, примерно по 18,5 ПБк ²⁴¹Pu и ³H и другие долгоживущие радионуклиды. Общая активность β-излучающих нуклидов, сброшенных радиохимическим комплексом в Селлафилде в Ирландское море в 1952–1992 гг., составила 130 ПБк (исключая тритий).

Аналогом американского завода в Хэнфорде в СССР было производственное объединение "Маяк", расположено за городом Озёрск (до недавнего времени Челябинск-65). Предприятие было пионером производства ядерных оружейных материалов, его эксплуатация началась в 1948 году. В результате аварии на производственной площадке в 1957 г. взорвался

резервуар для хранения высокоактивных жидких отходов и было загрязнено более 4000 м² территорий (Восточно-Уральский радиоактивный след). Кроме того, на данной территории происходил прямой сброс большого количества жидких радиоактивных отходов (76 млн м³), образовавшихся в результате производства, непосредственно в близлежащую реку Теча и озеро Карачай в течение 1948-56 годов. Под озером сформировалась линза загрязненных подземных вод объемом около 4 млн. м³ и площадью 10 км². Внешняя граница ореола загрязнения в подземных водах определяется по содержанию в водах нитрат-иона, равному или превышающему 0,045 г/л. В центральной части ореола, вблизи водоема, находятся субореолы урана и минорных актинидов. Некоторые из сброшенных радиоактивных веществ, особенно подвижные радионуклиды, впоследствии были перенесены с подземными водами более чем на 2000 километров ниже по течению от Течи через речную систему Исеть, Тобол, Иртыш и Обь, в Карское море. Десять лет спустя в летнее время произошло высыхание озера Карачай после длительного периода засухи и произошел ветровой перенос до 20 ТБк радиоактивной пыли [46; 168]. В 2015 году была произведена полная консервация водоема с использованием саркофага из скального грунта и бетонных блоков. Однако, несмотря на предпринятые меры, проблема миграции радиоактивных загрязнителей с подземными водами в настоящий момент остается нерешенной [32].

1.6. Методы предотвращения миграции загрязнителей в подземных водах

1.6.1. Непроницаемые барьеры

Одним из способов предотвращения миграции загрязнителей в подземных водах является технология «стена в грунте» обеспечивающая их полную локализацию. Блокирование загрязненного участка водоносного горизонта достигается путем использования противодиффузионной завесы (т.е. отсекающей стены), например на основе стальных шпунтовых свай [195], свай глубокого смешения [97; 170], колонн со струйной цементацией [369; 387], и диафрагменных стен [387, 388]. Однако протечки отсекающих стен происходят часто, поскольку трудно контролировать качество строительства мембранной стены, используемой в качестве отсекающей стены в водоносном горизонте. Один из методов локализации отходов предполагает использование стены из суспензии бентонитовой глины, добавленной через траншеи или систему скважин. Минимальное количество бентонита для такого состава в большинстве случаев колеблется от 0,53 до 2%. Самая низкая проницаемость достигается при использовании мелкозернистых материалов, обычно представляющих собой взвесь бентонита в воде 4 до 7% по весу с кварцем и другими минералами. Важно отметить, что многие виды органических и неорганических молекул могут ослабить отталкивающие силы между гидратированными глинистыми частицами, что приводит к флокуляции и разрушению стены, например крепкие кислоты и щелочи. Поэтому для каждого типа загрязнения

необходимо подбирать свой состав бентонитового раствора, либо можно использовать природный бентонит, бентонит очищенный, бентонит с полимеризующими добавками, цемента-бентонитовую смесь, цемент или жидкое стекло. Глиняные завесы имеют наибольшую применимость для герметизации пустот в пористых или трещиноватых породах. Для этого в земле пробуриваются скважины и заливаются глинисто-цементным раствором. Завесы из такого раствора, могут отвести поток грунтовых вод вокруг загрязненной территории. Используемый раствор может иметь самый разнообразный состав и может быть разработан для схватывания в широких временных пределах от 10 часов до нескольких секунд в зависимости от скорости течения грунтовых вод и требуемых действий. Портландцемент с добавками, такими как глина, песок, летучая зола и химические цементные растворы, являются наиболее широко используемыми цементными растворами из-за относительно низкой стоимости материалов. Бентонит, смешанный с водой в количестве 5-25% по сухому весу, образует гель, и, хотя он придает небольшую структурную прочность, он является чрезвычайно эффективным барьером для воды в песках средней и мелкой структуры с проницаемостью около 10^{-3} или 10^{-4} см/сек. Подобные барьеры требуют колоссальных финансовых затрат и требуют бурения нескольких сотен скважин на расстоянии друг от друга несколько метров в шахматном порядке. Для придания необходимых свойств в материалы можно добавлять дополнительные модификаторы. Например, активированный уголь для удаления стойких органических полярных загрязнений.

Технология траншей с применением глинистого шлама зародилась в Италии в начале 1940-х годов в инженерной геологии для предотвращения попадания нефтепродуктов в окружающую среду [335]. С 1960-х годов технология шламовых стен все чаще используется для контроля миграции загрязнений. Самозатвердевающий раствор представляет собой смесь воды, цемента, бентонита и, возможно, других материалов, в которую добавляются регуляторы схватывания и твердения. Бурение и цементация могут выполняться в вертикальных или наклонных скважинах, что позволяет сформировать непрерывный разрез под зданиями или участками локально загрязненного грунта или земли.

1.6.2. Геомембранные барьеры

Синтетические мембраны, в частности полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), который обладает высокой прочностью, деформируемостью, устойчивостью к химической коррозии и биологической деградации, а также непроницаемостью для воды и газов [196] в настоящее время широко используется для предотвращения миграции фильтрата. Геомембрана из ПЭВП толщиной 2 мм обеспечивает достаточную механическую прочность для поглощения напряжений, возникающих при установке и эксплуатации, и достаточный срок службы. Обычно необходимо установить геомембранный барьер в траншее, которая впоследствии засыпается.

Для создания композитной или "геомембранной стены" используется метод, сочетающий технологию наливных стен с системой установки листов.

Подобная завеса была создана под руководством Е.В. Захаровой и А.А. Зубкова на территории СХК вблизи бассейнов Б2 и Б-25 [16, 17]. В результате серии лабораторных и натурных испытаний было установлено, что композиция, содержащая силикат натрия и частично гидролизованные соединения алюминия является наиболее эффективной, доступной. В результате работы были разработаны составы барьерных материалов с заданным временем полимеризации для инжестирования, на основе которых был сооружен барьер П-образной формы, длина которого составила 320 м. Полимеризующаяся композиция вводилась через скважины при небольшом избыточном давлении для предотвращения гидроразрыва пласта. Оценка сорбционных свойств образцов, отобранных непосредственно из созданного барьера, показала, что коэффициент распределения актинидов составил $1 \cdot 10^4$ см³/г. Одновременно снижен коэффициент фильтрации водоносного горизонта в 10^4 раз.

В таблице 7 приведены сведения о наиболее крупных выполненных работах по созданию дополнительных барьеров безопасности с применением глинистых материалов в рамках ФЦП ЯРБ [23]. В 2008 году завершены работы по консервации водоема-хранилища 354 ФГУП «ГХК» [17; 23], изоляция которого потребовала создания барьерной системы на основе комбинации супеси, гравия и суглинка.

Таблица 7. Сведения о выполненных работах по созданию дополнительных барьеров безопасности с применением глинистых материалов [22]

Объект	Организация	Площадь объекта, тыс. м ²	Тип сооруженного защитного барьера	Затраченные глинистые материалы, т
Водоем-хранилище 354	ФГУП «ГХК»	25	Противофильтрационный, сорбционный покрывающий экран	160000
Водоем-хранилище Б-2	АО «СХК»	57,3	Противофильтрационный, сорбционный покрывающий экран	105600
ПУГР ЭИ-2	ЗАО «ОДЦ УГР»	5,6	Противофильтрационный, сорбционный барьер и покрывающий экран	75200 (включая заполнение шахты реактора)

В 2012 году в полном объеме выполнены работы по консервации водоема-хранилища Б-2, предусматривавшие засыпку акватории объекта крупнодисперсными материалами с последующим сооружением покрывающего глиняного экрана для обеспечения гидроизоляции объекта. Для водоемов-хранилищ Б-2 и Б-25 была разработана и апробирована технология

создания инъекционными методами дополнительных защитных (противофильтрационных) барьеров. Для водоема-хранилища 354 ФГУП «ГХК» разработан противофильтрационный, сорбционный покрывающий экран. Для водоема-хранилища Б-2 АО «СХК» противофильтрационный, сорбционный покрывающий экран, для ПУГР ЭИ-2 АО «ОДЦ УГР» создан противофильтрационный, сорбционный барьер и покрывающий экран. В перспективе до 2030 года круг объектов, которые предстоит вывести из эксплуатации по варианту «захоронение на месте», уже очерчен. Это водоем Б-25, хвостохранилище ПХ-1,2, АО «СХК», водоем В-17 ФГУП «ПО «Маяк», хвостохранилище № 1 ПАО «НЗХК» и др. Кроме того, сюда входят семь ПУГР с приреакторными хранилищами РАО [23].

1.6.3. Проницаемые реактивные барьеры

Проницаемые реактивные барьеры (ПРБ) представляют собой очистные системы *in situ* на пути потока загрязняющего вещества, основанные на действии синтетических или минеральных добавок [291]. По мере пассивного движения загрязненных подземных вод через очистные стены загрязняющие вещества удаляются в результате физических, химических и/или биологических процессов, включая осаждение, сорбцию, окисление/восстановление, фиксацию или деградацию. Эти барьеры могут содержать катализаторы на основе металлов, хелатные агенты, питательные вещества и кислород или другие агенты, которые размещаются на пути шлейфов для предотвращения дальнейшей миграции (рис. 14).

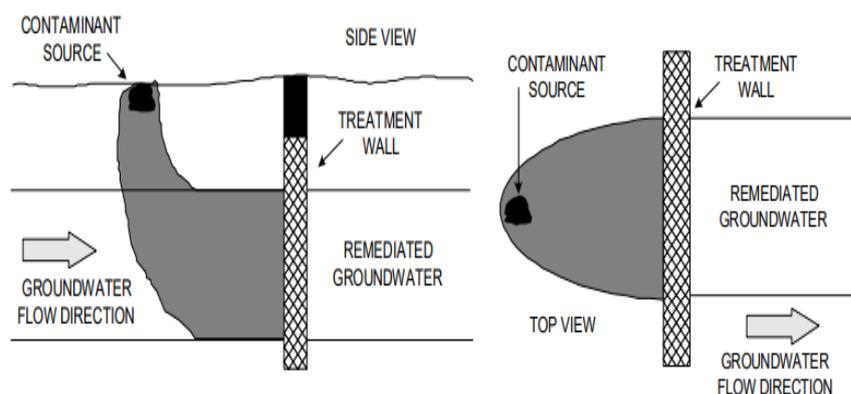


Рисунок 14. Принципиальная схема реактивного барьера [291].

Реакции, происходящие в таких системах, зависят от ряда параметров, таких как pH, окислительно-восстановительный потенциал, концентрация и кинетики. Поэтому для успешного применения этой технологии требуется достаточная характеристика загрязняющих веществ, режима течения подземных вод и геологии недр. Реактивные стены могут разлагать или иммобилизовать загрязняющие вещества *in situ* без необходимости их подъема на поверхность. Они также не требуют постоянного подвода энергии, поскольку для переноса загрязняющих веществ через реакционную зону используется естественный градиент потока

подземных вод. Может потребоваться только периодическая замена или повторная активация реакционной среды после исчерпания ее емкости или ее засорения осадками и/или микроорганизмами.

Существует несколько конфигураций ПРБ: реактивная стена и «ворота». Конфигурация ПРБ непрерывного действия «реактивная стена» состоит из одной реактивной зоны, установленной поперек потока грунтовых вод с загрязняющими веществами, в то время как воронко-решетчатая система состоит из проницаемого затвора (реакционная зона), помещенного между двумя непроницаемыми стенками, которые направляют загрязненный поток в реактивную зону. Выбор между двумя конфигурациями зависит как от гидрогеологических характеристик площадки, так и от стоимости реактивного материала. В случаях, когда используется дорогостоящий реактивный материал, предпочтительна конфигурация воронки и затвора, поскольку реакционная зона требует меньше материала [291]. Одним из наиболее распространенных реактивных материалов являются кристаллические частицы железа в низкой степени валентности. За счет интенсивной коррозии железа загрязнители способны восстанавливаться и оседать на барьере. ПРБ на основе нульвалентного железа используются для контроля хлорорганических соединений, нитратов, мышьяка, урана, технеция и других металлов. В Европе барьеры на основе частиц железа Fe^0 успешно применяют главным образом в Чехии и Германии. Помимо материалов на основе железа используются материалы на органической и минеральной основе: активированный уголь, лист, торф, ил сточных вод, опилки, гашеная известь, сульфат железа, фосфатные минералы, такие как гидроксиапатит и биогенный апатит, цеолиты и оксиды металлов.

С момента изобретения технологии ПРБ в начале 1990-х годов ее способность удалять загрязняющие вещества из подземных вод была детально изучена (табл.8). Первые полевые исследования ПРБ были проведены в Канаде на острове Борден [289] для восстановления подземных вод, загрязненных хлорированными растворителями, такими как трихлорэтилен (ТХЭ), винилхлорид (ВХ) и др. После этого последовал целый ряд исследований. По данным работы [75], в период с 1999 по 2009 год было опубликовано в общей сложности 624 публикации по ПРБ, посвященных как лабораторным, так и полевым исследованиям. С использованием данного подхода удаляют галогенированные алифатические углеводороды, металлы, металлоиды, радионуклиды, пестициды, нефтяные углеводороды и питательные вещества, поступающие из сельскохозяйственных систем [291]. Конфигурация ПРБ с непроницаемой стеной в грунте (состоящая из отсекающих стенок, предназначенных для сближения загрязнителя с зоной обработки), предполагает размещение очистного барьера на всем пути потока загрязнения. Достоинствами этого типа конфигурации являются простота строительства, низкая стоимость и незначительное влияние на поток подземных вод.

Таблица 8. Основные загрязняющие вещества и реактивные материалы в приложениях проницаемых барьеров (ПРБ) [291]

Хлорорганические загрязнения	ZVI, GAC, H ₂ /Paladium, SMZ, ZnO, мульча, песчаные /деревянные частицы
BTEX (бензол, толуол, этилбензол, ксилол)	GAC, ORC, компост, Торф, Опилки, Резиновая крошка, Листовой опад, ZVI, SMZ, H ₂ /Paladium, циклопропан I, II
Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Fe, As, Cr, Hg, etc	Известняк, Цеолиты, ZVI, Костяной уголь, Апатит (клиноптилолит), Бокситы, Активированный глинозем, Зольная пыль, Распыленный шлак Торфяной мох, Компост Натрий-дитионит, Bentonит, Оксигидроксиды железа, Хитозан
U, Tc, Mo, Se, Cs, Sr, Pu, Am	ZVI, костный фосфат, гидроксипатит, известняк, цеолит апатит II, скорлупа ореха пекан, лигнит, уголь, оксид титана, хлорид железа, нитрат железа
Органические и галогенорганические загрязнители, NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺	ZVI, опилки, скорлупа пекана /клиноптилолит, древесная щепа, апатит II, компост, полистирол, пшеничная солома, хвойная древесина и песок, початки кукурузы, цеолит
SO ₄ ²⁻	Известняк, SMZ, грибно-компостные препараты,

Сокращения. ZVI нульвалентное железо, GAC гранулированный активированный уголь, SMZ сульфометаксазол

Удаление сульфатов из подземных вод проводили путем образования гипса при добавлении извести или гидроксида кальция. Это осаждение происходит при очень высоком pH, что также способствует выпадению широкого спектра металлов при этом pH [291].

Одним из примеров использования данного подхода может являться работа [72].

Проницаемые реактивные окислительно-восстановительные стены, размещенные на пути текущих грунтовых вод с хроматным загрязнением, с использованием четырех типов Fe-содержащих твердых частиц, (сидерита FeCO₃, пирита FeS₂), крупнозернистое элементарное железо [Fe⁰] и мелкозернистое (Fe⁰). Было установлено, что скорость удаления Cr(VI) мелкозернистым Fe⁰ была выше, чем у пирита и крупнозернистого Fe⁰. Механизм удаления Cr(VI) мелкозернистым Fe⁰ и крупнозернистым Fe⁰ заключается в восстановлении Cr(VI) до Cr(III) в сочетании с окислением Fe⁰ до Fe(II) и Fe(III) и последующим осаждением малорастворимой фазы Fe(III)-Cr(III) (окси)гидроксида. Минералогический анализ использованного реакционного материала, показывает, что Cr связан с гетитом (R-FeOOH). Эти результаты позволяют предположить, что Cr(III) удаляется либо путем образования твердого раствора, либо путем адсорбции Cr(III) на поверхности гетита. Эффективным материалом для удаления положительно заряженных ионов тяжелых металлов (например, Pb, Cu, Cd, Cr), в

связи с отрицательным зарядом поверхности и реализуемым процессом катионного обмена с сорбированными на поверхности ионами Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , считаются цеолиты, в особенности клиноптиолит и шабазит [192, 291, 308]. Эти минералы имеют очень высокую ионообменную, адсорбирующую способность и могут использоваться в качестве компонента проницаемого барьера [39; 309], например, для хромат-иона [82; 86]. Различные модификации цеолита подходят для одновременного удаления органических и неорганических видов загрязнений [332]. Использование в ПРБ (Coeur d'Alene, Айдахо, США) апатитов при загрязнении Pb, Cd, Zn, сульфатами, нитратами показало высокую эффективность этих минералов [422]. Райт установил, что некоторые тяжелые металлы могут необратимо сорбироваться с апатитами (Cd, Zn, Pb). Апатит, при сравнении с Fe^0 , гематитом, гетитом, цеолитами (клиноптиолитом и шабазитом), активированным углем, показал наилучшие результаты для сорбции Pb, Cd, Zn, U, Sr и Pu, при различных условиях [103]. Апатиты могут удалять загрязняющие вещества как с помощью прямой сорбции катионных загрязняющих веществ к отрицательно заряженной поверхности или посредством ионного обмена, так и при помощи образования фосфатов металлов на своей поверхности [80, 147; 438]. Существуют также и многокомпонентные проницаемые барьеры на основе минералов, например, в Мортандадском каньоне, США, где в качестве реакционных компонентов используются пористый гравий, апатит (II), ракушечник и известняк. Такой барьер способен задерживать нитратное загрязнение, Pu, Am и Sr [103]. Гравийно-железная реактивная среда использовалась в ПРБ в г. Вилисау, Швейцария, для снижения загрязнения Cr [135]. Fe^0 в ПРБ успешно было использовано в Elizabeth City, США (в смеси с песком) [68; 72; 266; 335; 321; 418]. При большой площади загрязнения и малом размере частиц тяжелых металлов, таких как Cr(VI) и Cd(II), в качестве компонента барьера используют наночастицы железа, обладающие высокой адсорбционной способностью [208]. Сорбция кадмия на поверхности прокорродировавших наночастиц железа происходит наиболее эффективно при $pH > 8$, при присутствии других катионов ($Zn^{2+} > Co^{2+} > Mg^{2+} > Mn^{2+} = Cu^{2+} > Ca^{2+} > Na^+ = K^+$) сорбция снижается [76].

Возможность снижения подвижности ^{99}Tc в грунтовых водах вблизи Хэнфорда путем инъекции газов H_2S и NH_3 была оценена в лабораторных экспериментах в работе [384]. При использовании комбинаций газов H_2S и NH_3 подвижность ^{99}Tc была снижена до 14-48%. H_2S создавал восстановительные условия на границе поровая вода-минерал, что временно снижало концентрации ^{99}Tc за счет осаждения, а NH_3 создавал щелочную поровую воду, что вызывало растворение минералов. По мере нейтрализации pH последующее выпадение алюмосиликатных осадков, вероятно, покрыло осадки ^{99}Tc и сделало их менее подвижными. Анализ поверхностной фазы показал, что ^{99}Tc был связан с выветрившимися базальтовыми обломками и S, возможно, в результате осаждения TcS_x .

Искусственный окислительный барьер формируется при помощи закачки кислородсодержащей (или содержащей любой другой окислитель - перекись водорода, перманганат калия, хлор, оксид хлора, гипохлорит) воды в водоносный пласт через скважину или систему скважин [8].

Серьезные результаты в очистке подземных вод были получены в 1996 году с помощью Fe⁰-содержащего барьера для удаления урана из подземных вод, загрязненных утечками из хвостохранилищ [262]. За 4 года эксплуатации концентрация урана в подземных водах снизилась с 6600 мкг/л до 1,2 мкг/л; значительная часть других сопутствующих загрязнителей (As, Se, Cr и V) также была иммобилизована. Однако, если масштабы загрязнения значительны, требуется постоянное добавление реагента, что может привести к значительным экономическим затратам. Однако нерадиоактивные окислители, такие как нитраты, кислород, органические вещества и т.д., которые могут присутствовать в загрязненных грунтовых водах, вступают в реакцию с Fe⁰, что приводит к короткому сроку службы барьера и высокой стоимости такой технологии [150, 316].

1.7 *In situ* биоремедиация, как один из методов очистки подземных вод

Одним из перспективных способов удаления или иммобилизации загрязнителей (соединений азота, радионуклидов, тяжелых металлов) в подземных водах является *in situ* биоремедиация, основанная на использовании метаболических процессов микроорганизмов, обитающих в подземных водах. Термин биобарьер, введен в начале 90-х годов XX века и обозначал использование органических материалов для удаления загрязняющих веществ, которые не поддаются наиболее часто применяемому реактивному материалу, т.е. ZVI [427]. С появлением биобарьеров стало возможным использовать недорогие органические материалы/субстраты в качестве наполнителей для усиления роста и активности автохтонных или инокулированных микроорганизмов, способствующих деградации загрязняющих веществ [400; 419; 430].

Наиболее эффективны биологические способы очистки для соединений азота, поскольку способны полностью перевести его в газообразную форму. Удаление окислителей (кислорода, нитрата, сульфата) приводит к снижению окислительно-восстановительного потенциала подземных вод, образуя локальную восстановительную зону (ОВП меньше 0), благоприятную для иммобилизации урана в малорастворимых восстановленных формах [108].

Главным условием успешной биоремедиации является выбор легкодоступных органических соединений, которые используются микробным сообществом в качестве донора электронов при восстановлении нитратов и как источник углерода. Для этого лучше подходят сложные субстраты, представляющие смесь углеводных и белковых соединений (молочная сыворотка, меласса и др.), однако такие субстраты в настоящее время используются в пищевой

промышленности и являются дорогостоящими для использования в большом объеме. Поэтому большое внимание уделяется использованию различных органических отходов, способных удешевить процесс биоремедиации *in situ*.

В мировой практике существует ряд традиционных методов биологической очистки сточных вод. Они не требуют внесения агрессивных реагентов, сравнительно дешевы и просты в реализации. Биоремедиацию проводят путем внесения в загрязненный поток органического вещества, стимулирующего местные анаэробные бактерии-редукторы. Аналогичным образом проводится стимуляция представителей подземных экосистем способных к нитратному дыханию [119].

Добавление органических субстратов через нагнетательные скважины привело к активному росту бактерий в водоносном горизонте, которые прикреплялись к песчинкам, создавая реактивную полупроницаемую биопленку. Биобарьер уменьшил миграцию загрязняющих веществ и обеспечил активную зону для восстановления. Система проработала более года, и в течение этого периода барьер многократно восстанавливался путем повторного закачивания мелассы в скважины по периметру. Концентрация нитратов в очищенной воде снизилась с 275 мг/л (в пересчете на азот) до 1 мг/л [122].

Воды молокоперерабатывающих предприятий содержат в большом количестве потенциальные субстраты для нитрифицирующих бактерий - молочную кислоту и молочную сыворотку [35]. Согласно результатам лабораторного моделирования очистки пластовых вод путем добавления в пробы сахара и молочной сыворотки полное удаление нитрат-ионов (исходная концентрация 3 г/л) отмечали на 21-е сутки [133].

Одним из способов ремедиации подземных вод от редоксчувствительных поллютантов является создание редокс барьера, основные принципы которого представлены на рисунке 15.

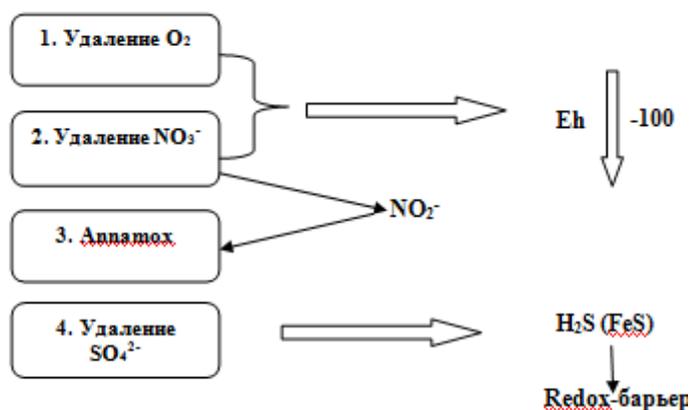


Рисунок 15. Принципиальная схема редокс-барьера.

Внесение легкодоступного органического субстрата стимулирует развитие аборигенной микрофлоры. Денитрифицирующие бактерии, будучи факультативными анаэробами, активно потребляют кислород в качестве акцептора электронов, что способствует снижению

окислительно-восстановительного потенциала в системе. В результате процесса образуется последовательность побочных продуктов, состоящая из нитрит-ионов и газов - оксида азота, закиси азота и, наконец, азота.

Аэробный процесс денитрификации приводит к удалению нитрат-ионов, восстановлению урана и образованию малорастворимых урановых фаз, а анаэробные процессы сульфат редукции и железо редукции приведут к образованию сульфида железа, играющего роль антиоксидантного буфера в случае поступления кислорода [404].

Возможность осуществления биоремедиации *in situ* во многом зависит от характеристик обрабатываемой области, таких как тип водоносного горизонта и литология. В частности, величина гидравлической проводимости влияет на возможность доставки биостимулирующих веществ в подповерхностный слой, где они необходимы для поддержания оптимальных условий для целевых биологических процессов [140].

Биостимулирование загрязненных отложений этанолом снизило растворимые формы урана с 0,37 до 0,023 мг/л. Результаты показали, что ремобилизация урана в водную фазу наблюдалась в течение первых 100 дней после введения в систему нитратов, затем уровень U (VI) несколько снижался, за счет оксидов Fe (III), которые имели более высокую удельную поверхность, чем исходный осадок, что позволяло увеличить адсорбцию U (VI). Предварительные оценки структуры микробного сообщества при добавлении этанола выявили присутствие микроорганизмов родов *Geobacter*, *Anaeromyxobacter*, *Desulfovibrio* и *Thiobacillus*, видов, которые могут способствовать восстановлению U (VI) и окислению U (IV) [140, 283].

Серьезные попытки крупномасштабной очистки подземных вод начались в 1980-х годах, однако ранние результаты усилий по ремедиации редко приводили к ожидаемому снижению уровня загрязнений. Исследования Агентства по охране окружающей среды США показали, что широко используемые технологии насосной обработки (перекачка воды и ее очистка на поверхности) редко восстанавливают участки с загрязненными грунтовыми водами, до фоновых условий. Физико-химические методы очистки подземных вод, которые могут включать в себя хлорирование, отдувку воздухом, обратный осмос, ионный обмен и электродиализ, являются дорогостоящими, требуют больших затрат энергии и образуют много побочных продуктов [296].

Для сорбции и деструкции азотных и урановых загрязнений также применяются технологии *ex situ* и *in situ* биоремедиации. *Ex situ* биоремедиация это метод очистки от загрязняющих веществ вдали от того места, где они были обнаружены, с использованием метаболического потенциала биологических объектов.

Биоремедиация *in situ*, происходит на месте загрязнения, не обеспечивает полный контроль процесса очистки и требует больше времени. Тем не менее, технология данного типа

наиболее выгодна из экономических соображений, обусловленных относительно невысокой стоимостью используемой органики. При рассеянном загрязнении альтернативы биоремедиации *in situ* нет. Биоремедиацию проводят путем внесения в загрязненный поток органического вещества, стимулирующего местные анаэробные бактерии-редукторы, что приводит к созданию биологического барьера, который способен предотвращать миграцию загрязнителей.

Биобарьеры представляют собой тип ПРБ, наполненных материалами, которые стимулируют или усиливают микроорганизмы для аэробного или анаэробного разложения загрязняющих веществ. Поскольку биобарьеры полагаются на микроорганизмы для разложения загрязняющих веществ, важно, чтобы присутствовали правильные микробные популяции. Обычно микробы, необходимые для инициирования таких процессов, часто встречаются повсеместно, особенно в верхних слоях водоносного горизонта [163; 309; 269].

1.8. Микроорганизмы подземных вод их роль в иммобилизации металлов и удалении соединений азота и серы

1.8.1. Микроорганизмы цикла азота

Согласно современным представлениям, микроорганизмы могут преобразовывать соединения азота в степенях окисления от -3 до +5 с использованием 14 окислительно-восстановительных реакции. Процесс биологической трансформации азота состоит из 6 взаимосвязанных процессов (рис. 16) [211].

Азотфиксация процесс связывания газообразного азота (N_2) и превращение его в аммиак (NH_3). **Аммонификация** -преобразование восстановленного органического азота ($R-NH_2$) в восстановленный неорганический азот (NH_4^+). **Нитрификация** процесс окисления молекулы аммиака (NH_3) в нитрат-ион (NO_3^-) через ряд последовательных превращений. Превращения происходят в две стадии:

- 1-я стадия Окисление аммиака (NH_3) до нитрит-иона (NO_2^-)
- 2-я стадия Окисление нитрита (NO_2^-) до нитрат-иона (NO_3^-).

Нитрификация осуществляется двумя группами грамотрицательных бактерий. Нитрозные бактерии родов *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus* и *Nitrosospira* окисляют аммиак до нитрит-аниона, тем самым поставляют субстрат для нитритных бактерий, которые переводят нитрит-анион в нитрат-анион. По наличию различных форм азота в подземных водах можно судить о характере загрязнителей водоисточников.

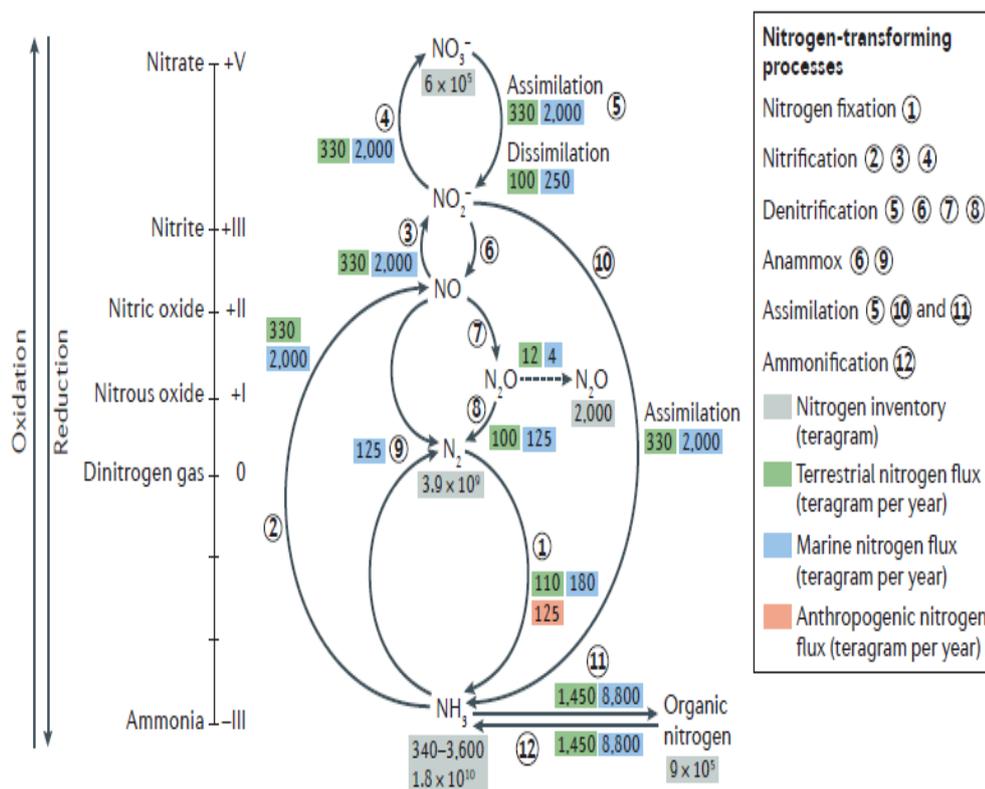


Рисунок 16. Процессы цикла азота [211].

Денитрификация - процесс восстановления нитрат-иона (NO_3^-) до газообразного азота (N_2) в результате последовательных окислительно-восстановительных реакций ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$). Анаэробное окисление аммония (анаммокс; $\text{NO}_2^- + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{N}_2$). Восстановление нитратов до нитритов катализируется или мембраносвязанной нитратредуктазой, или периплазматической нитратредуктазой. Этот процесс могут осуществлять организмы *Paracoccus denitrificans*, *Beggiatoa sp.*, и др. Восстановление нитрата может быть связано с процессами окисления таких веществ, как метан (*Candidatus Methanoperedens spp.*), соединения серы (*Thiobacillus denitrificans*), водород (*Cupriavidus necator*), железа (*Ferroglobus placidus*).

Восстановление нитритов до аммония может быть использовано, как для процессов диссимилиации, так и для процессов ассимиляции. Диссимилиационное восстановление нитритов до аммония могут производить археи вида *Pyrolobus fumarii*. Нитрит восстанавливается до аммония через образование промежуточного продукта - гидроксилamina. Бактерии *Kuenenia stuttgartiensis*, *Campylobacter fetus u Nautilia profundicola* также могут восстанавливать нитриты до аммония.

Восстановление нитритов до оксида азота (II)

Многие микроорганизмы обладают способностью восстанавливать нитрит до оксида азота (II). К ним относятся *Proteobacteria*, анаэробные окисляющие аммоний бактерии и *Bacteroidetes*. Эти микроорганизмы встречаются во многих средах, в которых нитраты

доступны, а концентрация кислорода низкая, например почвы, зоны минимума кислорода и морские отложения. Эта реакция может катализироваться двумя не связанными ферментами: гемсодержащей нитритредуктазой (cd1-NIR; кодируется *nirS*) или медьсодержащей нитрит редуктазой (Cu-NIR; кодируется *nirK*), которые широко распространены среди бактерий и архей. Оба фермента расположены в периплазме. Эти два фермента также встречаются вместе в одном микроорганизме, например, у *Rhodothermus marinus* [211].

Восстановление оксида азота (II) до оксида азота (I) и молекулярного азота

Оксид азота (II) является сигнальной молекулой, токсином и промежуточным продуктом денитрификации, нитрификации и анаммокс процесса. Микроорганизмы, способных восстанавливать оксид азота (II), можно найти в широком спектре сред, включая водоочистительные сооружения, использующих растения для очистки сточных вод, сельскохозяйственные почвы, морские отложения и зоны минимума морского кислорода. Восстановление оксида азота (II) микробами является основным источником оксида азота (I), мощного парникового газ и доминирующего озоноразрушающего агента. Оксид азота (I) является промежуточным продуктом денитрификации. Такой процесс происходит в таких микроорганизмах, как *P. denitrificans* и *Pseudomonas stutzeri*. Оксид азота также может быть конечным продуктом денитрификации в некоторых микроорганизмах, таких как *Pseudomonas chlororaphis* (рис. 17).

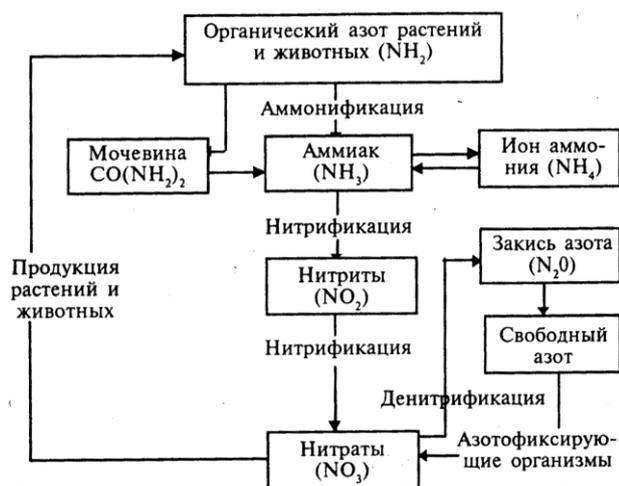


Рисунок 17. Биогеохимический цикл азота.

Восстановление оксида азота (I) до газообразного азота

Этот процесс катализирует единственный известный фермент – редуктаза оксида азота (I). Разнообразные бактерии, включая представителей типов *Proteobacteria*, *Bacteroidetes* и *Chlorobi*, а также археи из *Crenarchaeota* и *Halobacteria* используют этот фермент. Некоторые эукариоты, например фораминиферы и *Gromiida* также восстанавливают оксид азота (I), но их ферментативный механизм неизвестен.

Однако новые геномные данные выявили огромную метаболическую универсальность в пределах азотопреобразующих микроорганизмов. Разнообразные микроорганизмы могут фиксировать газообразный азот и денитрифицировать одновременно. Из-за метаболической универсальности стало почти невозможно объективно классифицировать азотопреобразующих микроорганизмов в соответствии с шестью классическими процессами. Денитрификация осуществляется представителями более чем 50 видов микроорганизмов, в том числе представителями родов *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Bacillus*, *Micrococcus* и др. Процесс является вариантом анаэробного дыхания, связан с получением микроорганизмами энергии и подавляется молекулярным кислородом при значениях Eh более +300 мВ. Денитрификация вносит существенный вклад в равновесие биогеохимического цикла. При отсутствии денитрификации земной запас азота, включая N₂ атмосферы, в конце концов, сосредоточился бы в океанах, и жизнь стала бы невозможной на основной части суши, за исключением прибрежной полосы. Денитрификация делает пресную воду пригодной для питья, поскольку высокие концентрации ионов нитрата являются токсичными [397].

Использование биологической денитрификации для преобразования нитратов в газообразный азот и закись азота может являться альтернативным процессом очистки грунтовых вод, загрязненных нитратами, благодаря высокой специфичности денитрифицирующих бактерий, низкой стоимости и высокой эффективности денитрификации.

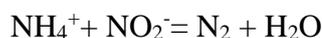
В основе процесса **фиксации азота** лежит нитрогеназа – фермент, катализирующий реакцию превращения атмосферного азота в аммиак. К фиксации азота способны следующие организмы: Почвенная бактерия *Azotobacter vinelandii*, кислородные фототрофы *Trichodesmium spp.*, *Crocospaera watsonii*, *Nodularia spp.*, симбионты эукариотических организмов. Азотфиксирующие бактерии *Rhizobiales* обитают в специальных корневых клубеньках бобовых культур.

Анаммокс. Одним из ключевых микробных процессов в биогеохимическом круговороте азота является анаммокс. В ходе данного явления нитрит-ион и ион аммония непосредственно превращаются в молекулярный азот. Наиболее масштабно анаммокс протекает в океанах (дает начало 30-50% свободного азота) и осуществляется бактериями типа планктомицеты [242].

На сегодняшний день анаммокс-бактерии являются одной из наиболее интенсивно исследуемых групп микроорганизмов. Большой интерес к ним связан, в первую очередь, с широкими возможностями практического применения. Культуры анаммокс-бактерий способны осуществлять превращения субстратов даже при низких концентрациях, а также являются строгими анаэробами. Процесс анаммокс ингибируется при очень низких концентрациях кислорода. Однако ингибирование бактерий кислородом обычно обратимо при создании анаэробноза, в частности за счет его использования аэробными бактериями-спутниками

анаммокс-бактерий в биоплёнках. Это создаёт возможность сосуществования в одном реакторе анаэробов и аэробов [34].

Технология на основе автотрофного удаления азота представляет собой комбинацию двух процессов: частичной нитрификации, в ходе которой половина аммония окисляется до нитрита, и, собственно, аноксидного окисления аммония нитритом. Суммарное уравнение реакции окисления аммония нитритом выглядит следующим образом:



В природных экосистемах процесс анаммокс может функционировать параллельно с процессом денитрификации. Эти процессы могут взаимодействовать, и тот или другой может доминировать в зависимости от меняющихся условий внешней среды. Такое же сочетание этих процессов может происходить и при очистке воды [95].

Ряд физиологических и биохимических особенностей анаммокс-бактерий делают их подходящими микроорганизмами для биологической очистки стоков. Анаэробный автотрофный метаболизм позволяет избежать дополнительных затрат на аэрацию и внесение органики. Так же известно, что анаммокс-бактерии устойчивы к высоким концентрациям азотосодержащих веществ. По литературным данным, предельный уровень нагрузки по азоту, достигнутый в промышленном аннаммокс-реакторе, равен 77,84 кг-N/м³/сут. Несмотря на относительно невысокую скорость роста анаммокс-бактерий (время удвоения в оптимальных лабораторных условиях составляет 11 суток), анаэробное окисление аммония является наиболее перспективным, экономически выгодным и эффективным способом удаления аммония из сточных вод. В РФ процесс анаммокс впервые в мире применен для очистки от азота низкоконцентрированных хозяйственно-бытовых сточных вод в разработанной специально для поселков строителей объектов зимней олимпиады Сочи-2014 технологии и станции комплексной очистки стоков [33].

Окисление аммиака до гидроксиламина осуществляют аэробные аммиак-окисляющие бактерии и археи с использованием фермента аммиачной монооксигеназы. К группе аммиак-окисляющих бактерий относятся классы *Betaproteobacteria* и *Gammaproteobacteria*. Они являются хемолитоавтотрофами, которые окисляют аммиак до нитрита. Их можно найти почти во всех средах.

Археи, принадлежащие к *Thaumarchaeota*, такие как *Nitrosopumilus maritimus* также могут расти хемолитоавтотрофно путем окисления аммиака до нитрита. Ацидофильные археи *Candidatus Nitrosotalea devanaterrea* тоже окисляют аммиак.

Многие окислители аммиака, такие как *Nitrosospira sp.* и *Nitrososphaera viennensis*, также могут разлагать органические соединения азота путем гидролиза мочевины уреазами с получением дополнительного аммиака.

В последнее время способность окислять аммиак была обнаружена у представителей рода *Nitrospira*. Ранее предполагалось, что они способны только к окислению нитрита. Открытие этих бактерий, окисляющих аммиак до нитрата (полное окисление аммиака (комаммокс)), опровергло догму о том, что для окисления аммиака и нитрита требуются две отдельные группы микроорганизмов. Бактерии *Candidatus Nitrospira inopinata*, выполняющие процесс комаммокс, хорошо приспособлены к среде с ограниченным содержанием аммиака и могут превзойти большинство культивируемых окисляющих аммиак микроорганизмов.

Окисление гидросиламина до оксида азота (II) и далее до нитрата. Аэробные аммоний-окисляющие бактерии окисляют гидросиламин до оксида азота (II) с использованием гидросиламинооксидоредуктазы, который далее окисляется до нитрита. К таким бактериям относятся представители таксонов *Proteobacteria*, *Verrucomicrobia*.

Окисление нитритов до нитрата. Окисление нитритов – это основной биохимический путь образования нитратов. Эта реакция катализируется нитрит-оксидоредуктазой, которая есть у аэробных нитрит-окисляющих бактерий. К этой группе относятся представители таксонов *Alphaproteobacteria*, *Betaproteobacteria*, *Gammaproteobacteria*, *Chloroflexi*, *Nitrospinae* и *Nitrospirae phyla*. Также этот фермент встречается у аноксигенных фототрофов таксонов *Thiocapsa sp.*, *Rhodopseudomonas sp.* и у анаэробных аммонийокисляющих бактерий.

Синтез гидразина и окисление гидразина до молекулярного азота. В прошлом десятилетии были открыты четыре новые биохимические реакции: окисление гидросиламина до оксида азота (II), преобразование оксида азота (II) до газообразного азота, синтез гидразина из аммиака и окисление гидразина до газообразного азота [188].

Гидразинсинтаза является единственным известным ферментом, который может окислять аммоний в анаэробных условиях, и он обнаруживается исключительно у анаэробных бактерий, окисляющие аммоний, которые принадлежат к пяти родам типа *Planctomycetes* [187]. Гидразинсинтаза также является единственным известным ферментом, который образует N–N-связь из двух отдельных N-соединений, производя гидразин в качестве свободного промежуточного продукта в двухстадийной реакции. Гипотетический механизм синтеза гидразина начинается с восстановления оксида азота (II) до гидросиламина, который впоследствии подвергается конпропорционированию вместе с аммонием в гидразин, один из самых мощных восстановителей в природе. Гидразин окисляется до молекулярного азота гидразиндегидрогеназой. Окисление гидразина происходит в уникальной мембраносвязанной структуре, называемой анаммоксосомой, и, скорее всего, непосредственно связано с энергосбережением [182]. В последнее десятилетие стало ясно, что процесс анаммокс является основным поглотителем азота в океане, и он также может играть важную роль в наземных экосистемах. Были идентифицированы новые микроорганизмы, такие как аммиакоокисляющие

археи, денитрифицирующие эукариотические фораминиферы и симбиотические гетеротрофные азотфиксирующие цианобактерии. Далее будет подробно рассмотрен каждый процесс цикла азота.

1.8.2 Микробные азоттрансформирующие сети

В природе существует значительное разнообразие микроорганизмов, которые преобразуют азот, и каждый из этих микроорганизмов имеет определенные физиологические потребности для оптимального роста. Поскольку условия роста в природе сильно изменчивы и редко бывают оптимальными, оборот азота отдельными микроорганизмами неизбежно будет неэффективным. Однако превращения азота в окружающей среде осуществляются микробными сообществами, которые перерабатывают азот более эффективно, чем отдельные микроорганизмы [211]. Микробные сообщества, необходимые для эффективной переработки азота в экосистемах, сохраняют высокую активность, даже когда видовой состав меняется в ответ на изменения окружающей среды. Основными азоттрансформирующими процессами являются ассимиляция азота цианобактериями, такими как *Prochlorococcus marinus*, аммонификация мезозоопланктоном и гетеротрофными бактериями, такими как *Candidatus Pelagibacter ubique* и нитрификация *Nitrosopumilus spp.* и *Nitrospina spp.* Фиксация азота микроорганизмами, такими как *Trichodesmium spp.*, и *Ca. Atelocyanobacterium spp.*, представляет собой довольно незначительный процесс преобразования азота в общем круговороте. Анаэробные микроорганизмы, такие как *Candidatus Scalindua spp.*, сосуществуют с аэробными организмами, такими как *Nitrosopumilus spp.* и *Nitrospina spp.* Микробная азоттрансформирующая сеть в зонах кислородного минимума сложна, при этом все известные процессы преобразования азота протекают параллельно друг с другом.

В экосистемах некоторые азоттрансформирующие микроорганизмы, такие как анаэробные бактерии, окисляющие аммоний, могут проводить множественные окислительно-восстановительные реакции. Тем не менее, такие процессы, как нитрификация и денитрификация, выполняются сложной сетью микроорганизмов по модульному принципу. Такая модульность, которая является общей чертой азоттрансформирующих микробных сетей, приводит к кооперативным и конкурентным взаимодействиям. Существует совместное взаимодействие между *Nitrosopumilus spp.* и *Nitrospina spp.*, которые вместе окисляют аммиак до нитрата. В большинстве сред нитрификация осуществляется разнообразными сообществами окисляющих аммиак и нитрит-окисляющих микроорганизмов, которые также конкурируют за аммиак и нитрит соответственно. Субстратная конкуренция также существует между микроорганизмами с очень разным метаболизмом, например, нитрифицирующие и анаммокс бактерии родов *Nitrospira spp.*, '*Ca. Methyloirabilis*' spp., '*Candidatus Brocadia*' spp., '*Ca. Methanoperedens*' spp. and *Pseudomonas spp.*, конкурируют за нитрит. Микробные

взаимодействия также могут быть одновременно кооперативными и конкурентными: *Nitrosopumilus spp.* продуцируют нитрит для *Ca Scalindua spp.*, но оба также конкурируют за аммоний [211]. Сульфиды железа, в основном в форме макинавита (FeS), пирротина (Fe_{1-x}S , $x = 0-0,125$) и пирита (FeS_2), могут быть окислены в анокисических и околонеитральных условиях рН хемоавтотрофными денитрифицирующими бактериями для восстановления нитрата до N_2 . Опосредованная сульфидами железа автотрофная денитрификация представляет собой важный естественный процесс снижения нитратного загрязнения и играет ключевую роль в установлении связи между циклами азота, серы и железа в различных анокисических средах.

1.8.3. Бактерии цикла серы

В определенных условиях восстановленные неорганические соединения серы подвергаются окислению микроорганизмами, а окисленные (сульфаты, сульфиты и др.), наоборот, могут быть восстановлены в H_2S (рис. 18).

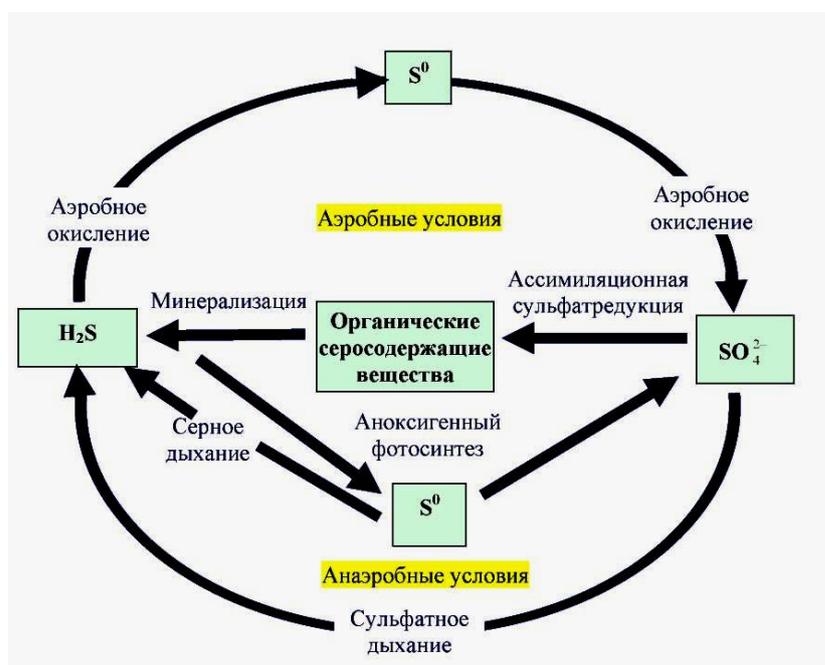


Рисунок 18. Микробный биогеохимический цикл серы [109].

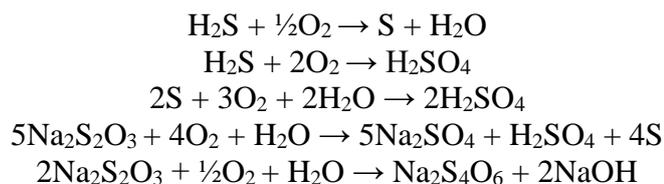
Среди окислителей восстановленных соединений серы можно выделить следующие группы микроорганизмов [344]:

- тионовые бактерии, представленные родами *Thiobacillus*, *Thiosphaera*, *Thiomicrospira*, *Thiodendron*, а также ахребактерии рода *Sulfolobus*;
- бактерии, относящиеся к родам *Achromatium*, *Thiobacterium*, *Thiospira*, *Beggiatoa*, *Thiothrix*, *Thioploca* и др.;
- фотосинтезирующие пурпурные и зеленые серные бактерии, а также некоторые цианобактерии;

- хемоорганогетеротрофные организмы родов *Bacillus*, *Pseudomonas*, актиномицеты и некоторые грибы (*Penicillium*, *Aspergillus*).

Тионовые бактерии рода *Thiobacillus*, способны окислять тиосульфат, сероводород, сульфиды, тетраионаты и тиоцианаты [394]. Источником углерода для синтеза органических соединений бактерии служат CO₂ и бикарбонаты.

Большинство представителей рода *Thiobacillus* облигатные хемолитоавтотрофы, т.е. живут за счет энергии, выделяющейся при окислении неорганических соединений серы согласно уравнениям:



Гипотетическая цепь реакций окисления элементарной серы бактериями рода *Thiobacillus* может быть представлена в следующем виде:



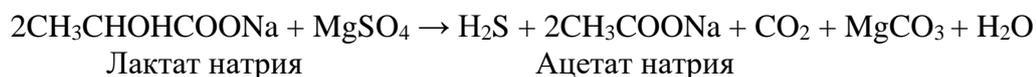
Sulfolobus sp. и *Thiobacillus ferrooxidans* кроме окисления серы обладают также способностью окислять двухвалентное железо [327]. Некоторые сероокисляющие бактерии, способные к жизнедеятельности при значениях pH 2—3 и температуре 70—75 °C и сохраняющие жизнеспособность при 90 °C, например, термоацидофильные археобактерии рода *Sulfolobus*, обитающие в термальных серных источниках [179].

Сербактерии родов *Achromatium*, *Thiobacterium*, *Macromonas*, *Thiospira* и др. окисляют сероводород до элементарной серы, которая временно откладывается внутри клеток. Окисляют соединения серы также фотолитоавтотрофные пурпурные и зеленые серные бактерии. Серу могут окислять многие хемоорганогетеротрофные микроорганизмы, например, некоторые виды родов *Bacillus*, *Pseudomonas*, актиномицетов и грибов [109].

Восстановление неорганических соединений серы осуществляется при разнообразных биохимических процессах ассимиляционной и диссимиляционной сульфатредукции. Среди бактерий, вызывающих восстановление сульфатов, наиболее подробно изучены неспорообразующие (род *Desulfovibrio*) и спорообразующие (род *Desulfotomaculum*) микроорганизмы. Большинство сульфатредуцирующих бактерий относится к гетеротрофам, но

известны и автотрофные виды. Донором электронов (водорода) для сульфатредукторов служат органические соединения (кислоты, спирты) [213].

Важно отметить, что анаэробное окисление органических веществ некоторыми сульфатредуцирующими бактериями (*Desulfotomaculum nigrijlcans*, *D. orientis*, *D. ruminis*, *D. vulgaris*, *D. Desulfuricans* и др.) является неполным и ведет к аккумуляции уксусной кислоты и ее солей как конечного продукта [207]:



Другие виды осуществляют полное окисление органических веществ, в том числе и ацетат натрия, до CO_2 .

Кроме того, значительное количество сероводорода образуется при минерализации белковых соединений за счет жизнедеятельности бактерии родов *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Proteus*, *Clostridium* и др. [344].

1.8.4. Бактерии цикла железа

Микроорганизмы цикла железа являются одной из древнейших групп в истории нашей планеты [161]. Использование железа микроорганизмами для биохимических нужд является ключевым процессом в круговороте железа в насыщенных кислородом средах с нейтральным рН, где растворимость оксидов Fe(III) чрезвычайно низка [213]. Fe(II) выступает в качестве источника электронов для микроорганизмов, окисляющих железо в кислородных и в бескислородных условиях. Fe (III) может функционировать в качестве конечного акцептора электронов в бескислородных условиях для микроорганизмов, восстанавливающих железо. При этом, ряд аэробных и анаэробных автотрофных бактерий получают энергию для роста за счет окисления растворенных и твердофазных соединений Fe(II) до оксидов Fe(III) (рис.19).

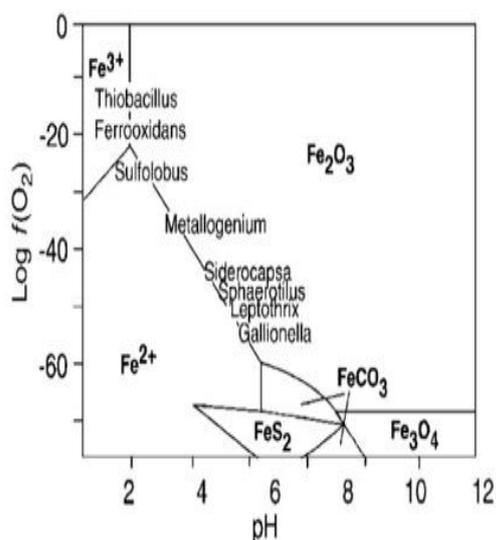


Рисунок 19. Биогеохимический цикл железа [Konhauser, Kappler, Roden, 2011].

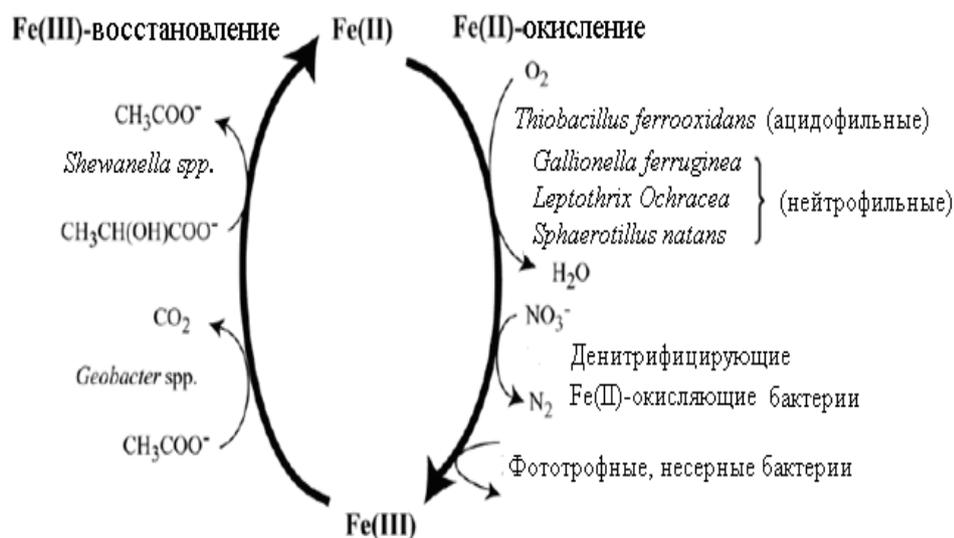


Рисунок 20. Микроорганизмы биогеохимического цикла железа [213].

Для усвоения минерально-связанного железа бактерии способны выделять низкомолекулярные органические соединения сидерофоры, которые специфически связывают из минералов растворенный Fe(III) [53].

Использование бактериями растворенного Fe(II) ограничено его доступностью, так как при нейтральном pH и в условиях полной аэрации двухвалентное железо быстро окисляется до трехвалентного железа, которое затем гидролизуется до оксидов трехвалентного железа (рис.20).

Таким образом, некоторые бактерии окисляют Fe(II) при кислых значениях pH и используют O_2 в качестве окислителя. К ацидофильным бактериям относят *Acidithiobacillus ferrooxidans* и *Leptospirillum ferrooxidans*, доказано, что даже небольшое количество бактерий может быть ответственно за образование значительных концентраций растворенного железа (III) [312].

Так же двухвалентное железо относительно стабильно в бескислородных условиях и его биологическое окисление Fe(III) может происходить с участием нитратов в качестве акцептора электронов и происходит их восстановление. Таким образом происходит связь и зависимость двух геохимических циклов железа и азота [213].

Одним из интересных аспектов нитратзависимого окисления Fe(II) является то, что в зависимости от геохимических условий образуется множество различных минералов Fe(III) таких как: магнетит, ферригидрит, гетит, лепидокрокит и зеленая ржавчина [156]. Такой микробиологический процесс образования минералов может иметь экологическое значение и влиять на судьбу и подвижность ионов токсичных металлов.

В-третьих, гетеротрофные бактерии, восстанавливающие Fe(III), замыкают цикл превращений, переводят твердофазные минералы Fe(III) в растворенное и твердофазное Fe(II).

Ряд гетеротрофных бактерий расщепляют органический углерод либо до двуокиси углерода, либо до газообразного метана. Для этого в глубоких отложениях в качестве окислителя выступает Fe(III) в минералах [206]. Такая широкая универсальность метаболизма микроорганизмов, участвующих в этих реакциях, позволяет рассматривать их в биотехнологии для восстановления загрязнений окружающей среды и получения энергии.

Железобактерии относятся к аэробным и анаэробным микроорганизмам. На основании морфологических характеристик все железобактерии могут быть разделены на две группы: нитчатые и одноклеточные [186]. К первой группе относятся граммотрицательные нитчатые бактерии, окруженные чехлом. Наиболее широко распространены представители родов *Arthrobacter*, *Leptothrix* и *Sphaerotilus*. В чехлах, окружающих нити, накапливаются окислы железа и марганца (*Leptothrix*) или только железа (*Sphaerotilus* и др.). Бактерии этой группы — облигатные аэробы, но могут удовлетворительно расти при низком содержании O₂ в среде. Оптимальный уровень значений pH для их роста находится в интервале 6–8. Единственно возможный способ существования — хемоорганогетеротрофия, при этом представители рода *Sphaerotilus* предпочитают условия с относительно высоким содержанием органических веществ, а многие штаммы *Leptothrix* — среды с низким уровнем содержания растворенного органического вещества [248]. Окисление железа и марганца и отложение их окислов в чехлах этих бактерий не связано с получением ими энергии - с помощью Fe(II) и Mn(II) обеспечивается удаление H₂O₂ токсического продукта клеточного метаболизма, тем самым предупреждается накопление соединений перекиси водорода, ингибирующее рост микроорганизмов.

Вторая группа железобактерий включает одноклеточные организмы из разных таксонов эубактерий формирующих скопления, окруженные капсулами, в которых откладываются оксиды Fe и Mn. К ним относятся бактерии, растущие в нейтральной или слабощелочной среде и характеризующиеся хемоорганогетеротрофным типом метаболизма (микоплазмы родов: *Metallogenium*, *Gallionella*, *Siderococcus*). Отложение окислов Fe и Mn — результат химических реакций или функционирования перекисного пути и не имеет отношения к получению клетками энергии. Вторую подгруппу составляют в большинстве аэробные ацидофильные формы с оптимальными значениями pH ниже 4.5. В этих условиях Fe⁺² в присутствии O₂ устойчиво к химическому окислению. Для ацидофильных железобактерий установлена способность получать энергию в результате окисления Fe (II). Реакция окисления Fe (II) сопровождается весьма малым выходом энергии (46.2-103 Дж/г окисленного железа), и для поддержания роста бактериям приходится окислять весьма большие количества железа. Так, при образовании 1 г сырой биомассы *T. Ferrooxidans*, способной окислять Fe (II) в кислой среде при pH = 4.5 и менее, происходит окисление около 500 г сернокислого железа [264]. Основным представителем железобактерий с энергетическим метаболизмом хемолитотрофного типа

является *Thiobacillus ferrooxidans*, относящийся к группе тионовых бактерий и обладающий способностью получать энергию также в результате окисления различных восстановленных соединений серы.

Описаны термофильные бактерии, получающие энергию в результате окисления Fe^{2+} при этом осуществляющие метаболизм хемолитогетеротрофного типа. Фототрофные нитрат-восстанавливающие $Fe(II)$ окисляющие бактерии опосредуют окисление железа в околонеutralных восстановительных условиях, причем в процессе окисления в качестве акцептора электронов бактерии используют нитрат. В окислении железа участвуют и цианобактерии (синезеленые водоросли).

В природных условиях железобактерии живут, как правило, при pH 4-10 и температурном диапазоне 5-40°C (оптимум 20-30°C). Зона наиболее активной жизнедеятельности основных представителей железобактерий находится в районе Eh -0.05-0.32 В (причем, максимальная активность наблюдается при уровне Eh -0.05-0.15 В). Достаточно широкое распространение получила схема полей активности железобактерий, представленная в работе [264], отраженная на рисунке 21.

В околонеutralных значениях pH окисление аэробными микроорганизмами $Fe(II)$ может конкурировать с гомогенным химическим окислением. Из нейтрофильных бактерий наиболее известны роды *Leptothrix* и *Gallionella*. Железобактерии способны разрушать органические комплексы железа, трудно разрушаемые в химических окислительных процессах (рис. 21).

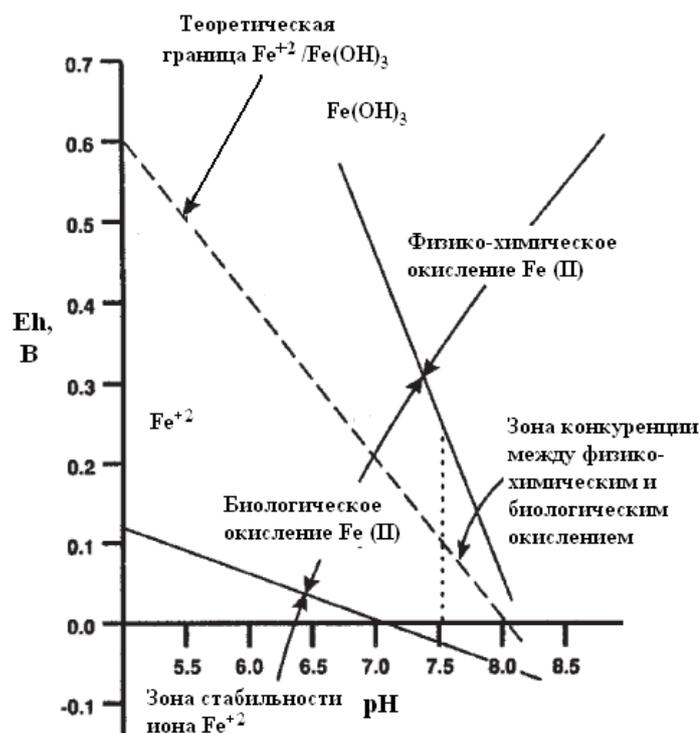


Рисунок 21. Поля активностей железобактерий [264].

Однако эти бактерии, как правило, процветают только при относительно низком содержании растворенного кислорода, который типичен для области разграничения между окислительной и неокислительной средами, например, вокруг корней растений на заболоченных территориях.

1.8.5. Удаление стойких органических загрязнителей

Ряд органических загрязнителей могут эффективно удаляться посредством аэробного биоразложения. Такие загрязняющие вещества, включая нефтяные углеводороды, такие как бензол, толуол, этилбензол, ксилол (БТЭК) и метил-третбутиловый эфир (МТБЭ), в основном восстанавливаются в природе. Важным условием для протекания такого процесса является наличие терминальных акцепторов электронов (ТЭА), принимающих электроны, переносимые от загрязняющих веществ в процессе их деградации. ТЭА, обычно доступные в окружающей среде, включают O_2 , NO_3^- , CO_2 , SO_4^{2-} , Mn^{2+} и трехвалентное железо. Однако молекулярный кислород обычно предпочтительнее других ТЭА, потому что он дает микробам больше энергии, тем самым ускоряя скорость разложения. В отсутствие O_2 другие ТЭА часто используются последовательно [414]. Необходимость подачи внешнего источника кислорода для этого метаболического процесса обусловлена тем фактом, что большинство условий водоносного горизонта являются анаэробными, а доступных анаэробных ТЭА обычно недостаточно для достижения полного разложения в течение желаемого периода времени [183]. Несколько методов, включая кислородные диффузоры, барботирование воздуха и применение твердых соединений, выделяющих кислород и нитраты (ORC), таких как перекись кальция, перекись магния, перекись водорода, $NaNO_3$ и перкарбонат натрия использовались для высвобождения кислорода или создания аэробно-активной зоны в недрах. Однако в ПРБ в основном применялись ORC из-за их относительно низкой стоимости [309; 349; 375]. В работе [70] использовали пропитанный цементом ORC в качестве источника кислорода для удаления бензола и толуола. В работе [428] применили CaO_2 для удаления БТЭК в экспериментах с колонками. Они пришли к выводу, что CaO_2 адекватно удовлетворяет потребность бактерий в кислороде и, таким образом, может применяться в ПРБ. В работе [243] также оценили аэробную биологическую очистку от МТБЭ *in situ* с использованием ПРБ на базе ВВС Ванденберг (VAFB) и Центре военно-морского строительного батальона Порт-Уэнем (PHNCBC). Результаты их исследования показали, что введение кислорода стимулировало микробов, обитающих в обоих местах, и приводило к полной деградации МТБЭ. Однако основная проблема с ORC заключается в том, что их обычно инкапсулируют цементом с высоким рН, чтобы контролировать скорость их высвобождения. Исследователи в работе [70] отметили, что такие материалы, инкапсулированные в цемент, могут сохранять эффективность в течение сотен дней. Однако высокий рН цемента также может влиять на активность микроорганизмов, разлагающих загрязняющие вещества.

1.9. Микроорганизмы обитающие в хранилищах РАО

Наиболее интересны работы, посвященные глубинным хранилищам жидких радиоактивных отходов, поскольку позволяют оценить область прямого контакта отходов с микроорганизмами. Глубинное захоронение жидких радиоактивных отходов (РАО) является одной из немногих в мире промышленно реализованных технологий окончательного удаления радионуклидов из среды обитания человека, которая осуществляется уже в течение 45 лет на полигонах подземного захоронения Сибирского Химического и Горно-химических комбинатов (СХК и ГХК), НИИАР, а также Кирово-Чепецкого химического комбината. К настоящему времени в подземных хранилищах данных предприятий локализовано около 50 млн. м³ отходов.

Первые микробиологические исследования глубинных хранилищ жидких РАО были проведены на опытном полигоне СХК, когда после очередного этапа захоронения произошел аварийный выброс газированной жидкости. Впервые было установлено, что причиной выброса является микробиологическая активность [37, 38]. Систематические микробиологические исследования глубинных хранилищ РАО были инициированы д.х.н. И.М. Косаревой, которая в 1998 году привлекла микробиологов во главе с д.б.н. Т.Н. Назиной к изучению микрофлоры подземных горизонтов, используемых для локализации РАО полигона «Северный», ГХК.

В исследованиях пластовой жидкости полигонов СХК и ГХК было показано, что в глубинных горизонтах обитает разнообразное микробное сообщество, включающее аэробные органотрофные бактерии, анаэробные бактерии с бродильным типом метаболизма, денитрифицирующие, железо- и сульфатредуцирующие и метанобразующие микроорганизмы. Из глубинного хранилища жидких радиоактивных отходов выделено в чистую культуру более 50 штаммов, относящихся к родам *Kocuria*, *Microbacterium*, *Pseudomonas*, *Pantoea*, *Acinetobacter*, *Enterobacter*, *Klebsiella*, *Stenotrophomonas*, *Sphingomonas*, *Acidivorax*, *Shewanella* и *Desulfosporosinus* [Лукьянова, 2008]. Большинство выделенных аэробных бактерий способны сорбировать (аккумулировать) актиниды и другие трансураниевые элементы, входящие в состав отходов [²³⁸Pu(IV), ²³⁷Np(V), ²³³U(VI), ²⁴¹Am(III) и ⁹⁰Sr(II)], и не сорбируют ¹³⁷Cs и ⁹⁹Tc. Выявлено, что вклад биосорбции в концентрирование металлов в хранилище радиоактивных отходов представляется незначительным. Обнаружены бактерии рода *Shewanella* и сульфатредуцирующие бактерии, выделенные из подземных горизонтов, восстанавливающие U(VI) и Np(V) в присутствии разных органических субстратов, что свидетельствует о возможности биогенного осаждения и концентрирования радионуклидов в глубинном хранилище жидких РАО [240, 273, 274].

Численность микроорганизмов и скорости биогенных процессов сульфатредукции и метанобразования в природных пластовых водах были низки и возрастали в зоне дисперсии жидких НАО. Динамика численности денитрифицирующих бактерий выявляла прямую

корреляцию с динамикой концентрации нитрат-ионов в пробах пластовой жидкости в тот же период. Уменьшение концентрации нитрат-ионов за счет микробиологических процессов с одной стороны приводит к снижению удельной токсичности отходов, а с другой стороны к образованию газообразных метаболитов, выделение которых может привести к нежелательным процессам (изменение проницаемости пласта, кольматация скважин, выброс газированной радиоактивной жидкости на поверхность). Процесс денитрификации наблюдали при содержании нитрата натрия до 10 г/дм^3 , что соответствует практически неразбавленным отходам. Можно ожидать, что при поступлении органических веществ с отходами в пласт за счет денитрификации будет снижаться токсичность НАО, обусловленная нитрат-ионами, и образовываться молекулярный азот. Было установлено, что существующие в хранилище дозовые нагрузки не препятствовали росту микроорганизмов и образованию газов [341].

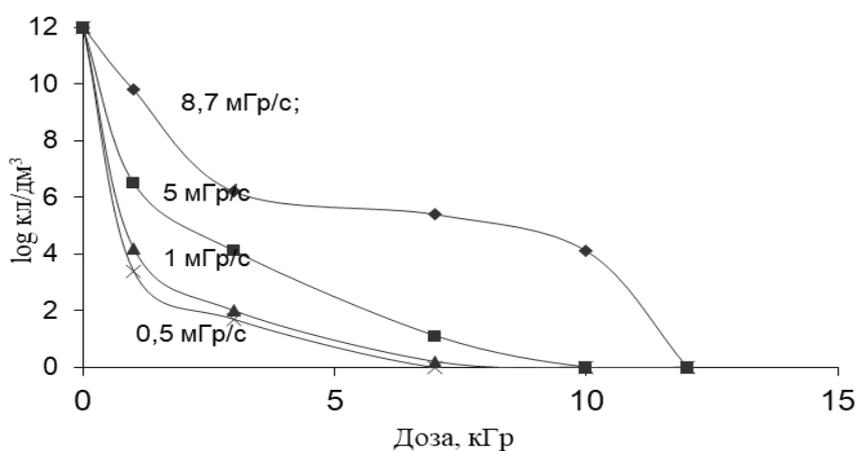


Рисунок 22. Влияние ионизирующего излучения на численность клеток накопительных культур денитрифицирующих микроорганизмов (среда с $2 \text{ г/дм}^3 \text{ NaNO}_3$, 4 г/дм^3 ацетат натрия) [38].

Поглощенная доза до 1 кГр незначительно сказывалась на численности клеток аэробных бактерий; при величине поглощенной дозы 10 кГр жизнеспособные клетки не обнаруживались. Жизнеспособность бродильных бактерий (в среде с глюкозой и пептоном) наблюдали при максимальной исследованной дозе гамма-излучения 12 кГр (рис. 22).

Величина ионизирующего облучения, при которой их численность снижалась в 2 раза по сравнению с таковой в исходной культуре, составляла 7 кГр . Этот факт можно объяснить способностью многих бродильных микроорганизмов образовывать споры [61].

1.10 Механизмы микробной и микробно-опосредованной иммобилизации металлов

Предотвращение неконтролируемого рассеивания и переноса радионуклидов в грунтовых водах является главной целью реабилитации многих ядерных объектов. Стимулирование бактериальных взаимодействий для фиксации водного урана в нерастворимых

минералах *in situ* может обеспечить относительно недорогое и неинтрузивное решение для устранения радионуклидного загрязнения. На сегодняшний день установлены четыре основных механизма биоремедиации урана - биоредукция, биосорбция, биоминерализация, биоаккумуляция [281]. Механизмы взаимодействий микроорганизмов с ураном проиллюстрированы на рисунке 23.

1.10.1 Биоредукция

В отсутствие кислорода бактерии могут использовать различные акцепторы электронов, чтобы получить энергию для обмена веществ. По мере развития аноксии наиболее энергетически выгодные акцепторы электронов используются последовательно, начиная с восстановления нитрата, затем переходя через Mn (IV), Fe (III) и сульфат, и, наконец, через восстановление диоксида углерода с образованием метана (рис. 24). Хотя эта последовательность в целом верна для естественной окружающей среды, следует отметить, что в определенных ситуациях, например, когда органическое вещество в избытке, восстановление нитратов и металлов или восстановление металлов и сульфатов потенциально может происходить одновременно [317].

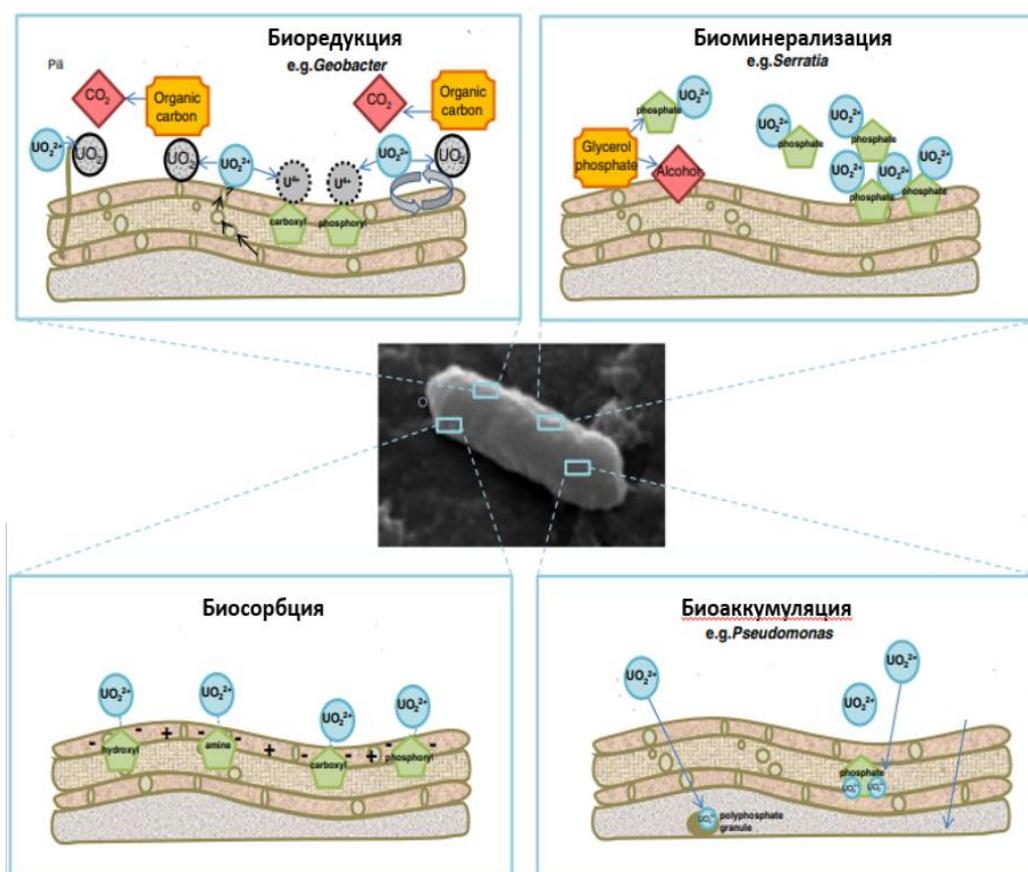


Рисунок 23. Механизмы взаимодействия бактериальной клетки с ураном [281].

При околонеутральном pH термодинамически предпочтительная последовательность потребления акцепторов электронов будет следовать лестнице окислительно-

восстановительного потенциала на рисунке 24. Если нет кинетических ограничений, более сильные окислители должны быть исчерпаны до того, как станут доступны более слабые окислители для восстановления. При околонеutralном значении pH U (VI) имеет окислительно-восстановительную пару, аналогичную Fe (III), и бактерии, восстанавливающие Fe (III), способны использовать U (VI) в качестве альтернативного акцептора электронов, восстанавливая его до нерастворимого U (IV) [134].

Восстановители урана представляют собой разнообразную группу организмов, которые встречаются во всем мире и в широком диапазоне окислительно-восстановительных потенциалов в окружающей среде. Было показано, что относительно широкое разнообразие факультативных и облигатных анаэробов способно ферментативно восстанавливать данный радионуклид.

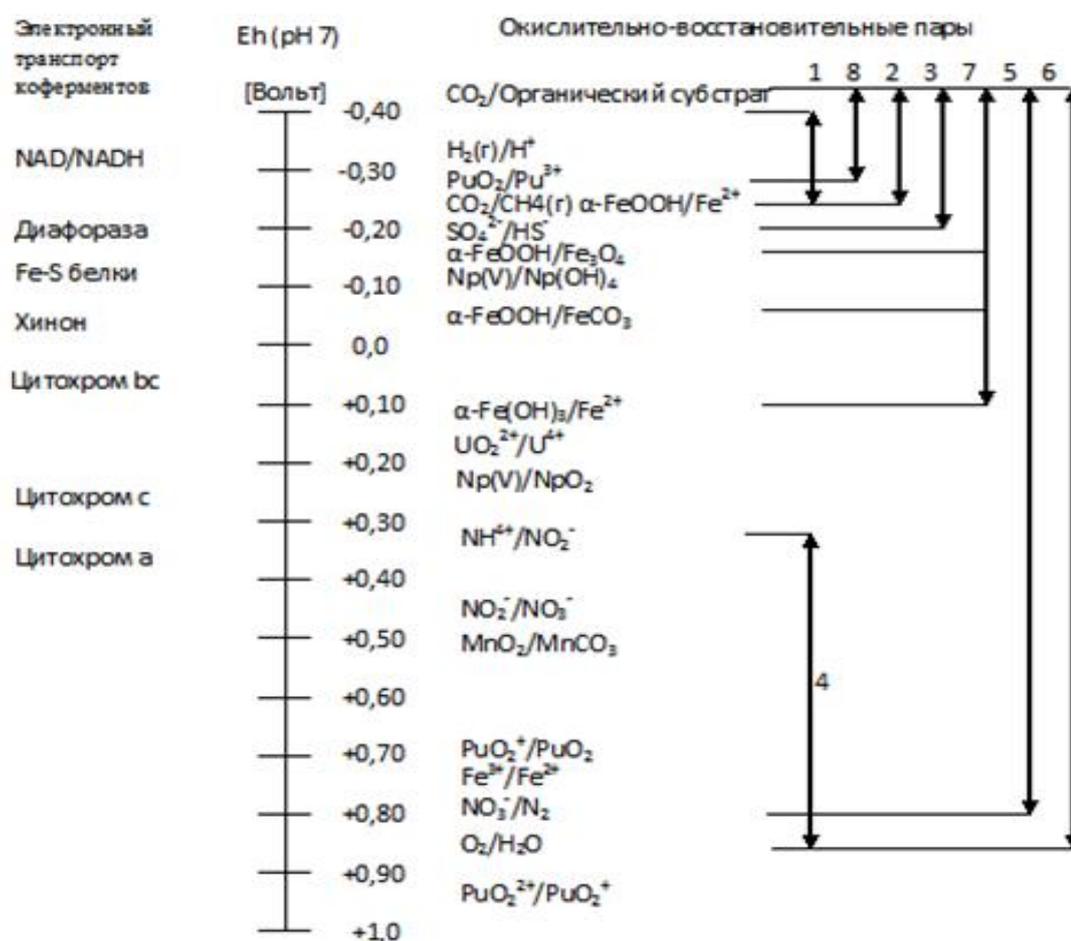


Рисунок 24. Окислительно-восстановительные пары [77].

Помимо грамтрицательных видов *Geobacter* и *Shewanella*, диссимиляционное восстановление U (VI) было идентифицировано у сульфатредукторов *Desulfosporosinus*, у видов *Anaeromyxobacter*, *Paenibacillus*, *C. Ferrireducens*, у грамположительных видов *Clostridium*,

Cellulomonas и др. Различные рода используют различные механизмы восстановления урана, а потому они могут производить широкий спектр восстановленных урановых минералов [365].

Биовосстановление урана было предложено в качестве основного метода биоремедиации, стимулируемого добавлением донора электронов, чтобы способствовать ферментативному восстановлению растворимого U (VI) до нерастворимого U (IV). Потенциальные опасения связаны с тем, будет ли восстановленный U (IV) стабильным в течение длительных периодов времени, особенно при изменении условий окружающей среды на окислительные [437].

1.10.2 Биоминерализация

Биоминерализация представляет собой процесс, при котором металлы осаждаются лигандами, синтезируемыми микроорганизмами, такими как сульфид или фосфат, или в виде карбонатов или гидроксидов. Так, при добавлении в среду глицеринфосфата на поверхности клетки образуются локализованные щелочные условия. В ответ на изменения условий среды клетка синтезирует в большом количестве ферменты, расщепляющие на периплазме органический фосфат с высвобождением неорганического фосфата. При этом лиганды концентрируются около поверхности клетки, что обеспечивает очаги нуклеации для осаждения U (VI) в виде стабильных биогенных минералов внеклеточного гидроуранилфосфата $[H_2UO_2PO_4]$ [259].

Таблица 9. Основные минералы урана [246]

Формула урановых минералов	Название минерала	Примечания
UO_2	Уранинит	Восстановление урана за счет окисления железа или микробных процессов $E_h \sim -200 \text{ mV}$
UO_2CO_3	Резерфордин	Ионы кальция ограничивают растворимость уранильных комплексов
$Mg(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10H_2O$	Салеит	Растворимость зависит от pH
$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10-12H_2O$	Отенит	U(VI) минерал

Механизм биоминерализации хорошо изучен для γ -протеобактерий *Serratia* sp. Специфический переплазматический фермент фосфатаза, который локализован во внешней мембране клетки, выводится во внеклеточный матрикс, высвобождает фосфат путем гидролиза растворимых фосфатных органических соединений или минералов. Поверхностно-комплексные уран, фосфат и часто кальций вступают в реакцию, образуя иммобилизованные

минералы. Таким образом, в виде минеральных фаз уран задерживается на поверхности клетки или на внеклеточных полимерных веществах [209].

Основной перечень восстановленных минеральных комплексов урана представлен в таблице 9.

1.10.3 Биосорбция

Биосорбция описывает пассивное поглощение урана поверхностью живых или мертвых микробных клеток. Оболочки грамположительных и грамотрицательных бактериальных клеток обладают отрицательным зарядом, поэтому они способны притягивать катионы металлов, которые сорбируются на поверхности. Лиганды в клеточной стенке, такие как карбоксильные, аминные, гидроксильные, фосфатные и сульфогидрильные группы, связывают металлы посредством химической сорбции. Биосорбция лучше всего подходит для очистки сточных вод с низкими и средними концентрациями металлов, за счет высокой скорости связывания урана с клеточными стенками.

Эффективность сорбции металла зависит от нескольких факторов, включающих содержание фосфора в клетке, стадию клеточного цикла, pH, концентрацию урана. Некоторые клетки способны адсорбировать уран почти до половины своего клеточного веса. Высокая эффективность адсорбции описана для гриба *Talaromyces emersonii*. При pH 5 гриб обладал биосорбционной способностью 280 мг урана на грамм сухой клеточной массы. Актиномицетная бактерия *Streptomyces longwoodensis* также эффективно удаляет уран из жидких образцов. Максимальная биосорбция наблюдалась при pH 4,6 и составляла 0,44 г урана на грамм сухой клеточной массы. Изоляты бактерий рода *Bacillus* из Саксонии были способны эффективно поглощать уран в диапазоне 10-200 мМ. При этом было обнаружено, что металл адсорбируется на белках S - слоя клеточной мембраны [326].

Несмотря на потенциальную способность бактерий сорбировать уран, маловероятно, что это будет полезно в контексте биоремедиации. Проблемы, связанные с биосорбцией, заключаются в том, что десорбция с поверхности клеток может быть такой же быстрой, как и сорбция, а другие катионы способны конкурировать за сайты связывания. Поверхности клеток также могут быстро насыщаться, предотвращая дальнейшую биосорбцию [350].

1.10.4 Биоаккумуляция

Микробные клетки также способны накапливать широкий спектр ионов металлов посредством механизма биоаккумуляции. В отличие от биосорбции, это активный процесс: накопление элементов клеткой происходит по энергозатратному механизму активного транспорта. С некоторыми металлами может происходить случайное поглощение в связи с тем, что транспортируемые металлы подобны основным элементам, необходимым для функционирования метаболических путей клетки. Уран не имеет известной биологической

функции, и было высказано предположение, что данный элемент может поглощаться клетками из-за повышенной проницаемости мембраны, вызванной, например, его токсичностью. Поглощенные радионуклиды удерживаются внутри клетки за счет образования комплексов с отрицательно заряженными внутриклеточными компонентами, осаждения или образования гранул, таких как уранилфосфат [382]. Несмотря на академический интерес, существует мало свидетельств того, что биоаккумуляция урана могла бы быть эффективным методом для биовосстановления загрязненных радиоактивными отходами земель или воды.

1.10.5. Биогеохимия технеция

Крупным прорывом в биогеохимии со времен более ранних обзоров химии технеция стало признание того, что микробная активность влияет на окислительно-восстановительное состояние радионуклидов и тем самым влияет на их подвижность в окружающей среде [376]. Ранние исследования недооценивали важность микроорганизмов в восстановлении Tc [353]. В настоящее время хорошо известно, что широкий спектр бактерий способен сочетать окисление H_2 и органического вещества с восстановлением технеция во время анаэробного дыхания. Примером являются диссимиляционные металлоредуцирующие бактерии [224, 238, 416], обитающие в водоносных горизонтах [58], морских [315], и эстуарных [90, 91] отложениях. Согласно некоторым оценкам, в грамме почвы может содержаться от 10^8 до 10^9 бактерий этой группы [162]. Даже в относительно олиготрофных отложениях, в которых отложения сильно загрязнены радиоактивными элементами, таких как Хэнфордская площадка, штат Вашингтон, были зарегистрированы жизнеспособные популяции микроорганизмов [142]. Таким образом, есть вероятность, что окисленная форма технеция ($Tc(VII)O_4$) может быть восстановлена до малорастворимого $Tc(IV)O_2$. В работе [162] показано, что в водоносных горизонтах, с активными сульфатредуцирующими облигатными анаэробами, *Desulfovibrio vulgaris* и *Desulfovibrio gigas*, происходит иммобилизация технеция при его осаждении в виде сульфидов (TcS_2 и Tc_2S_7). Грамотрицательные и -положительные морские бактерии, *Moraxella* sp. и *Planococcus* sp., восстанавливали технеций в анаэробных условиях [315], что согласуется с результатами исследования [162]. Впоследствии было показано, что широкий спектр анаэробных микробов восстанавливает Tc(VII), в том числе *Geobacter metallireducens* [229], *Geobacter ulfreducens* [231], *Escherichia coli* [232], *Desulfovibrio. desulfuricans* [233], *Shewanella putrefaciens* [416], *Desulfovibrio fructosovorans* [239] и *Deinococcus radiodurans* [145]. Поскольку в природных отложениях существует ряд других соединений, акцепторов электронов, например Fe(III), Mn(III, IV), а также нитраты и сульфаты, восстановление Tc(VII) обычно возникает позже по мере развития прогрессирующей аноксии [49, 90, 177].

Ряд исследований установили, что различные металл- и сульфатредуцирующие бактерии, особенно виды *Shewanella*, *Desulfovibrio*, *Anaeromyxobacter* и *Geobacter*, могут

вызывать ферментативное восстановление Tc(VII) [224, 231, 416]. В качестве донора электронов может быть использованы H₂ и в меньшей степени, органического вещества с восстановлением Tc(VII) посредством ферментативных реакций переноса электронов. Недавняя работа была сосредоточена на понимании роли класса гидрогеназных ферментов в процессе восстановления металлов [370, 371]. В частности, внимание было сосредоточено на формах ди-железа и никеля-железа с мостиками серы. Эти ферменты катализируют окисление молекулярного водорода (окисление H₂) и восстановление протонов (выделение H₂), что включает двунаправленную окислительно-восстановительную реакцию водорода. Гидрогеназа обычно находится в периплазматической и цитоплазматической областях клеток; у грамотрицательных клеток периплазма располагается между наружной и внутренней мембранами. Тесная ассоциация твердых частиц Tc на внешней мембране или внутри периплазмы, а не внутри цитоплазматической области, часто приводится в качестве косвенного доказательства действия гидрогеназы. Другие линии доказательств убедительно указывают на то, что гидрогеназа играет непосредственную роль в восстановлении Tc. В работе [233] приведены данные, что клетки *Desulfovibrio desulfuricans*, при обработке ионами Cu(II), участвующими в дезактивации периплазматической, но не цитоплазматической гидрогеназы, были неспособны восстанавливать Tc(VII). Аналогичные данные были получены Luca и др. [239] для *D. fructosovorans*, где они дополнительно показали, что штаммы, лишенные [FeNi]-гидрогеназного оперона, обладали сильно сниженной способностью восстанавливать Tc(VII). В окислительно-восстановительном катализе тесно участвуют физиологические доноры или акцепторы электронов для гидрогеназы, такие как ферредоксины, цитохром c₃ и цитохром c_b. Хотя исследователи в работе [239] утверждали, что цитохром c₃, не восстанавливает технеций напрямую, присутствие этого фермента считается необходимым, хотя и недостаточным для восстановления металла. Вопреки этим данным, в работе [250] утверждали прямую роль цитохромов c-типа наружной мембраны в восстановлении пертехнетата до Tc(IV). В большинстве этих исследований биовосстановленный технеций [Tc(IV)] проявлялся в виде темного осадка, образующегося в основном в периплазматическом пространстве и на внешней поверхности наружной мембраны клетки [231]. Характеризация черного осадка Tc(IV), [226, 416]) в биологических экспериментах показала, что он может быть как полностью рентгеноаморфен, так и быть в форме нанокристаллов. Оценка элементного состава показывает, что он состоит преимущественно из Tc и O, а не Fe или S [49, 232, 250]. Рентгеновская абсорбционная спектроскопия (XAS) подтвердила, что твердый технеций находится в восстановленной форме и имеет длины связей TcO-O (2,00 Å), которые характерны для содержащих воду Tc(IV)O₂ˉ-подобных твердых веществ, даже в системах, содержащих серу [90]. В некоторых случаях оказывается, что Tc соосаждается с фазами сульфида железа, однако,

даже в этих случаях, TcO_2 -подобные связывающие среды сохраняются при окислении сульфидной фазы [227; 415]. Эти данные указывают на то, что гидратированные твердые осадки TcO_2 являются его стабильной формой, образующейся в результате биологической активности [208]. Подробно механизмы восстановления технеция рассмотрены в диссертации Т.В. Хижняк [44].

1.11 Технологические особенности и проблемы *in situ* биоремедиации

1.11.1 Субстраты для активации микробного сообщества

Бактерии могут использовать широкий спектр источников органического углерода в качестве доноров электронов. Исследования, сравнивающие доноры электронов, показывают, что наиболее эффективный донор специфичен для отдельного загрязненного участка. При выборе источника углерода учитывается его стоимость, скорость диссимиляции, содержание токсичных соединений. Определение того, какой источник углерода будет наиболее эффективно способствовать восстановлению U (VI), является важным шагом в адаптации стратегий биоремедиации для разных объектов [235].

В некоторых случаях загрязненные ураном грунтовые воды могут иметь повышенную соленость в результате высоких концентраций кислот, которые используются при переработке урановых руд. Эта соленость может намного превышать благоприятную для микробных процессов. Таким образом, поднимается вопрос о том, является ли стимулирование диссимиляционного восстановления металлов подходящей стратегией для удаления U (VI) из сильно засоленных грунтовых вод, и какие организмы могут быть ответственны за восстановление U (VI) [279].

Чтобы оценить потенциал стимулирования диссимиляционного восстановления металлов в сильно засоленных подземных отложениях, были отобраны пробы из водоносного горизонта вблизи хвостохранилища урановых рудников в Шипрок, Северная Мексика. Анализ воды из скважины данного участка, свидетельствовал, что подземные воды содержали высокие концентрации SO_4^{2-} (296 мМ) и NO_3^- (28,7 мМ), 4,5 ммоль Fe (III) на 1 г осадка [164]. Лабораторные исследования показали, что эффективным способом стимулирования снижения уровня U (VI) являлось добавление концентрированного бескислородного раствора ацетата натрия в качестве донора электронов для стимуляции активности диссимиляционных металл-восстанавливающих микроорганизмов. Также данный субстрат стимулировал удаление нитратов из грунтовых вод с последующим одновременным накоплением Fe (II), что связано с увеличением количества бактерий семейства *Geobacteraceae* до 40% от общего состава аборигенного микробного сообщества [164].

Успешные примеры биовосстановления U (VI) *in situ* в полевых условиях в мировой практике встречаются применительно к водоёмам, загрязненным технологическими отходами

предприятий ядерно-топливного цикла. Сравнительная экономическая оценка различных методов обезвреживания загрязненных сред (преимущественно почв) показывает, что затраты на их переработку по отношению к экстракционному методу составляют: при замене почвы – 10–60 %, промывке почвы – 10–35 %, термической десорбции – 5–20 %, биоремедиации – 4–15 % [218].

Одним из успешных примеров пилотных испытаний *in situ* метода удаления урана является объект Ок-Ридж, штат Теннесси, располагающийся вблизи хранилища с кислотными отходами. В районе хранилища концентрация урана в грунтовых водах достигала 210 мкмоль/л, концентрация нитрата - 160 мМ, рН находился в районе 3,4. После закачки этанола, глюкозы, метанола и метанола с гуминовыми кислотами было обнаружено снижение концентрации U(VI). Колоночное исследование отложений Ок-Ридж показало, что ацетат натрия и лактат демонстрируют сходные тенденции в сокращении U (VI), причем сопоставимые количества удаляются примерно за один год. При этом установлено, что стимулирование естественного микробного сообщества этанолом приводило к более быстрому восстановлению не только редоксчувствительных металлов до низковалентных малоподвижных форм, но и существенно снижало концентрацию нитрат ионов [244].

Однако высокая скорость диссимиляции данного донора электронов, не позволяла поддерживать долгосрочные восстановительные условия. Рост микробов происходил вблизи нагнетательной скважины, из-за чего во время полевых экспериментов скважину приходилось часто очищать для удаления биомассы. Кроме того, реакции биовосстановления прекращались, когда прекращалась подача этанола. Чтобы доставлять донор электронов более эффективно с более глубоким проникновением в водоносный горизонт и поддерживать долгосрочные восстановительные условия, предполагалось использовать источники доноров электронов с медленным высвобождением. Эмульгированное растительное масло (EVO), было предложено в качестве эффективного и экономичного источника донора электронов для объекта Ок-Ридж. Предлагалась доставка EVO путем закачки эмульсии «масло-в-воде» с последующей промывкой водой для распределения эмульсии по всей зоне обработки. В полевых экспериментальных тестах биостимуляция осуществлялась с 2-часовой закачкой EVO в водоносный горизонт с высокой проницаемостью. Наблюдения за геохимической и микробиологической эволюцией осуществлялись в течение более одного года. Было установлено, что закачка EVO поддерживала относительно долгосрочную (примерно один год) биоредукцию урана на протяженной территории (50 м) от нагнетательных скважин, что привело к значительному снижению концентрации U в грунтовых водах [412].

Сотрудниками лаборатории завода Ок Ридж также разработан альтернативный способ очистки территорий от РАО. В естественную среду для редукции компонентов РАО вносился

донор электрона (ацетат натрия, этанол и глюкоза). Для закрепления биопленок микробов также вносились твердые субстраты из стекловаты и бусинок фирмы «Био-Сеп», состоящих из 25% арамидного полимера и 75% порошка активированного угля. По данным авторов, на глубине 3-5 метров происходила редукция нитрат-аниона в молекулярный азот, мобилизация урана, плутония, технеция за счет механизмов биосорбции и биовосстановления [300].

На участке в Рифле, штат Колорадо (США), который расположен недалеко от исторической ванадиево-урановой фабрики (1920 - 1960 г.), были проведены обширные исследования биовосстановления урана *in situ*, при этом полевые эксперименты неоднократно демонстрировали, что концентрации урана в подземных водах могут быть снижены до уровня ниже стандарта Агентства по охране окружающей среды США для питьевой воды, составляющего 0,126 мкМ, путем добавления ацетата натрия в подповерхностный слой. Первоначальное снижение концентраций урана в водной среде происходило одновременно с восстановлением железа (III) и сульфата, что приводило к накоплению сульфидов железа. Длительное восстановление и связывание Fe (III) в сульфидах железа позволяло предотвратить абиотическое повторное окисление U (IV) фазами Fe (III), поддерживая при этом окислительно-восстановительные условия, при которых U (IV) стабилен. Как только подача ацетата натрия была прекращена, концентрация подвижного U (VI) несколько повышалась, хотя его уровень оставались на 30–55% ниже уровня до закачки в течение более чем 210 дней [58].

Комплексное загрязнение подземных вод урановыми и азотными загрязнениями является существенной проблемой в виду чувствительности урана к редокс-условиям среды, которые обуславливают его высокую подвижность в присутствии нитратов. Попадание данных соединений в подземные водоносные горизонты может приводить к миграции загрязнения на значительные расстояния.

К наиболее важным факторам, определяющим эффективность биовосстановления урана, относятся: наличие подходящего донора электронов и концентрации альтернативных окислителей (кислород, сульфаты, нитраты). Долговременная стабильность образующихся минеральных фаз имеет решающее значение для успеха биоремедиации *in situ*: чем более нерастворимый минерал, тем меньше вероятность его повторной мобилизации. Также важно избегать засорения нагнетательной скважины и водоносного горизонта из-за роста биомассы или избыточного осаждения минералов.

1.11.2 Потребность бактерий в углероде при *in situ* биоремедиации

Денитрифицирующие бактерии – гетеротрофные микроорганизмы, использующие в качестве источника углерода органические соединения. В зависимости от типа процесса удаления азотосодержащих поллютантов окислительными эквивалентами могут быть нитриты, нитраты и аммоний [3].

Эффективность денитрификации, помимо прочих факторов, таких как содержание нитратов, нитритов, концентрации кислорода, рН, окислительно-восстановительного потенциала, зависит от источника органического углерода и его концентрации, а также соотношения количества органического углерода и нитратов. Эти факторы неодинаково влияют на скорость отдельных восстановительных процессов, в результате чего промежуточные и конечные продукты денитрификации имеют различный состав [381].

При выборе источника углерода для проведения процесса денитрификации учитывается его стоимость, скорость денитрификации, содержание неблагоприятных токсичных соединений. Так же одним из ключевых факторов является биологическая доступность углерода. Источником органического углерода при денитрификации могут быть любые легкоокисляемые органические соединения (углеводы, спирты, органические кислоты, продукты распада белков, активный ил, отходы производства гидролизного спирта и т. п.) [3].

В условиях нехватки доступного денитрификаторам органического углерода углеродсодержащие вещества минерализуются до углекислого газа и воды, а доля невозстановленных нитратов и промежуточных продуктов их восстановления (в частности, N_2O) возрастает. При избытке органических соединений в среде накапливаются продукты неполного окисления, и увеличивается остаточная концентрация органических загрязнений в сточной воде. При очистке сточных вод источником углерода для денитрифицирующих микроорганизмов могут быть неочищенные сточные воды или прошедшие очистку в первичных отстойниках. Частичное сбрасывание осадков в первичных отстойниках увеличивает количество легкоокисляемых органических веществ, используемых для денитрификации [3, 24].

Органический потенциал продуктов, используемых в качестве дополнительных источников углерода при реализации процесса денитрификации, зависит от степени биоразлагаемости (биодegradации) данных веществ. Биоразлагаемость оценивается по количеству биоразлагаемой фракции ХПК рассматриваемого вещества. Для оценки возможности использования различных органических добавок в качестве питательного субстрата при денитрификации изучаются значения ХПК для каждого из веществ [12], определенные экспериментально или путем расчета. В условиях эксплуатации сооружений количество нитратов, которое может быть удалено из сточных вод без дополнительного дозирования углерода из внешнего источника, является функцией количества доступного углеродсодержащего органического вещества сточных вод, внешних факторов (температуры, кислородного режима, рН, наличия или отсутствия токсичных веществ и т. д.) и стехиометрического соотношения между донором электрона и акцептором, отношением значения ХПК (БПК) к N. Поэтому для сточных вод требуемое для успешной реализации

процесса денитрификации с учетом перечисленных выше факторов значение ХПК/N находится в широком диапазоне от 3,0 до 7,0 мг ХПК/мг N, где ХПК представляет собой суммарное значение только ХПК легкоокисляемых фракций растворенных органических веществ, содержащихся в сточных водах [116].

Таблица 10. Субстраты, используемые для биоремедиации [176]

	Субстрат	Типичные методы доставки	Форма применения	Частота введения
Растворимые субстраты	Лактат, бутират	Нагнетательные скважины или циркуляционные системы	Разбавленные кислоты или соли	От непрерывного до ежемесячного
	Метанол, этанол		Разбавленный водой	
	Бензоат натрия		Водный раствор	
	Меласса, кукурузный сироп	Нагнетательные скважины		
	Молочная сыворотка	Нагнетательные скважины или непосредственное впрыскивание	Водный раствор или суспензия	Ежемесячно – ежегодно
Субстраты с медленным высвобождением	Растительные масла	Нагнетательные скважины или непосредственное впрыскивание	Прямое впрыскивание водных эмульсий с высоким содержанием масла (>20%)	Однократное введение
	Эмульсии растительных масел	Нагнетательные скважины или непосредственное впрыскивание	Водные микроэмульсии с низким содержанием масла (<10%)	Каждые 2-3 года
	HRC®*	Непосредственное впрыскивание		Ежегодно

Исследования, сравнивающие доноры электронов, показывают, что наиболее эффективный донор специфичен для отдельного загрязненного участка. При выборе источника углерода учитывается его стоимость, скорость диссимиляции, содержание токсичных соединений. Определение того, какой источник углерода будет наиболее эффективно

способствовать удалению загрязнителей, является важным шагом в адаптации стратегий биоремедиации для разных объектов.

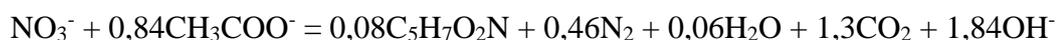
Поскольку наиболее распространенные акцепторы электронов, используемые для анаэробной окислительной биоремедиации, растворимы в воде, продукты обычно доставляются в недра в растворе через нагнетательные скважины или путем прямой закачки с использованием буровых установок [176]. В таблице 10 перечислены некоторые распространенные продукты крупнотоннажных производств, наиболее часто используемые для стимулирования денитрификации. В некоторых случаях применяется комбинация данных субстратов.

HRC[®] - полимерное соединение, высвобождающее водород (Hydrogen Release Compound), разработанное специально для усиленной анаэробной биоремедиации *in situ* хлорированных соединений в грунтовых водах или сильно насыщенных почвах.

В работах в качестве потенциального биостимулятора среди простых органических соединений наиболее часто рассматриваются метанол, этанол и ацетат натрия. Данные соединения легко усваиваются денитрифицирующими бактериями и имеют низкую стоимость. По результатам ряда лабораторных экспериментов был сделан вывод, что одним из наиболее эффективных источников углерода среди синтетических соединений является метанол. Данный субстрат являлся самым экономичным донором электронов, при котором достигалась высокая скорость денитрификации.

Известно, что в случае комплексного загрязнения подземных вод урановыми и нитратными соединениями, к среде добавляют этанол, который способствует росту нитрифицирующих бактерий [176].

Тем не менее, стехиометрические соотношения, описывающие денитрификацию, показывают более высокое производство гидроксил-иона, чем диоксид углерода, что вызовет увеличение pH в среде при использовании данных соединений. Помимо этого, применение метанола ограничивается небезопасностью процесса, при испарении соединение взрывоопасно, является сильным ядом [101]. Уравнения материального баланса при использовании метанола, этанола и ацетата натрия в качестве единственного источника углерода в процессе денитрификации:



В ряде работ изучалось влияние смеси простых сахаров (глюкозы и сахарозы) на процесс денитрификации сточных вод рыбоводческого хозяйства с высоким содержанием нитратного

азота. Было отмечено, что присутствие глюкозы оказывает более существенное влияние на процесс денитрификации, чем сахарозы [222; 299].

С точки зрения подходов «зеленой химии» наиболее выгодным процессом является решение проблемы утилизации органических отходов пищевой или сельскохозяйственной промышленности для очистки подземных вод. Для пищевой промышленности, перерабатывающей разнообразное многокомпонентное сельскохозяйственное сырье растительного и животного происхождения, важна проблема комплексного использования сырья, так как при его переработке и получении готовой продукции оно целенаправленно используется только на 15-30%, а остальная часть переходит в отходы [9]. Сточные воды пищевых предприятий относятся к категории высококонцентрированных и имеют нестабильные по качеству и количеству показатели. Такие стоки характеризуются высокими показателями ХПК и БПК, представляют собой сложные полидисперсные системы и содержат различные по своей природе загрязнения: жир, молоко, чешую, шерсть, кровь, минеральные нерастворимые примеси и др. [43].

Отраслями пищевой промышленности, сточные воды которых представляют серьезную опасность для окружающей среды, является дрожжевая, пивоваренная и хлебопекарная. В настоящее время мощность дрожжевых заводов в РФ составляет 165 тыс. тонн дрожжей в год, а хлебопекарной – 149 млн. тонн в год. В целом по отрасли количество сточных вод составляет около 55 млн. м³ в год [9]. Воды пивоваренных заводов могут быть использованы для очистки сточных вод с высоким содержанием тяжелых металлов. Установлено, что 15 г/л дрожжевых клеток могут удалить до 33% хрома, содержащегося в воде [177]. Результаты исследований показали, что удаление азота при использовании мелассы составило $91,6 \pm 1,6\%$, что было выше, чем при использовании метанола ($85,3 \pm 2,0\%$) [41, 323].

Анализ статей показал, что полевые испытания технологии биоремедиации *in situ* уже более 30 лет успешно реализуются на территории США. В таблице 11. представлены наиболее часто упоминаемые в публикациях объекты биоремедиации подземных вод. Тем не менее, подобные технологии на территории России практически не реализованы. Поиск эффективных, экологичных и экономичных способов очистки подземных вод от урановых и азотных соединений остается актуальным. При использовании простых доноров электронов, таких как растворенный водородный газ, ацетат натрия, лактат, этанол, метанол и глюкоза, для стимулирования микробного восстановления U(VI) за счет быстрой скорости потребления, развитие микроорганизмов, скорее всего, будет происходить в основном вблизи нагнетательной скважины. Однако при постоянном добавлении субстрата можно добиться хороших результатов. Так при еженедельной доставке этанола на объекте в Ок-Ридже концентрация U была снижена до уровня ниже максимального уровня загрязнения (MCL) для питьевой воды (<

0,126 мкМ) однако реакции биовосстановления прекращались, при прекращении подачи этанола. Было предложено использовать источники электронов с медленным высвобождением (SREDS) [64]. Несколько SREDS были протестированы для биовосстановления *in situ* в работах Файбишенко и др.[130]. Было установлено, что введение полилактата глицерина медленного высвобождения в водоносные отложения на площадке Хэнфорд в Ричленде, штат Вашингтон, привело к снижению концентрации Cr(VI) в скважинах, расположенных ниже по течению, в течение более 3 лет.

Таблица 11. Полевые испытания технологии биоремедиации *in situ*

Органический субстрат	Объект ремедиации	Загрязнитель	Ссылка
Ацетат натрия	Завод по переработке урановой руды в г. Рифл, штат Колорадо (США)	U(VI) в подземных водах	[58]
	Территория вблизи хвостохранилищ урановых рудников Шипрок, Нью-Мексико (США)	U(VI), нитраты в подземных водах	[164]
Эмульгированное растительное масло	г. Ок-Ридж, штат Теннесси (США)	U(VI) в подземных водах	[412]
Этанол, глюкоза, метанол, метанол с гуминовыми кислотами	г. Ок-Ридж, штат Теннесси (США)	U(VI), нитраты в подземных водах	[244]
Меласса, дрожжевой экстракт	Район Маунтин-Вью, Альбукерке, Нью-Мексико (США)	Нитратное загрязнение подземных вод, вызванных сельским хозяйством	[122]

Растительное масло также успешно использовалось для дехлорирования тетрахлорэтилена в почвенных колоннах. Эмульгированное растительное масло (EVO), которое обычно изготавливается из соевого масла, было предложено в качестве эффективного и экономичного источника доноров электронов. Была предложена доставка EVO путем инъекции эмульсии "масло в воде" с последующей промывкой водой для распределения эмульсии по всей зоне обработки [412]. В ходе полевых испытаний 2-дневная инъекция EVO удаляла перхлорат и

хлорированные растворители в течение более 2 лет [173]. EVO также был испытан для удаления нитратов *in situ* [331]. Было показано, что олеат, основной компонент растительного масла, является эффективным донором электронов для биоредукции U(VI) в загрязненных отложениях с аналогичным восстановлением U(VI), что и этанол.).

1.12. Выводы из обзора литературы

Хранение РАО в открытых хранилищах является причиной загрязнения подземных вод и близлежащих территорий. Подобные проблемы существуют на большинстве предприятий в России и всего мира и на данный момент необходимо проведение работ по ремедиации загрязненных участков. При комплексном загрязнении подземных вод вблизи хранилищ предприятий ЯТЦ наиболее значительные проблемы вызывает миграция долгоживущих радионуклидов (U, Np, Pu, Tc и др.) в окислительных условиях при высоком солевом фоне. Кроме того, важную проблему миграции может обеспечивать коллоидный и псевдоколлоидный механизм транспорта радионуклидов. Одним из путей комплексного решения проблемы мультикомпонентного загрязнения подземных вод является биоремедиация осуществляемая путем активации аборигенного микробного сообщества циклов азота и серы, обеспечивающих иммобилизации радионуклидов в биогеохимических процессах. Подобный подход был успешно решен на нескольких радиохимических предприятиях в США и уранодобывающих предприятиях в Канаде и других странах. На территории России подобные эксперименты ранее не проводились. Последовательность протекания биогеохимических процессов в подземных водах определяется энергетическим выходом биохимических реакций и значениями ОВП. Поэтому в случае загрязнения нитратами первичным процессом очистки подземных вод является их удаление в результате микробной денитрификации. Только после удаления нитратов значения ОВП могут снизиться в восстановительную область и начинаются процессы восстановления сульфатов металлов и радионуклидов.

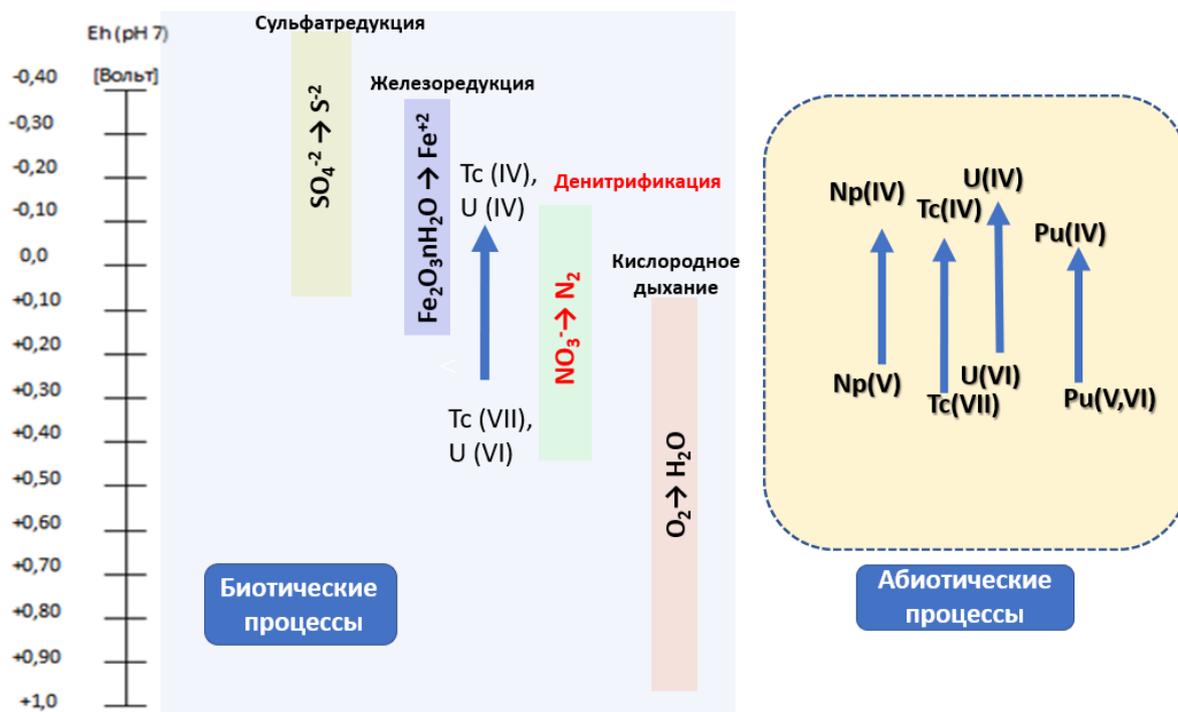


Рисунок 25. Зависимость геохимических и биохимических процессов от редокс-потенциала среды.

Отрицательные значения ОВП приводят в свою очередь к абиогенным процессам восстановления урана, нептуния, плутония и технеция в малорастворимые формы. Известны микроорганизмы, способные восстанавливать уран и технеций в биохимических реакциях

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1 Отбор проб подземных вод

Пробы воды были отобраны из наблюдательных скважин в летний период с использованием скважинных насосов в стерильные пластиковые бутылки объемом 1,5 л. Для анализа 16S рРНК пробы были фиксированы этанолом в пропорции 1:1. Для выделения чистых и накопительных культур и лабораторных модельных экспериментов бутылки были наполнены пластовой водой «под горлышко» и герметично закрыты без газовой фазы. Перед доставкой в лабораторию пробы хранили при температуре 5-7 °С. Для определения концентрации микроэлементов сразу после пробоотбора пробы были зафиксированы HNO_3 до значений рН 1.

Последовательную фильтрацию проводили в полевых условиях в анаэробном боксе в азотной атмосфере сразу после отбора пробы. Для фильтрации использовали 5 мл шприцы с насадками, содержащими мембраны производства ОАО «Владипор» с размером пор 4,5-2,4, 1,2, 0,45 и 0,05 мкм.

2.2 Микробиологический анализ

2.2.1 Анализ генов 16S рРНК

Пробы для анализа тотальной микробной ДНК получены после фильтрации 1,5 литров подземной воды на стерильных нитратцеллюлозных фильтрах фирмы Владипор с диаметром пор 0,22 мкм с использованием прибора для вакуумного фильтрования ПВФ-35 (ГОСТ 18963-73), состоящего из фильтровальной ячейки с воронками, коллектора, вакуумного насоса и эжектора. Осадки на фильтрах фиксировали 96% этанолом и хранили при -20 °С до выделения ДНК.

Выделение ДНК из фильтра осуществлялось с помощью набора реактивов Meta-G-Name™ DNA Isolation Kit (Epicentre, США) согласно инструкции производителя. При подготовке библиотек для амплификации были выбраны вариабильные участки гена региона V3-V4 16S рРНК:

Для амплификации региона V3-V4 использовались вырожденные праймеры For341 (5'-ССТАСGGGNBGCASCAG-3') и Rev806 (5'-GGACTACHVGGGTWTCTAAT-3'). Для амплификации региона V4 использовались вырожденные праймеры For515 (5'-GTGBCAGCMGCCGCGGTAA-3') и Rev806 (5'-GGACTACHVGGGTWTCTAAT-3'). Амплификацию проводили путем ПЦР в реальном времени на приборе CFX96 Touch (Bio-Rad, США) с использованием реакционной смеси qPCRmix-HS SYBR (Евроген, Россия). Денатурацию, отжиг праймеров и элонгацию цепи для региона V3-V4 проводили при температурах 96, 54 и 72°С соответственно, для региона V4 при температурах 96, 58 и 72°С соответственно. Очистка целевого продукта из реакционной смеси осуществлялась с помощью

магнитных частиц Agencourt AMPure XP (Beckman Coulter, США). Далее осуществлялось высокопроизводительное секвенирование с помощью системы MiSeq (Illumina, США) с использованием набора реагентов MiSeq Reagent Kit v2 (500cycle) (Illumina, США).

Выделение ДНК из биомассы чистых культур и биопленок. Биомассу с поверхности грунтов смывали стерильной дистиллированной водой и фиксировали этанолом (1:1 об/об), фильтровали через мембранные фильтры с диаметром пор 0.22 мкм (Millipore, США). Осадок с поверхности фильтров смывали раствором, содержащим 0.15 м NaCl и 0.1 м Na₂EDTA (pH 8.0). Для выделения геномной ДНК из биоплёнок использовали набор Pure Link Microbiome DNA Purification KIT (ThermoFisher Scientific, США) в соответствии с рекомендациями производителя.

Высокопроизводительное секвенирование фрагментов гена 16S рРНК. Для получения библиотеки фрагментов гена 16S рРНК была амплифицирована гипервариабельная область V4 региона. Амплификацию проводили в смеси, содержащей по 5 мкл каждого праймера (6 мкМ концентрация), 5 мкл раствора ДНК и 15 мкл ПЦР микса (1 U полимеразы, 0.2 мМ каждого dNTP, 2.5 Мм Mg²⁺), содержащей чувствительные участки определены с использованием праймеров Pro341F-Pro805R [386]. Каждый образец амплифицировали в трёх повторностях, которые затем объединяли вместе и очищали электрофорезом в 2% агарозном геле с использованием набора для экстракции и очистки продуктов ПЦР из геля (Евроген, Россия). Секвенирование проводили с использованием платформы MiSeq (Illumina, США) и набора реагентов MiSeq V3 (600 циклов) (Illumina, США) в соответствии с рекомендациями производителя. Библиотеки генов были созданы с использованием двойного штрихкодирования, как описано ранее [126].

Идентификация чистых культур. ДНК из биомассы чистых культур выделяли с использованием набора реактивов “DIAtom™DNA Prep100” (“Биоком”, Россия), согласно рекомендациям производителя. Очищенный препарат ДНК использовали в качестве матрицы для проведения ПЦР.

Выделенную ДНК чистых культур использовали для полимеразной цепной реакции (ПЦР) с праймерами, универсальными для представителей доменов Bacteria 8-27f [5'-AGAGTTTGATCCTGGCTCAG-3'] и 1492r [5'-GGTTACCTTGTTACGACTT -3'], [272]. ПЦР проводили в реакционной смеси (25 μл) содержащей 10–50 нг матрицы ДНК на амплификаторе iCycler фирмы “BioRad” (США) в следующем режиме: 1 цикл 3 мин при 94°C и затем 30 циклов (0.5 мин при 94°C, 0.5 мин при 50°C, 0.5 мин при 72°C) и 7 мин при 72°C. Длину полученных фрагментов оценивали в 1.0% агарозном геле с бромистым этидием. Секвенирование ПЦР-продуктов фрагментов генов 16S рРНК проводили на автоматическом секвенаторе 3730 DNA

Analyzer с использованием набора «BigDye® Terminator v3.1 Cycle Sequencing Kits» («Applied Biosystems», США) в соответствии с рекомендациями производителя.

Предварительный анализ полученных нуклеотидных последовательностей проводили с использованием онлайн ресурса BLAST в базе данных NCBI GenBank. Полученные последовательности сравнивали с последовательностями референтных организмов. Редактирование проводили с помощью программы BioEdit

Биоинформатический анализ микробного сообщества был проведен с помощью программного обеспечения ClustVis [257], онлайн ресурса <http://biit.cs.ut.ee/clustvis/>. Программное обеспечение iVikodak [268] использовали для предсказания функциональных характеристик бактериальных сообществ.

2.2.2 Оценка численности микроорганизмов различных физиологических групп

Численность микроорганизмов основных физиологических групп определяли путем посева пробы пластовой воды в жидкие среды методом десятикратных разведений в двух повторностях. Результаты рассчитывали методом наиболее вероятного числа по таблице Мак-Креди.

Численность аэробных органотрофов учитывали в среде (TYEG), содержащей бакто-триптон (5.0 г/л), дрожжевой экстракт (2.5 г/л), глюкозу (1.0 г/л), pH среды около 7.0.

Сульфатвосстанавливающие бактерии анализировали по приросту сероводорода в конечных разведениях в среде Постгейта с молочнокислым натрием и 100 мг/л $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Состав среды (г/дм³): KH_2PO_4 – 0.5, NH_4Cl – 1.0, CaSO_4 – 1.0, MgSO_4 – 2.0, NaCl – 5.0, FeSO_4 – 0.5, $\text{Na}_2\text{Sx}9\text{H}_2\text{O}$ – 0.1, микроэлементы [313] – 1.0 см³/дм³, дрожжевой экстракт – 0.5 г/дм³, вода водопроводная – 1.0 дм³.

Денитрифицирующие бактерии обнаруживали по появлению молекулярного азота в минеральной среде Адкинса [273], дополненной ацетатом натрия (2.0 г/л) в качестве источника углерода и энергии и нитратом натрия (1.0 г/л) в качестве акцептора электронов, дополненной ацетатом натрия (2 г/дм³) или молекулярным водородом + HCO_3^- в качестве источников энергии и углерода. Среда содержала (г/дм³): NH_4Cl – 1.0, K_2HPO_4 – 1.5, KH_2PO_4 – 0.75, CaCO_3 – 0.2, NaCl – 0.8, $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0.1, KCl – 0.1, дрожжевой экстракт – 0.5, вода дистиллированная – 1.0 дм³.

Нитрифицирующие бактерии первой фазы учитывали в среде следующего состава (г/дм³): K_2HPO_4 – 0.054, KCl – 0.074, $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0.0493, NaCl – 1.0, микроэлементы – 1 мл, NH_4Cl – 0.054, CaCO_3 – 4.0. Рост и образование нитрита оценивали с помощью реактива Грисса по образованию характерного розового окрашивания.

Бактерии группы ANAMMOX выявляли в минеральной среде III [398] (г/л): KH_2PO_4 – 0.025, KHCO_3 – 1.25, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0.2, NaNO_2 – 0.246, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 0.189, pH 8, с добавлением $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 0.3 и микроэлементов – 1 мл.

Железоредуцирующие бактерии учитывали в среде (г/л): $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 0.1, $\text{NaNH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 0.6, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 0.1, KCl – 0.1, NH_4Cl – 1.5, NaCl – 1.0, KH_2PO_4 – 0.75, K_2HPO_4 – 1.5, микроэлементы [313] – 1.0 мл/л, дрожжевой экстракт – 0.5 г/л, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 0.005, Na_2MoO_4 – 0.001, NaHCO_3 – 2.5, Fe^{3+} -цитрат – 16.2, ацетат натрия – 2.0, pH 7.0–7.2 [237]

Посевы инкубировали при температуре 18–20°C до момента установления роста, но не более 30 суток. Все посевы обследовали в световом микроскопе с фазовым контрастом. Морфологию бактерий изучали с помощью светового микроскопа Olympus с фазово-контрастным устройством, при увеличении 100x10. Размеры клеток определяли в экспоненциальной фазе роста культуры с помощью окулярного винтового микрометра. Прирост биомассы в жидкой среде оценивали по величине оптической плотности (OD_{600}), которую измеряли на приборе Ultrospec 2100 pro (Amersham Biosciences, UK) в кюветах с длиной оптического пути 1 см и при длине волны 600 нм. В качестве контроля использовали среду без посевной культуры.

Получение чистых культур проводили на твердой питательной среде следующего состава (г/л дистиллированной воды): бакто-триптон – 5.0; глюкоза – 1.0; дрожжевой экстракт – 2.5; агар – 15.0, pH 7.0–7.2.

2.3. Лабораторные эксперименты

In vitro моделирование биологических процессов в жидкой фазе проводили в 100 мл флаконах, содержащих 50 мл пластовой жидкости. Газовая фаза на начальном этапе проведения эксперимента была представлена воздухом. В пробы добавляли аликвоты растворов, содержащих различные доноры электронов и источников углерода: 5 % р-р сахара, 5% р-р ацетат натрия и подсырная молочная сыворотка (ХПК 60000 мг/мл) в стехиометрической пропорции (производитель ООО «Агропроммилксбыт», деревня Утятинка Новгородская обл.), необходимой для полного удаления нитрата в расчете 2.5 мг ХПК вещества на 1 мг азота. В пробы было добавлено по 10 мг/л урана в виде уранил-нитратной соли для определения форм урана в осадке. Пробы культивировали при комнатной температуре, через определённые промежутки времени из них отбирали аликвоты для анализа значений pH, Eh и определения концентрации основных макрокомпонентов. После полного потребления нитратов, сульфатов и выпадения черного осадка, раствор декантировали, осадок высушивали для проведения анализов.

Опыт по восстановлению урана в пластовой воде фоновой скважины был проведен в анаэробных условиях с добавлением 10, 50, 100, 200 мг/л ацетата уранила. Эксперимент был проведен в двух вариантах с добавлением нитрата и без.

Восстановление металлов микробным сообществом в анаэробных условиях оценивали, используя питательную среду следующего состава (г/л дистиллированной воды): KH_2PO_4 – 0.75; K_2HPO_4 – 1.5; NaNO_3 – 1.0; NaCl – 0.8; Na_2SO_4 – 0.1; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0.8; KCl – 0.1, KNO_3 – 1.0; дрожжевой экстракт – 0.5; глюкоза – 1.0; pH 6.8–7.0. В качестве доноров электронов вносили U(VI) в виде уранила нитрата $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (50 мг/л), Cr(VI) в виде оксида хрома CrO_3 (30 мг/л), Tc(VII) в виде пертехнетат натрия NaTcO_4 (10 мг/л), а в качестве акцептора электронов вносили N (V) в виде нитрата калия KNO_3 (1 г/л). Газовая фаза – аргон.

Оценка поведения Pu, Np, Am в растворах

В качестве доноров электронов использовали органические соединения (1 г/л ацетата натрия и 1 г/л глюкозы). Актиниды (^{233}U , ^{237}Np , ^{239}Pu) использовали в концентрациях 10^{-8} М/л. В качестве газовой фазы в свободном пространстве использовался аргон. Для моделирования воды использовался низкоинеральный раствор (MW) следующего состава: мг/л: NaHCO_3 - 25,2; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 36,6; $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 233,8; и MgCO_3 - 3,2. В качестве источника природной воды использовали пробу из скважины Б2-32 (во все пробы модельной воды добавляли 0,5 мл природной воды в качестве источника бактериального микрокосма). В некоторые образцы модельной воды добавляли бентонитовую глину (100 мг/л, 10-е Хуторское месторождение, Хакасия) [6] и 10 мг/л FeCl_3 . В состав бентонитовой глины входило 67 % монтмориллонита, 6 % каолинита и 3 % иллита. Полный перечень растворов, использованных в экспериментах, и их обозначения приведены ниже:

- Модельная вода (MW)
- Модельная вода + органическая добавка (MWO)
- Модельная вода + глина (MWCl)
- Модельная вода + глина + органическая добавка (MWCIO)
- Модельная вода + FeCl_3 (MWI)
- Модельная вода + FeCl_3 + органическая добавка (MWIO)
- Подземная вода (Б2-32) (NW)
- Подземная вода (Б2-32) + органическая добавка (NOW)

Таблица 12. Описание эксперимента по моделированию поведения актинидов в модельной и подземной воде

Проба, среда	добавки	Донор электрон ов	Газ фаза,	Время инкубации	подход	Аналитика
Эксперименты с природной водой						
NW 1 и 3	нет	H ₂	H ₂	30	ступенчатая фильтрация со шприцевыми фильтрами диаметром 2,4, 1,2, 0,8, 0,4, 0,22, 0,1 и 0,05 мкм	Элементы в растворе фильтрата (включая U): ICP-MS Полисахариды: фенол-сернокислотный метод Белок: Фолин-фенольный реактив по Лоури Общий органический углерод: анализатор CHN
Эксперименты с модельной водой						
NW 1 MW + 10% NW1	100 мг/л бентонита (MWCl); 50 мг/л FeCl ₃ (MWI)	1 г/л ацетат натрия 1 г/л глюкоза Для MWO и NWO	воздух	30	ступенчатая фильтрация со шприцевыми фильтрами диаметром 2,4, 1,2, 0,8, 0,4, 0,22, 0,1 и 0,05 мкм	Элементы в растворе фильтрата (включая U): ICP-MS Полисахариды: фенол-сернокислотный метод Белок: Фолин-фенольный реактив по Лоури Общий органический углерод: анализатор CHN Размер клеток, коллоидные частицы и дзета-потенциал: динамическое рассеяние света (анализатор размера частиц и дзета-потенциала Compact-Z)
Эксперименты с модельной водой в присутствии актинидов						
NW 1 MW + 10% NW1	100 mg/l бентонита 50 мг/л FeCl ₃ 10 ⁻⁸ M/l 233U, 237Np, 239Pu	1 г/л ацетат натрия 1 г/л глюкозы MWO NWO	воздух	30	ступенчатая фильтрация со шприцевыми фильтрами диаметром 2,4, 1,2, 0,8, 0,4, 0,22, 0,1 и 0,05 мкм and 0.05	²³³ U, в растворе фильтрата: жидкостная сцинтилляция, Определение ²³⁹ Pu методом альфа-спектрометрии Концентрацию ²³⁷ Np определяли люминесцентным методом.

Подбор субстратов для стимулирования микробиома проб

В изолированные пробы пластовой жидкости, разлитые по стеклянным герметически-закрытым флаконам, были добавлены органические соединения (табл.13, 14) в концентрации стехиометрически соответствующей концентрации нитрат-ионов. Через определенные промежутки времени из флаконов анаэробно отбирали аликвоты жидкости, в которых проводили измерение нитрат-, сульфат-, нитрит ионов, редокс-потенциал.

Таблица 13. Органические субстраты, используемые в работе

Субстрат	Источник (производитель)	ХПК, мг O ₂ /л
Ацетат натрия	ЗАО «СП Химпром»	5,4
Сахароза	ООО «Ветторг»	1,2
Глюкоза	ООО «Ветторг»	0,9
Метанол	ООО «Химмед»	1,8
Этанол	ООО «Химмед»	4,9
Молочная кислота	ООО «Ветторг»	1,9
Молочная сыворотка	ООО «Руснаб-трейд»,	7,0
Дрожжевой экстракт	ЗАО «СП Химпром»	7,0
Глицерин	ОАО «Самарамедпром»,	2,2
Крахмал	ООО «Химприбор-Спб»,	8,1
Мочевина	ЗАО «СП Химпром»	8,9
Желатин	ООО «Проммикс»	8,2
Барда	ЗАО "Котелинский спиртзавод", г.Химки	6,5
Меласса	ООО" Пелетрейд"	6,0

Таблица 14. Образцы сточных вод пищевой промышленности

Субстрат	Источник (производитель)	ХПК, мг O ₂ /л
Жомокислая вода от обезвоживания свекловичного жома	ООО "Ромодановосахар", Республика Мордовия, п. Ромоданово	4,1
Сточная вода сахарного завода	ЗАО ПО "Гамми", г. Лысково, Нижегородская обл.	3,1
Сыворотка творожная	ООО "Павловский молочный завод" г. Павлово Нижегородской обл.	3,3
Сточная вода буртов компостирования пищевых отходов	ООО "Грунт-Эко", Раменский район, Подмосковье	50

Гетерофазные процессы

Биогенную трансформацию образцов песчаных пород (1 г) проводили путем их инкубации в герметически закрытых пенициллиновых флаконах в воде из глубинного водоносного горизонта с добавлением глюкозы и ацетата натрия (по 1 г/л) в течение 45 сут. Опыты по сорбции актинидов проводили после микробной обработки. Водную фазу для сорбционного эксперимента получали путем фильтрации проб пластовых вод через мембрану 0,22 мкм (проба 1) по методике [285] (пробы объемом 1 л подвергали последовательной микро- и ультрафильтрации с использованием нуклеопорных фильтров (Дубна, Россия) и 5-нм (Владипор, Россия). Использовались стандартные модули фильтрации при постоянном давлении (N₂) около 300 кПа. В качестве высокосолевого раствора использовали тот же раствор с добавлением 10 г/л NaNO₃.

Сорбционные эксперименты с обработанными суглинками проводили на двухфазных системах в запаянных пенициллиновых флаконах, предварительно продутых аргоном. Инсулиновым шприцем вводили растворы радионуклидов (10⁻⁷ М ²³³U, ²³⁷Np, ²³⁹Pu). Сорбционные опыты проводили в течение 58 сут с отбором проб каждые 7 сут. Соотношение фаз составляло 0,1 г/мл.

Таблица 15. Схема последовательного выщелачивания актинидов [390]

Стадия	Геохимическая форма нахождения радионуклидов	Реагенты	Время контакта фаз, ч, Т°С
I	Водорастворимая	Модельная вода	1, 20 ⁰ С
II	Обменная	1М NH ₄ ацетат натрия; рН=4.5	2, 20 ⁰ С
III	Гидроксиды железа и гидроксид сульфаты низкой кристалличности	0,2М NH ₄ оксалат; рН=3.0, постоянное перемешивание	0.75, 20 ⁰ С
IV	Гидроксиды железа и гидроксид сульфаты высокой кристалличности	0,2М NH ₄ оксалат; рН=3.0, регулярное перемешивание	2, 80 ⁰ С
V	Органическая фракция и вторичные сульфиды	35% H ₂ O ₂	1, 80 ⁰ С
VI	Первичные сульфиды	6М HCl	3, 20 ⁰ С
VII	Остаточная	*	*

*Рассчитывается как разность количества сорбированного радионуклида и радионуклида, выщелоченного в процессе всех стадий последовательного выщелачивания.

Постадийную экстракцию проводили по модифицированному методу Тессье [390]; состав растворов указан в табл. 15.

Эксперименты по сорбции проводили на породе до и после образования биопленки из растворов дистиллята и образцов грунтовых вод, при условии, что исходная концентрация урана составляла в каждом случае 5 мг/л. Соотношение вода/порода в эксперименте составляло 20:1.

Расчет коэффициентов распределения (K_d , мл/г) проводили после установления сорбционного равновесия в системе (3 суток для образца с биопленкой и 48 часов для образца без биопленки). Для расчета была использована следующая формула:

$$K_d = \frac{[U]_i - [U]_{eq}}{[U]_{eq}} \times \frac{V}{m}$$

где $(U)_i$ - начальная концентрация урана, мг/л, $(U)_{eq}$ - равновесная концентрация урана в водной фазе, мг/л, V - объём водной фазы, мл, m - масса образца, г.

Для проведения сорбционных экспериментов была использована модельная подземная вода приповерхностного горизонта г.Томска состава (мг/л): Ca^{2+} – 94,0; Mg^{2+} – 21,6; Na^+ – 45,4; $\Sigma\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$ – 465,4; SO_4^{2-} – 30,0 и Cl^- – 10,0; значения pH 7,3-7,5. Соотношение фаз Т:Ж составляло 1:20. Растворы, с которыми выполняли эксперименты, содержали, моль/л (Бк/л): ^{137}Cs – $2,6 \cdot 10^{-10}$ ($1,2 \cdot 10^5$); ^{90}Sr – $1,4 \cdot 10^{-10}$ ($6,5 \cdot 10^4$), ^{99}Tc (TcO_4^-) – $1,2 \cdot 10^{-6}$ ($7,5 \cdot 10^4$) и ^{233}U (UO_2^{2+}) – $4,8 \cdot 10^{-7}$ ($4,0 \cdot 10^4$).

Сорбционные эксперименты с минеральными носителями

При выполнении сорбционных экспериментов навеску материала вносили в полипропиленовые емкости, в которые заливали определенный объем модельной воды, содержащий радионуклид в указанной выше концентрации. Далее из раствора через 1, 7, 14 и 28 суток отбирали аликвоты жидкой фазы для анализа на содержание радионуклидов. По уменьшению активности в растворе оценивали степень сорбции радионуклида (S, %)

$$S = [(C_0 - C)/C_0] \cdot 100\%$$

где C_0 и C – соответственно начальная и конечная концентрация радионуклида в растворе, Бк/см³ и соответствующий коэффициент распределения.

Получение микробных биопленок на материалах проводили путем культивирования на 0,5 – 1 г минералов в 5 мл пробы пластовой воды, содержащей естественную подземную микрофлору, нитрат-ионы с добавлением глюкозы и ацетата натрия в пенициллиновых флаконах с газовой фазой на воздухе (аэробный рост) или в аргоне (анаэробный рост) в течение 14 суток при температуре 23-25⁰С. Объем газовой фазы составлял 10 мл.

Вермикулит представлял собой крупные вытянутые агрегаты до 1 мм в длину и до 0,5 мм в ширину.

Керамзит состоял из отдельных высокопористых агрегатов размером до 5 мм. Поры разного порядка имели размер от нескольких нм до 0,5 мм. Несмотря на высокую пористость и удельную поверхность химическая активность керамзита является достаточно низкой, так как при обжиге происходит окисление компонентов до высшей наиболее стабильной степени окисления, при этом удаляется вся кристаллическая вода и органическое вещество. Тем не менее, керамзит может играть роль механического фильтра, а наличие ультрапор делает материал удобным субстратом для микроорганизмов.

Перлит имел характерную концентрически-скорлуповатую структуру (перлитовую отдельность), изометричные агрегаты (перлы) достигали 3 мм в диаметре. В перлах присутствует большое количество пор различных генераций, от ультрамикропор (несколько нм) до макропор. Высокая пористость, а также специфический химический состав (помимо оксидов кремния в перлите содержатся оксиды алюминия, натрия, калия, железа и кальция, а также кристаллическая вода), обуславливают химическую активность материала, а также возможность его использования в качестве субстрата для микроорганизмов.

Цеолит фирмы «Трейд» представленный преимущественно клиноптиллолитом, представлял собой крупные изометричные агрегаты размером до 3-5 мм, состоящие из микроагрегатов микронного размера с тонкими изометричными порами, а также вытянутыми каналами. Такая структура обеспечивает одновременно высокие фильтрационные и сорбционные свойства, за счет высокой удельной поверхности и физико-химической активности.

Оценку образования биопленок на породах проводили при культивировании 1 гр породы в 10 мл пластовой жидкости с добавлением смеси глюкозы и ацетата натрия по 1г/л. На 20 и 40 сутки были отобраны образцы для анализа дыхательной активности.

Получение комплексов технеция и рения с гуанином

Для получения монокристаллов перренатов и пертехнетатов азотистых гетероциклов пуринового ряда использовали химически чистые реактивы: тетрагидрат перрената магния, guaninium chloride (Sigma Aldrich) и пертехнетат натрия производства ООО “Изотоп”. В двугорлой колбе на 10 мл, снабженной термометром и обратным холодильником, растворяли 20 мг хлорида гуаниния в 2,5 мл 1 М HCl. После растворения всего хлорида гуаниния добавляли 2,5 мл раствора пертехнетата натрия. Раствор пертехнетата натрия готовили растворением 15 мг его соли в 2,5 мл 1 М HCl при комнатной температуре. Смесь перемешивали 5 мин при комнатной температуре, затем температуру повышали до 70°C и выдерживали 15 мин. Полученный раствор охлаждали до комнатной температуры и оставляли на 10 дней для роста кристаллов. Полученные кристаллы промывали двумя порциями по 5 мл холодного метанола и сушили в вакууме масляного насоса при комнатной температуре.

Кристаллы полученных соединений имели размеры до 0,5–1 мм, прозрачные, бесцветные, кристаллизовались в виде игл. Они были слабо гигроскопичны и хорошо растворялись в воде, в отличие от исходных азотистых оснований. Для монокристаллического рентгеноструктурного анализа были отобраны одиночные крупные кристаллы. Порошковый рентгенофазовый анализ был выполнен для соединения I.

Оценка взаимодействия клеток с перренатом

В экспериментах был использован раствор NH_4ReO_4 с исходной концентрацией 10 мг/л. Время контакта, необходимое для проведения экспериментов по сорбционному равновесию, оценивали по методике, когда образцы отбирали через заданные промежутки времени (1, 5, 15, 30 и 60 мин). Навески биомассы *Spirulina Platensis* составила 50 мг/л.

2.4. Аналитические методы

Анализ жидкостей.

Определение значений Eh и pH проводили *in situ* с помощью pH-метра-иономера АНИОН-4100» (Россия), снабженного комбинированными электродами.

Концентрацию анионов и катионов измеряли методом CGE капиллярного гель электрофореза на системе Capel-105M, LUMEX instruments (Russia). Идентификацию и количественный анализ анализируемых катионов и анионов проводили путем непрямого обнаружения путем измерения УФ-поглощения при 254 нм. Электрофорез проводили в необработанных капиллярах из плавленого кварца длиной 60 см (эффективная длина 50 см) и внутренним диаметром 75 мкм. Капилляр выдерживали при 20°C и приложенном напряжении +13 кВ для катионов или -17 кВ для анионов.

Измерение концентрации урана и других элементов проводили с использованием ICP-MS анализатора Agilent 7800 ICP-MS.

Содержание ^{233}U и ^{239}Pu определяли альфа-спектрометрически, содержание ^{237}Np – люминесцентным методом [Novikov, Tkachev, Myasoedov, 2004] Концентрацию радионуклидов определяли с помощью гамма-спектрометрии с детекторами HPGe (GEM-60195-P, ORTEC), альфа-спектрометрии с детекторами PIPS («Альфа-Аналитик», Канберра) и жидкостной сцинтилляционной спектрометрии (TriCarb-2700TR, Канберра) после соответствующих процедур химического разделения, как описано ранее [286]. Содержание цезия определяли по методике с помощью измерений активности счетных образцов на лабораторном цифровом гамма-спектрометрическом комплексе (ORTEC, США); стронций, технеций и уран анализировали жидкостноцинтилляционным методом с применением радиометра Tri-Carb-3180 TR/SL (Perkin-Elmer, США).

Определение суммарной альфа- и бета-активности природных вод проводили путем измерения интегрального счета альфа- и бета-частиц из учетных проб, приготовленных из проб

воды после предварительной процедуры их концентрирования. Концентрирование проводили путем выпаривания 1,0 дм³ водной пробы до сухого остатка, сульфатирования сухого остатка пробы серной кислотой и последующего прокаливания в муфельной печи при 1250 °С для удаления остатков серной кислоты. Прокаленные осадки использовали для приготовления счетной пробы, которую измеряли на низкофоновом альфа-, бета-радиометре Berthold LB2046. Альфа- и бета-радиометры были откалиброваны с использованием объемных эталонных источников с сертифицированной удельной активностью альфа- и бета-излучающих радионуклидов.

Определение ²³⁹Pu и ²³³U в природной воде проводили методом альфа-спектрометрии на спектрометре Альфар-аналитик (Канберра, Австралия). Actinides выделяли из пробы объемом 1 дм³, предварительно подкисленной азотной кислотой, соосаждением с гидроксидом железа. В растворы предварительно добавляли метки ²³⁶Pu и ²³²U. Радиохимическое разделение радионуклидов осуществляли методом экстракционной хроматографии. Материалом колонки был силикагель с оксидом октилфенил-N,N-диизобутилкарбамоилфосфина (КМФО). Сорбированные актиноиды последовательно элюировали растворами различного состава: плутоний (III) - раствором гидрохинона в соляной кислоте, уран (VI) - раствором оксалата аммония. После разложения органических веществ концентрированной азотной кислотой счетную пробу готовили электроосаждением на стальную подложку (толщина слоя не более 0,01 мкм). Нижний предел измерения удельной активности контролируемых материалов составляет 0,1 Бк в образце.

Концентрацию ²³³U в лабораторных экспериментах определяли методом жидкостной сцинтилляции (жидкостный сцинтилляционный спектрометр Tri-Carb-3180 TR/SL) ("Perkin-Elmer", США). Для определения ²³⁹Pu использовали альфа-спектрометрию (Alphar-analyst) (Канберра, Австралия). Концентрацию ²³⁷Np определяли люминесцентным методом ЛФФ-5 (фотометр с люминесцентным фильтром) производства ГЕОХИ РАН [287]. Методика прямого люминесцентного определения актиноидов заключалась в нанесении аликвоты анализируемого раствора на кристаллолюминофор (объем анализируемой пробы варьируется от 0,02 до 0,1 мл), который помещали в кварцевый стакан, с последующим высушиванием под ИК-лампой, отжиг в электропечи 45 мин и окончательный отжиг в муфельной печи 1 час при 900°С. Затем измеряли интенсивность люминесценции образца ²³⁷Np(V) на анализаторе ЛФФ-5 в ближнем ИК-диапазоне (1713 нм). Наиболее эффективным кристаллолюминофором для ²³⁷Np(V) оказался PbMoO₄ [288] (предел обнаружения 0,3 пг).

Определение форм нептуния в модельных экспериментах

Для определения нептуния был использован метод люминесценции на активированных кристаллофосфорах (ПО – 0.3 пг) [Novikov и др., 2016]. Методика прямого люминесцентного определения актинидов состояла в нанесении аликвоты анализируемого раствора на кристаллофосфор (объем анализируемой пробы может варьироваться от 0.02 до 0.1 мл), находившегося в кварцевом стаканчике, высушивании под ИК лампой, прокаливании образца на электрической плитке в течение 45 мин и окончательном прокаливании в муфельной печи в течение 1 часа при 900°C. Далее на анализаторе ЛФФ-5 измерялась люминесценция образца – для нептуния (V) в ближнем ИК диапазоне (1713 нм). Для нептуния (V) наиболее эффективным кристаллофосфором являлся $PbMoO_4$ [267]. Люминесценция на активированных кристаллофосфорах позволяет определять степени окисления актинидов. В зависимости от состояния окисления актинидов они образуют различные соединения с кристаллофосфором. Так, нептуний (VI), внесенный на кристаллофосфор ($PbMoO_4$) в виде аликвоты азотнокислого раствора, образует соединение аналогичное $PbUO_2(MoO_4)_2$, которое не дает сигнала люминесценции в ИК-области. Нептуний (V) и нептуний (IV) образуют соединение аналогичное $(Pb_2Pu(MoO_4)_4)$, которое дает сигнал люминесценции. Однако, если на кристаллофосфор внести суспензию с гидроксидом любой окислительной формы актинида, сигнал люминесценции будет фоновым. Это объясняется тем, что при прокаливании на воздухе гидроксид нептуния в любой степени окисления образует двуокись, которая не взаимодействует с кристаллофосфором.

В ходе анализа из флакона в анаэробных условиях отбирали аликвоту жидкости (0.1 мл), помещали на кристаллофосфор ($PbMoO_4$ и CaF_2) и определяли окислительные формы нептуния по люминесценции в различных диапазонах спектра. Нептуний (VI) на кристаллофосфоре CaF_2 определяли по сигналу люминесценции в видимой части спектра. Нептуний (V) – в ИК-области. Нептуний (IV) в модельной грунтовой воде образовывал псевдоосады и, возможно, полимерные коллоидные частицы, которые кристаллофосфор не активировали. Поэтому его содержание определяли по разнице известной общей концентрации нептуния и высших окислительных форм.

Определение размеров клеток и коллоидов

Для определения размеров клеток и коллоидов использовался метод динамического светорассеяния и дзета-потенциала (Анализатор размеров частиц и дзета-потенциала Photocor Contrast-Z). Данный метод основан на измерении временных флуктуаций интенсивности рассеянного света. Для оценки размеров коллоидных частиц использовали метод каскадной фильтрации с фильтрами производства «Владипор», вставленными в шприцевые насадки. Используются фильтры с диаметрами пор 2,4; 1,2; 0,8; 0,4; 0,22; 0,1; 0,05; 0,01 мкм.

Содержание белка в пробе определялось по методу Лоури [411]. Метод основан на биуретовой реакции белков с солями меди в щелочной среде и восстановлении вольфрамата, входящего в состав реактива Фолина, с образованием окрашенных продуктов. 2,5 мл раствора С + 0,5 мл исследуемого раствора выдерживаются в темноте 10 мин. Измерение оптической плотности проводилось при длине волны 750 нм.

Определение концентрации углеводов проводили фенолсернокислым методом Дюбуа [92]. Измерение оптической плотности проводится при длине волны 480 нм.

2.4.10. *Подсчет клеток в пробах* проводили методом оптической микроскопии при увеличении в 1000 раз с использованием камеры Горяева.

Определение содержания органического вещества в жидкости проводилось на элементном анализаторе «Elementar Vario EL III» (почвенный факультет МГУ) и CHNS Elementalanalyzervario Micro (Elementar) в ЦКП «Лаборатория радиоуглеродного датирования и электронной микроскопии» ИГ РАН.

Образование сероводорода определяли спектрофотометрически при длине волны 660 нм по образованию окрашенного комплекса с N,N-диметил-парафенилендиамином [373].

Инфракрасные спектры нарушенного полного отражения (НПВО-ИК) регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Nexus (Nicolet) в диапазоне 4000-550 см⁻¹ с использованием приставки MIRacle (Pike).

Анализ твердых фаз

Рентгенофазовый анализ выполнен на порошковом рентгеновском дифрактометре Panalytical Aeris с Cu K α -анодом при напряжении 40 кВ и токе 15 мА в Центре коллективного пользования ИФХЭ РАН. Для рентгенофазового анализа после сушки образцы растирали в корундовой ступке до порошкообразного состояния. Полученные результаты интерпретировали с использованием программы HighScore Plus, база данных PDF2.

Для определения минерального состава образцов использовался метод синхронного термического анализа (СТА). Одновременно записывались кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) на приборе NETZSCH STA 449 F3 Jupiter®. Условия съемки: скорость – 10°/мин, тигли корундовые с закрытыми крышками, навеска ~ 40 мг, атмосфера – воздушная среда. Перед съемкой образцы 3 суток выдерживались в эксикаторе.

Оценку площади биообрастания проводили конфокальной сканирующей микроскопией. К образцам пород с биопленками были добавлены флуоресцентные красители: лектин из проростков пшеницы WGA, конъюгированный с флуоресцентным красителем AlexaFluor 488 (W11261 ThermoFisher) который связывается с моносахаридами стенок бактерий и ЭПС. В качестве красителя для окрашивания клеток был использован SYTO 11, связывающийся с

нуклеиновыми кислотами. Образцы анализировали с помощью конфокального микроскопа Leica SP5 (Leica, Германия). Изображение получали с использованием аргонового лазера с длиной волны 488 нм (для детекции флуоресценции WGA) и длиной волны 594 (для детекции SYTO 11), а также методом контраста Номарского для детекции неокрашенных частиц (песка). Полученные изображения анализировали с помощью программного пакета Imaris 7.0.0. (Bitplane, Швейцария) для расчета площади полисахарида и нуклеиновых кислот на образце породы. Анализ состава и строения микробных биопленок – с помощью лазерной конфокальной сканирующей микроскопии и сопутствующих компьютерных программ [217]. Образцы были зафиксированы раствором спирта, промыты фосфатно-солевым буфером с использованием центрифуги на 1500g в течение двух минут. Затем к образцам добавляли лектин из проростков пшеницы WGA, конъюгированный с флуоресцентным красителем AlexaFluor 488 (W11261 ThermoFisher) в фосфатном буфере в разведении 1:500. WGA связывается с моносахаридами стенок бактерий и ЭПС. В качестве индикатора был использован флуоресцентный краситель SYTO 11, связывающийся с нуклеиновыми кислотами, разведенный в фосфатном буфере 1:1000. Оба красителя были совместно добавлены к пробам в объеме 100 мкл. Для оценки протеинового компонента биопленок был использован аминореактивный дериват флуоресцеина (ФИТЦ (флуоресцеин-5-изотиоцианат)). Окрашивание проводили в течение 30 минут при комнатной температуре в темноте на качалке. Образцы отмывали фосфатным буфером 3 раза по 5 минут и анализировали с помощью конфокального микроскопа Leica SP5 (Leica, Германия). Изображение получали с использованием аргонового лазера с длиной волны 488 нм (для детекции флуоресценции WGA), длиной волны 594 (для детекции SYTO 11) и длиной волны 514 (для детекция FITC), а также методом контраста Номарского для детекции неокрашенных частиц (песка). Полученные изображения анализировали с помощью программного пакета Imaris 7.0.0. (Bitplane, Швейцария) и Comstat 2.1 (ImageJ).

Оценку дыхательной активности культур проводили с использованием МТТ теста по стандартной методике [383]. Интенсивность окраски окисленного комплекса формазана в среде, которая напрямую зависела от интенсивности микробного дыхания, определяли на спектрофотометре СФ40 («Спектр», Россия) при длине волны 540 нм.

Мессбауэровская спектроскопия Мессбауэровские исследования образцов песка на ^{57}Fe проводились при комнатной температуре. Для анализа мессбауэровских спектров использовали программу SpectrRelax [253].

Формы железа в грунтах были определены и рассчитаны по почвенным методикам Мера-Джексона, Тамма и Баскомба [19], приведенным в таблице 16.

Таблица 16. Методики, примененные для определения различных форм железа

Методика	реактивы	Условия выщелачивания
Определения общего (валого) железа	Конц. HCl, конц. HF, нас. р-р H ₃ BO ₃	Водяная баня 80°C
Метод Дюшофура-Сушье для определения несиликатного железа	Р-р содержащий 0,14 М H ₂ C ₂ O ₄ и 0,2 М (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ , Na ₂ S ₂ O ₄ *2H ₂ O	Водяная баня 60-70°C; при 50°C суспензии добавляли Na ₂ S ₂ O ₄ *2H ₂ O; 2 обработки;
Метод Тамма для определения оксалаторастворимого ("аморфного") железа	Р-р содержащий 0,14 М H ₂ C ₂ O ₄ и 0,2 М (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	Взбалтывание раствора с образцом в течении часа;
Метод Баскомба для определения железа, связанного с органическим веществом и остаточного железа.	0,1 М р-р Na ₂ P ₂ O ₇ , Ацетатный буферный раствор с рН=3,8, Na ₂ S ₂ O ₄ *2H ₂ O	Образцы в р-ре Na ₂ P ₂ O ₇ выдерживали 20 часов; Раствор с ацетатным буфером и Na ₂ S ₂ O ₄ *2H ₂ O

Железо в вытяжках полученных после применения методик определяли фотометрически сульфосалициловым методом при 420 нм. Содержание Fe²⁺/Fe³⁺ определяли после вскрытия образцов фотометрически о-фенантролиновым методом при 510 нм.

Сканирующую электронную микроскопию проводили на сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA3 FEG-SEM (Чехия) центра коллективного пользования ГЕОХИ им. В. И. Вернадского РАН. Перед сканирующей электронной микроскопией и рентгеноструктурным анализом образцы извлекали из жидкой среды и сушили при комнатной температуре в азотном перчаточном боксе до постоянной температуры. Образцы помещали на алюминиевый держатель с помощью электропроводящей ленты и проводили вакуумное углеродное осаждение (Q150T E Plus) (вакуум 4-3, сила тока 50 А). Образцы отбирались в двух режимах SE и BSE при напряжении 20 кВ.

Просвечивающая электронная микроскопия клеток после инкубирования в растворе уранил нитрата была проведена после микротомирования на микроскопе JEM 1400 (JEOL, Япония). Элементный анализ для локализации урана в клетках был проведен с использованием приставки INCA Energy TEM 350 (Oxford Instruments, Великобритания) в ЦКП ФИЦ «Основы биотехнологии» РАН.

Кристаллическую структуру комплексов технеция и рения с аденином определяли методом рентгеноструктурного анализа на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker KAPPA APEX II с MoK α -излучением при 100 К. с помощью программного обеспечения

SAINT-Plus [Bruker AXS Inc.: Madison, WI, U. (2012)]. Поглощение вводили с помощью программы SADABS [Sheldrick, 2003]. Структуры были решены прямым методом с помощью SHELXS97 [366] и уточнено SHELXL-2018/3 [367]. Атомы Н в группах NH, NH₂, CH локализованы по разным картам Фурье и уточнены с фиксированными параметрами изотропного смещения [$U_{iso}(H) = 1,2 U_{экв}(C, N)$]. Таблицы и рисунки структур были сгенерированы программой Olex2 [116]. Координаты атомов депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных [159]. www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

2.5. Термодинамическое моделирование

Геохимические расчеты проводились с использованием компьютерного кода PHREEQC 2 (USGS). PHREEQC — это компьютерная программа, написанная на языке программирования C++ и предназначенная для выполнения широкого спектра водных геохимических расчетов [].

Для расчета форм миграции урана использованы база термодинамических данных Ilnl и PSINA (PSI/Nagra Chemical Thermodynamic Database 12/07). Учитывались следующие формы U(IV-VI): U⁴⁺, (U(OH)₄, U(CO₃)₄⁴⁺, UOH³⁺, U(CO₃)₅⁶⁻, U(SO₄)₂, USO₄²⁺, UCl³⁺, UNO₃³⁺, U(NO₃)₂²⁺, UO₂⁺, UO₂(CO₃)₃⁵⁻, UO₂²⁺, (UO₂(CO₃)₂)²⁻, UO₂(CO₃)₃⁴⁺, UO₂CO₃, UO₂(OH)₂, UO₂OH⁺, UO₂(OH)₃⁻, UO₂SO₄, (UO₂)₃(CO₃)₆⁶⁻, UO₂(SO₄)₂²⁻, (UO₂)₃(OH)₅⁺, (UO₂)₂(OH)₂²⁺, UO₂Cl⁺, UO₂NO₃⁺, (UO₂)₃(OH)₇, (UO₂)₄(OH)₇⁺, (UO₂)₃(OH)₄²⁺, UO₂Cl₂, (UO₂)₃(OH)₅CO₂⁺, (UO₂)₂OH³⁺, (UO₂)₃₀(OH)₂(HCO₃)⁺, UO₂(OH)₄²⁻, UO₂SO₃, (UO₂)₁₁(CO₃)₆(OH)₁₂²⁻.

Также рассчитывались индексы насыщения ($SI = \log IAP - \log K_s$). При значении $SI > 0$ прогнозируется образование твердой фазы, при $SI < 0$ - растворение; $SI = \pm 0.3$ – это равновесие с учетом погрешности расчетов. В системе допускалось присутствие следующих фаз – уранинит ($\log K_s -4.84$); UO_{2(am)} ($\log K_s 0.11$) и других нестехиометрических оксидов и фосфатов. Все константы растворимости вычислялись для реакций подобной стехиометрии. Для термодинамического моделирования в пробах 1-2-3 в расчетах была использована концентрация урана 10 мг/л.

2.6. Полевые эксперименты

Для полевых экспериментов был использован стандартный подход push-pull, который заключается в откачке из скважины определённого объема воды, в зависимости от водонасыщения пласта. При работах на ЭХЗ за час удавалось откачать не более 200 литров воды, на ЧМЗ удавалось выкачать около 10м³. Подземная вода наливалась в емкость с соответствующим объемом, после чего в нее добавлялись органические субстраты и фосфат натрия. После перемешивания и растворения добавок подземная вода снова закачивалась в пласт в скважину, использованную для откачки или в близлежащую скважину, если позволяли условия их расположения в пределах одного куста. Последовательные отборы проб проводили через 7, 14, 30, 45, 60, 120, 180, 240, 360 суток.

ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДОНОСНЫХ ГОРИЗОНТОВ НА ОБЪЕКТАХ ЯДЕРНО-ТОПЛИВНОГО ЦИКЛА

По технологической специфике исследуемые в работе объекты ЯТЦ: бассейн «Б2» АО «СХК», шламохранилища АО «ЧМЗ», АО «АЭХК», ОАО «ПО ЭХЗ», ПАО «НЗХК», и загрязнение вблизи сублиматного завода АО «СХК» попадают в несколько звеньев топливно-ядерного цикла 1) НЗХК на первом этапе (1950-1980) – конверсия (выделение UO_2), второй этап (1962 – настоящее время) производство топливных элементов; АО «ЧМЗ» производство металлического урана и сублиматное производство; и АО «АЭХК» и АО «ПО ЭХЗ» разделительное производство (обогащение урана). Бассейн Б2 АО «СХК» использовался с 1964 года в качестве хранилища жидких НАО после радиохимической переработки ОЯТ. Предприятия используют схожую схему нейтрализации кислотных отходов известковым молоком и сбрасывают пульпы в приповерхностные хранилища. Жидкая фаза фильтруется сквозь днище и стенки, смешиваясь с грунтовыми водами. Водоносные горизонты в районе Сублиматного завода СХК загрязнены в результате функционирования предприятия в 70-80х годах XX века. Концентрации макрокомпонентов отходов в подземных водах являются основным параметром для оценки возможности их микробной очистки. Содержание микрокомпонентов также может значительно влиять на интенсивность микробных процессов *in situ*. Поэтому данная глава посвящена анализу макро и микрокомпонентов проб пластовой жидкости, и грунтов, отобранных на глубинах 10-20 метров вблизи шламохранилищ и хранилищ РАО.

3.1. Анализ состава подземных вод и грунтов в районе бассейна Б2 ОАО «СХК»

XRD анализ и РФА зольного осадка исходного образца показал наличие классических минеральных фаз присутствующих в суглинках. Основными минералами данной породы являются кварц (до 40%) и минералы группы плагиоклаза (до 38%). В составе обнаружен калиевый полевой шпат (5-10%) и глинистые минералы (суммарно до 25%) в составе которых присутствовали смектиты (5-10%), иллит (5-7%) и каолинит. Элементный состав показал высокое содержание Na и Ca, элементов входящих в состав минералов группы плагиоклаза, а также являющихся важными компонентами смектитов. Высокое содержание K говорит о наличии калиевых полевых шпатов и иллита. Высокое содержание Fe является характерным для данного типа пород. Оно может содержаться в глинистых, сульфидных, карбонатных минералах, или в оксидно-гидроксидных фазах.

В таблицах 17 – 19 приведены основные физико-химические параметры пластовой жидкости. Значения pH жидких проб находятся в нейтральной зоне. Значения Eh характеризуют редокс-условия шестого горизонта как микроаэрофильные, с переходом в бескислородную область, что является оптимальным условием для протекания процесса

денитрификации. Максимальное солесодержание, вызванное техногенным влиянием объекта, было характерно для пробы Б2-38 и обусловлено преимущественно нитрат-ионами. Максимальное содержание сульфат-ионов 152 мг/л было характерно для пробы Б2-37. Для пробы Б2-38 обнаружены максимальные концентрации нитрит-ионов и гидрокарбонат-ионов, а также ионов аммония. Доминирующими техногенными катионами в пробах были Ca, Na, Mg.

Таблица 17. Макрокомпонентный состав проб пластовой жидкости в районе бассейна Б2 ОАО «СХК», мг/л

Скважина	C/C	Cl	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	CO ₂
Б2-32	127	1,44	<0,20	0,23	79,3	1,79	<0,50	1,13	4,06	17,51	3,64	8,7
Б2-37	5070	1,4	1500	17,4	241	152	1,78	6,01	245	305	58,7	100,8
Б2-38	7000	4,42	4680	34,5	357	79,3	6,2	4,89	639	308,6	65,6	67,7
Б2-41	3952	4,2	1426	22,5	436,2	40,5	1,4	4,79	506	128,6	30	60,2
Б2-45	1845	2,74	650	25,1	216,6	16,9	1,9	5,14	107,6	130	38,1	72,9

*Погрешность измерения для ионов не превышала 10%.

Таблица 18. Микрокомпонентный состав проб пластовой жидкости в районе бассейна Б2 ОАО «СХК», мкг/л

Скважина	Al	Ba	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Sr	V	Zn	U	As
Б2-32	144,3	193	2,7	7,7	4834	1485,2	25,7	70,3	28,1	72,9	0,59	1,55
Б2-37	151	456,8	2,7	2,1	4300	2567,8	148,4	1363	2,2	56,9	0,66	1,11
Б2-38	145,1	612,5	8,1	6,5	17563	4482,6	145,5	993	4,1	15,1	11,4	0,9
Б2-41	141	789,1	2,1	3,4	3441	5432,4	20,7	396,5	1,1	19,7	11,78	1,45
Б2-45	285,1	489,1	2,1	7,84	5103	4985,3	70,1	410,7	1,6	67,1	3,9	2,12

*Погрешность измерения для элементов не превышала 2%.

Из техногенных микрокомпонентов в пробах обнаружены Ni, Sr, U. Важно отметить, что содержание Fe в пробах было максимальным в незагрязнённой зоне, разница в концентрациях между сильнозагрязненным и фоновым участками составляла до 10 раз, вероятно за счет его растворения в восстановительных условиях. В окислительной техногенной зоне снижение содержание железа произошло, вероятно, за счет его окисления и формирования железистых осадков. Заметим, что присутствие железа, характеризующегося переменной валентностью, свидетельствует о потенциальной возможности протекания процессов микробиологического восстановления металлов (металлопродукции) при анаэробном дыхании.

Таблица 19. Радионуклидный состав проб пластовой жидкости в районе бассейна Б2 ОАО «СХК», Бк/л

скважина	^{137}Cs	^{90}Sr	^{60}Co	^{99}Tc	U (сум)	Pu	T
Б2-32	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,03	<0,07
Б2-37	0,41	136,9	10,9	<0,01	0,66	0,14	6279
Б2-38	0,20	99,1	16,5	3,8	0,72	0,07	4543
Б2-41	<0,01	39,5	3,8	1,7	1,78	0,23	5671
Б2-45	<0,01	41	6,6	2,9	0,39	0,17	4534

*Погрешность измерения не превышала 10%

Результаты радиометрического анализа исследованных в работе проб воды (табл.19) показали наличие высокой концентрации ^{90}Sr в пробах из скважин Б-2/37 и Б-2/38, которая составляла 1363.9 и 993.1 Бк/л, соответственно, и была в 2-3 раза выше, чем в пробах из скважин Б-2/41 и Б-2/45. Кроме того, в этих пробах был обнаружен ^{60}Co , концентрация которого превышала таковую в незагрязненной воде на 2 порядка. Однако, все обнаруженные радионуклиды, присутствуя в микрограммовых концентрациях и создавая локальное излучение с низкой мощностью дозы, не могут являться причиной снижения биологической активности микроорганизмов в пластовой жидкости.

3.2. Анализ состава подземных вод и грунтов в районе шламохранилищ АО ЧМЗ

Породы водоносного горизонта представляли собой суглинки с содержанием глинистой фракции 15-20 %. Основными минералами был кварц, и другие характерные минеральные фазы для подобных условий (КПШ, слюды, плагиоклазы) в некоторых случаях включение гравия. Общее содержание железа в пробах грунтов составляло 1,5-2 масс.%. В таблице 20 приведены данные содержания макрокомпонентах в пробах, отобранных в районе двух хвостохранилищ. Во всех пробах наблюдается превышение концентраций по трем макрокомпонентам: нитрат и сульфат-ионам, а также иону аммония. Наибольший уровень загрязнения по нитрату наблюдается в пробах V-брс и III-8рс. В этих пробах также обнаружены многократные превышения содержания аммония, однако максимальное содержание аммония наблюдается в пробах П-6, и Н-9, отобранных вблизи хвостохранилища. В этих же пробах обнаружена максимальная концентрация сульфатов. С точки зрения превышения норм ПДК, максимальный уровень загрязнения наблюдается для ионов аммония, практически во всех пробах (превышение в среднем 3,5-4 порядка). Данные по содержанию микроэлементов в пробах приведены в таблице 21.

Таблица 20. Концентрации основных макрокомпонентов в пробах пластовой жидкости, вблизи хранилищ ЧМЗ, мг/л

Скважина	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	CO ₂
С-40	780	130	1,2	211	<u>1180</u>	81	450	403	301	82	176
П-5	42	0,9	34	311	<u>2500</u>	74	18	465	459	22	201
П-6	480	<u>2240</u>	48	1056	<u>2370</u>	<u>361</u>	120	3450	630	46	243
V-6рс	2300	<u>4300</u>	56	100401	970	<u>216</u>	100	2790	<u>2190</u>	170	112
III-8рс	2260	<u>7100</u>	64	619	780	<u>292</u>	47	4570	<u>2940</u>	245	298
Н9	2680	10682	64	170,8	287	448	190	2156	301	467	290
Н5	112	4378	1,3	280	1142	112	123	1388	192	79	132
Н7	984	138,3	31	707,6	2317	145	288	480	616	198,5	202
В2 фон	10	11,5	2,8	53,8	21,4	7,83	16,53	100	13,2	3,0	45

*Погрешность измерения не превышала 10%

Таблица 21. Микрокомпонентный состав проб подземных вод в районе шламохранилищ ЧМЗ, мкг/л

Скважина	Al	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Sr	V	Zn	U	As
С-40	61,6	< ПО	< ПО	2133	15770	84,3	2498	< ПО	10,5	2442	5,4
П-5	2430	< ПО	< ПО	4189	1042	12,3	1935	26,9	19,7	1929	3287
П-6	145	< ПО	7,3	5181	1800	11,9	5803	6,7	23,2	61,7	64,1
V-6рс	3227	< ПО	< ПО	5039	4622	29,4	2300	7,7	27,3	437	4,4
III-8рс	55,4	< ПО	< ПО	1227	2600	5,3	2434	34,1	12,8	4934	3477
Н9	145	< ПО	7,3	5289	1800	11,9	5803	6,7	23,2	63,2	65,9
Н5	391	< ПО	< ПО	6247	26700	53,7	4542	7,8	170	26,9	54,1
Н7	140	94,3	< ПО	2133	15770	84,3	2498	< ПО	10,5	2052	5,78
В2 фон	0,14	< ПО	< ПО	1400	0,83	< ПО	67,8	< ПО	< ПО	0,01	< ПО

*Погрешность измерения не превышала 2%

В пробах обнаружено содержание металлов (Mg, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Y, Zr, Mo, Sn, Sb, La, Ce, W, Pb, Th, U), во многих случаях сильно превышающих значения ПДК для питьевой воды. Самой загрязненной пробой является проба из скважины III-8рс, которая расположена близко к хвостохранилищу. В пробе с40 наблюдается 30 кратное превышение ПДК по Mn, в пробах III-8р и П-5 более чем 300 кратное превышение по содержанию As, более чем в 50 кратное превышение по Mo, 25 кратное превышение по Se и 12-ти кратное превышение по Sb. Также в воде обнаружены радиоактивные элементы такие как торий, содержание которого не превышает ПДК и уран максимальное содержание в пробах составило

4934 мкг/л, что превышает значения ПДК почти в 50 раз. Наиболее опасным загрязнителем является уран. Высокие концентрации урана в ряде проб говорят о наличии факторов, которые способствуют его распространению (нитраты, карбонаты и др.).

3.3. Загрязнение подземных вод в районе ПАО АЭХК

Породы, отобранные вблизи шламохранилища ПАО АЭХК, представлены буровато-желтыми песчаниками и аллювиальными песками и супесями среднечетвертичного возраста, отмечаются редкие включения гальки. В минералогическом отношении во всех типах грунтов преобладают кварц, полевые шпаты, каолинит, иллит-сметтит, в следовых количествах хлорит, амфибол, вермикулит, гетит. Доля глинистой составляющей изменяется от 20 до 50%.

Таблица 22. Концентрации основных макрокомпонентов в пробах пластовой жидкости, вблизи шламохранилищ АЭХК, мг/л

сква	C/C	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	CO ₂
с-27 фон	0,73	0,5	0,8	<0,02	126,9	26,7	0,9	0,7	5,2	33,8	18,3	6,6
с-53	0,24	5	0,9	<0,02	141,5	59,9	3,71	0,7	7,7	37,3	9	8,8
с-66	1,15	27,8	173	<0,02	205	308	0,23	1,9	150	102	22,2	<10
с-78	2,47	6,2	33,38	<0,02	185,4	1615	1,03	2,4	59,5	449	128	8,8
с-79	2,48	2,2	284	<0,02	37,8	1424	34,1	2,7	20,6	351	235	12,32
с-80	2,7	119	789	6,9	180,6	974,7	61	2,6	117,8	461	305	14,08
с-77	3,31	45,8	951	24,9	610	1773	112	13	600	1178	296,3	35,2
с-70	10,5	350	3290	52	197,6	8248	569	75	150	1283	48,6	<10

*Погрешность измерения не превышала 10%

В составе подземных вод с техногенным воздействием доминировали сульфаты (до 8000 мг/л) и аммоний (до 600 мг/л) в пробе, отобранной вблизи хранилища (табл. 22-23). Содержание нитрата, по сравнению с другими объектами, было не так невысоко и не превышало 3200 мг/л (для пробы из скважины С-70). Содержание гидрокарбонатов не превышало 200 мг/л в пробах из зоны с максимальным техногенным воздействием. Можно отметить значительное содержание кальция, для пробы С-70, превышавшее 1200 мг/л. Повышение содержание нитрита в пробах с высоким уровнем техногенного воздействия, можно связать с микробными процессами преобразования аммония.

В пробах подземных вод обнаружено повышенное содержание Fe, Ni, V, Cr, Zn, As по сравнению с фоновой скважиной. Содержание U не превышало 35 мкг/л.

Таблица 23. Микрокомпонентный состав проб подземных вод в районе шламохранилищ АЭХК, мкг/л

Скв	Al	Ba	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Sr	V	Zn	U	As
с27 фон	956	746	81	0,55	2780	16	56	6	<0,3	1,1	0	2,4
с53	415	424	33	0,59	2800	46	28	2,5	<0,3	1,9	0	2,06
с70	120	52	39	3,9	5300	8,1	168	9,2	58	1,8	4,1	263,5
с78	802	277	65	0,55	1660	709	139	13,9	<0,3	111	0,89	132,9
С66	150	332	134	0,3	5200	67	189	29,9	34	67	20	156
С77	110	389	234	0,5	7000	110	334	87,8	77	169	17,8	177
С79	195	402	421	3,4	3294	70	266	35,9	58	269	0,56	101,6
С80	198	451	334	0,78	2700	140	289	66,7	89	334	35	259

*Погрешность измерения не превышала 2%

3.4. Загрязнение подземных вод в районе АО «ПО ЭХЗ»

В геологическом разрезе шламонакопителя ЭХЗ преобладает комплекс четвертичных делювиальных отложений, представленных супесями, легкими и тяжелыми пылеватыми суглинками с отдельными линзами песков. Содержание глинистой фракции от 10 до 20%. В породах доминировали кварц, КПШ, плагиоклаз. В таблицах 24-25 приведены макро-и микрокомпонентные составы подземных вод. Основное техногенное воздействие шламохранилища на подземные воды можно охарактеризовать инфильтрацией нитратов, в некоторых участках пласта вблизи шламохранилища их концентрация превышала 14 г/л. Пробы 5, ЗПР и 2ПР были отобраны из зон с максимальным техногенным воздействием.

Таблица 24. Концентрации основных макрокомпонентов в пробах пластовой жидкости вблизи шламохранилища 313 ЭХЗ, мг/л

Скважина	С/С	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	CO ₂
2Б фон	550	3,3	8,5	0,06	267	16	1,2	19	6,2	46	19	5,2
3	1961	<1	793	<0,02	97	172	29	20	30,2	207	75	1,7
1/1	6620	<3	2333	48,9	294	142,5	29	38	83	1143	211	15
ЗПР	17010	107	11200	0,06	195	358	1,17	90	67	2960	561	21
2ПР	26588	66	10140	60,4	175	853	101	10,4	137	3480	171	72
5	21290	<10	14236	<0,02	130,5	588	0,17	19	378	5080	314	10

Концентрация аммония в самых загрязненных участках составляла около 100 мг\л, сульфата превышала 800 мг/л. Из микрокомпонентов, обнаружено превышение концентраций, по сравнению с фоном, для Cr, Ni, Zn. Содержание U в пробах, отобранных из зон с максимальным воздействием шламохранилища превышало 180 мг\л.

Таблица 25. Концентрации основных микрокомпонентов в пробах пластовой жидкости вблизи шламохранилища 313 ЭХЗ, мкг/л

Скв	Al	Ba	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Sr	V	Zn	U	As
2Б фон	1	5,1	16	<0,5	725	11	115	62,1	56	2,2	6,3	2,06
3	62	9,4	9	<0,5	668	5	122	200,5	2	37	9,7	0,5
1/1	48	12,2	22	<0,5	683	5	122	151,9	78	83	121,8	1,3
3ПР	67	4,1	7	<0,5	975	3	252	176,7	58	934	148,5	1,03
2ПР	155	7,02	41	<0,5	1346	21	553	295,7	29	54	55,6	0,6
5	49	3,23	42	<0,5	792	28	561	176,1	3,1	375	189,3	4,4

*Погрешность измерения не превышала 2%

3.5. Загрязнение подземных вод в районе ПАО «НЗХК»

Водовмещающие породы подземных вод в районе ПАО «НЗХК» представлены супесями, глинистыми песками и суглинками. В минеральном составе основную массу занимает кварц, полевой шпат и мусковит, в меньших количествах содержатся гидрослюда и глинистые минералы.

Пробы 13 и 14 характеризует естественный фон данного участка, они отобраны на удалении более 300 метров выше по потоку от отстойника (таблицы 26-27). Незагрязненные грунтовые воды являются пресными (минерализация не более 0.47 г/л) гидрокарбонатно-кальциевыми. Максимальное техногенное воздействие было обнаружено для зоны рядом с шламохранилищем (проба 15 отобрана ~10m от отстойника). Проба Б отобрана с глубины 15 см из болота, которое является зоной разгрузки водоносного горизонта.

Таблица 26. Концентрации основных макрокомпонентов в пробах пластовой жидкости вблизи шламохранилища ПАО НЗХК, мг/л

скв	C/C	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	CO ₂
14 фон	644	9,8	7,1	0,12	401	24	2,1	3,1	15,9	196,1	27,3	6,5
13 фон	729	11	12,2	1,4	549	30	3,7	0,7	0,24	123	33,2	7,4
12	3743	590	1124	0,6	161	1769	0,2	1,9	685	56	114,4	13,2
15	12109	3200	6169	44,7	180	470	1,03	2,4	1249,8	1436	65,5	21,2
Б	1947	573		44,6	51	305	38	14	37	889	1580	17,7

*Погрешность измерения не превышала 10%

Основное техногенное воздействие шламохранилища на подземные воды характеризуется инфильтрацией нитратов (их концентрации в ближней зоне достигали 6 с лишним г/л), сульфатов (до 1700 мг/л). В пробах не отмечено значительное превышение аммония, по

сравнению с фоновой зоной. Увеличение концентраций нитрита в загрязненных зонах можно связать с микробной активностью денитрифицирующих микроорганизмов.

Таблица 27. Концентрации основных микрокомпонентов в пробах пластовой жидкости вблизи шламохранилища 313 ЭХЗ, мкг/л

скв	Al	Ba	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Sr	V	Zn	U	As
14	10,21	9,3	30,3	0,12	2647	13,3	79	10,6	<0,03	1,3	1,5	0,5
13	10,77	1,2	20,3	20	3450,8	8,2	115	11,04	38	14	1,2	0,68
12	81,7	12,8	62	32	2647,3	214,9	263	47,07	<0,03	31	1580	1,03
15	132,4	19,6	74	59	12295	2148,7	218	23,53	34	19	26	3,4
Б	2,54	34,4	10,2	0,5	260	55,3	115,5	43,6	<0,03	0,33	45,7	1,6

*Погрешность измерения не превышала 2%

Из микроэлементов в пробах обнаружены Cr (до 70 мкг/л), Cu (до 60 мкг/л), Mn (до 2148 мкг/л), Ni (до 260 мкг/л), Zn (до 31 мкг/л). Важно отметить, что содержание урана в загрязненной зоне достигало 1,5 мг/л. В зоне болота при выходе подземных вод обнаружен нитрат, концентрации которого превышали 3 г/л. Повышение содержания аммония и нитрита в болоте можно связать протеканием микробиологических процессов преобразования нитрата. Содержание сульфата в болотной пробе достигало 300 мг/л. Из микрокомпонентов в пробе, отобранной из болота, обнаружены Ni и U в концентрациях, превышающих фоновые.

3.6. Загрязнение подземных вод в районе Сублиматного заводы ОАО «СХК»

XRD анализ и РФА зольного осадка образца пород вблизи сублиматного завода показал наличие классических минеральных фаз присутствующих в суглинках. Основными минералами данной породы являются кварц (до 40%) и минералы группы плагиоклаза (до 38%). В составе обнаружен калиевый полевой шпат (5-10%) и глинистые минералы (суммарно до 25%) в составе которых присутствовали смектиты (5-10%), иллит (5-7%) и каолинит. Элементный состав показал высокое содержание Na и Ca, элементов входящих в состав минералов группы плагиоклаза, а также являющихся важными компонентами смектитов. Содержание Mg в пробе также подтверждает наличие монтмориллонита. Большое значение K говорит о наличии калиевых полевых шпатов и иллита. Высокое содержание Fe является характерным для данного типа пород.

В таблицах 28-29 приведен макро- микрокомпонентный состав проб.

Таблица 28. Концентрации основных макрокомпонентов в пробах пластовой жидкости вблизи сублиматного завода, мг/л

Скв.	C/C	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
3а	743	8,6	0,2	0,5	243	12,7	2,4	33	6,2	114	11
13	2680	19	209	11	358	278	273	28	42	24	0,65
14	1706.0	45	121	21	412	290	188	3,2	125	1188	12
15	2830	67	320	34	388	380	220	19	41	1615	18

*Погрешность измерения не превышала 10%

Таблица 29. Концентрации основных микрокомпонентов в пробах пластовой жидкости вблизи сублиматного завода, мкг/л

Скв.	Al	Ba	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Sr	V	Zn	U	As
3а	108,6	116,4	31,8	< ПО	5235	276,7	15,8	366,5	15,7	50,1	0,3	< ПО
13	253,1	36,2	255,3	9,1	6183,6	57,7	129,5	185,5	14,7	50,6	2049,9	3,8
14	138,5	56,5	241,1	< ПО	2399,7	106,4	123,1	377,7	6,7	47,6	825,8	< ПО
15	52,3	119,6	262,8	< ПО	2448,1	507,6	128,1	699	5,2	92,4	41,9	18,1

*Погрешность измерения не превышала 2%

Пробы характеризуются сравнительно невысоким солесодержанием, по сравнению с другими изученными в данной работе объектами. Основными загрязнителями подземных вод являются аммоний, нитрат и фторид. В пробах обнаружен нитрит, что может свидетельствовать о протекании микробных процессов восстановления нитрата или окисления аммония. Также в незначительных количествах в подземных водах присутствует слабая α -радиоактивность, обусловленная наличием U (концентрация до 2 мг/л). Среди микроэлементов обнаружены Ni, As, Sr в концентрациях выше фоновых значений.

3.7. Сравнительная характеристика загрязнений по 6 объектам

Таким образом, рассматриваемые системы несмотря на общую схожесть (высокий солевой фон, обусловленный нитратными, сульфатными и карбонатными солями, наличие урана) имеют индивидуальные отличия, связанные как с конструктивными и эксплуатационными характеристиками шламоотстойников (минерализация и солевой состав сбрасываемых пульп; объем растворов, наличие и состояние изолирующих экранов) так и с природными условиями вмещающих площадок (геоморфологическое положение, мощность и защищенность водоносных горизонтов, состав фоновых грунтовых вод и т.д) (табл.30).

Таблица 30. Основные параметры подземных вод, отобранных из скважин, расположенных в зоне фронта отходов вблизи предприятий ЯТЦ

предприятие	Тип хранилища	Глубина загрязненного горизонта, м	Основной вид загрязнения, концентрации, мг/л
АО «СХК»	Хранилище РАО Бассейн Б2	8-20	pH 6,06 – 7,06; NO ₃ 2680; NH ₄ 6,8; NO ₂ 35; SO ₄ 80; HCO ₃ 440; U 0,01; b 454
АО «ЧМЗ»	Шламохранилища	10-20	pH 6,4 – 8,4; NO ₃ 10700 ; NH ₄ , 448 NO ₂ 65; SO ₄ 2500 , HCO ₃ 1400, U 4,9 .
АО «АЭХК»	Шламохранилище Карта А	10-20	pH 7,3-10; NO ₃ 3300; NH ₄ 569 ; NO ₂ 52; SO ₄ 8300 ; HCO ₃ 610; U 0,03.
ОАО «ПО ЭХЗ»	Шламохранилище 313	10-20	pH 7,0-9,46; NO ₃ , 14230 ; NH ₄ 101 NO ₂ 49; SO ₄ 844 ; HCO ₃ 768, U 0,189
ПАО «НЗХК»	Шламохранилище	7-15	pH 6,8-7,9; NO ₃ 6200 ; NH ₄ 38; NO ₂ 45; SO ₄ 1800 ; HCO ₃ 549; U 1,5
АО «СХК»	Загрязнение при работе сублиматного завода	10-40	pH 7,0 - 7,8; NO ₃ 320; NH ₄ 273 ; NO ₂ 34; SO ₄ 380, HCO ₃ 412; U 2,049

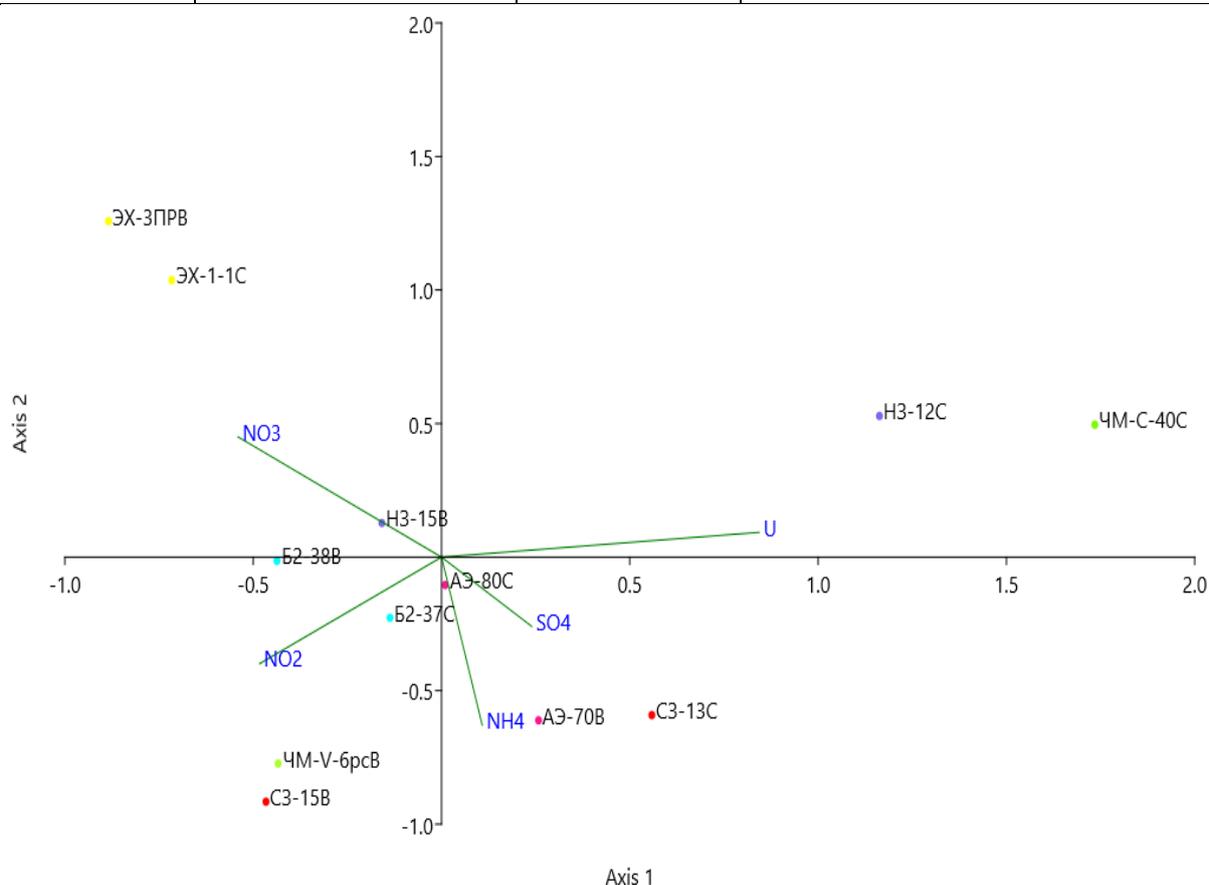


Рисунок 26. Анализ основных компонент отобранных проб.

В подземных водах вблизи рассматриваемых объектов в зоне фронта отходов наблюдается многокомпонентное загрязнение. Максимальные концентрации нитратов наблюдались в пробах подземных вод вблизи шламохранилища ОАО «ПО ЭХЗ», и АО «ЧМЗ» достигавшие 15 и 10 г/л соответственно. Значительные концентрации нитратов наблюдались также в подземных водах вблизи шламохранилища ПАО «НЗХК» достигавшие 6200 мг/л. Высокое загрязнение аммонием наблюдали в пробах, отобранных вблизи АО «АЭХК», АО «ЧМЗ», Сублиматного завода АО «СХК» с концентрациями 569, 448, и 273 мг/л соответственно.

Важно отметить, что загрязнение аммонием при высоких значениях pH может существенно влиять на возможность биологической очистки, поскольку будет способствовать его переходу в более токсичную форму аммиака. Высокие концентрации сульфатов обнаружены в пробах, отобранных вблизи шламохранилищ АО «АЭХК», и АО «ЧМЗ» составлявшие 8300 и 1800 мг/л соответственно. Максимальное содержание урана обнаружено в пробах, отобранных в зоне фильтрации отходов вблизи шламохранилищ АО «ЧМЗ» и Сублиматного завода АО «СХК» и шламохранилища ПАО «НЗХК», достигавшие 4,9, 2, и 1,6 мг/л соответственно.

3.8. Оценка содержания биофильных элементов и основных значимых факторов для протекания микробных процессов

На основании проведенных исследований проб подземной воды и грунтов можно сделать вывод о том, что из списка биофильных элементов содержание техногенных N, S, Ca, в большинстве проб высоко, наиболее дефицитными элементами, ограничивающими протекание самопроизвольной очистки системы, являются фосфор и углерод. Если содержание неорганического углерода, используемого многими автотрофными организмами достаточно высоко, то органического углерода, концентрации которого приведены в табл. 31 для использования в качестве донора электронов при восстановлении нитрата явно недостаточно. В породах обнаружено невысокое содержание фосфора для Сублиматного завода и ЧМЗ. Содержание железа в жидких пробах сильно варьировалось от 0,9 до 17 мг/л, однако для интенсивной железоредукции и образования сульфидно-железистых осадков его в растворе было недостаточно. Содержание железа в твердой фазе (табл. 31), составляло 1,3-4,0 масс.%, при его микробном растворении возможна интенсификация микроорганизмов цикла железа органотрофного (при добавлении органического вещества) и автотрофного (за счет гидрокарбонатов) типа. Важным элементом для протекания процесса денитрификации является Мо. Его содержание в пробах жидкости значительно отличалось для разных предприятий. В пробах, отобранных в районе ЧМЗ, его концентрация могла достигать 15 мг/л. Для ЭХЗ, НЗХК содержание молибдена было ниже предела обнаружения.

Таблица 31. Содержание основных биофильных элементов в жидкости, мг/л

проба	P,	C _{орг}	∑Fe	Mo
Б2	<0,5	18,7	17,5	<0,5
ЧМЗ	<0,5	23,1	5,03	15,2
АЭХК	<0,5	9,1	7,6	0,2
ЭХЗ	<0,5	13,7	0,9	<0,5
НЗХК	<0,5	5,5	12,3	<0,5
СЗ-3аФ	<0,5	12,7	6,1	0,47

*Погрешность измерения не превышала 10%

Одним из необходимых для развития микрофлоры катионов является калий. Концентрации К в пробах жидкости в некоторых объектах достигали 90 мг/л (в районе шламохранилища ЭХЗ и ЧМЗ), однако в остальных объектах его концентрации находились в пределах 0,5-10 мг/л. При этом, калий может выщелачиваться из минеральных фаз, содержащихся в породах, например, калиевого полевого шпата, межслоевого пространства глинистых минералов, при растворении иллитов (табл. 32).

Таблица 32. Элементный состав грунтов различных объектов, отобранных из незагрязненных зон, масс.%

Элемент (в пересчете на оксид)	Б2	АЭХК	СЗ	ЧМЗ	НЗХК	ЭХЗ
ППП1000	1,5	2,2	5,8	2,5	1,78	2,56
Na ₂ O	2,0	1,2	3,9	1,16	1,33	1,93
MgO	0,7	1,4	1,2	0,77	0,74	0,34
Al ₂ O ₃	10,2	13,4	14,9	4,73	6,41	9,18
SiO ₂	81,1	75,7	61,7	85,2	85,6	79,05
K ₂ O	2,1	2,9	3,3	0,73	1,83	1,81
CaO	1,6	1,5	3,9	2,83	0,95	1,35
TiO ₂	0,5	0,8	0,7	0,17	0,21	0,41
MnO	0,0	0,1	0,1	0,03	0,02	0,04
Fe ₂ O ₃	2,3	2,9	4,0	1,76	1,34	2,63
P ₂ O ₅	0,1	0,1	0,2	0,04	0,05	0,08
S общ	<0,02	<0,02	0,3	<0,02	<0,02	<0,02
C орг	0,04	0,08	0,07	0,11	0,09	0,12

ППП 1000 - потери при прокаливании при 1000 °С

Содержание К в ряде пород составляет 2-3 масс.%. Микробное выщелачивание К может привести к деградации этих минеральных фаз. Таким образом, дефицит этого элемента не является критическим в условиях всех объектов. Значение величины потерь при прокаливании, приведенные в табл.32 могут говорить о наличии в породе органического вещества, карбонатных фаз или связанной воды, в первую очередь в глинистых фазах. Содержание органического углерода в пробах не превышало 0,12 масс.%. Органическое вещество может быть представлено осажденным гуматно-фульватным веществом или микробными биопленками.

3.9. Оценка иммобилизационных параметров пород для урана

Водоносные горизонты изученных объектов были сложены суглинками или супесями и значительно отличались содержанием и составом глинистой фракции (рис.28). От содержания глинистой фракции зависят и гидродинамические параметры пласта, так для СЗ с минимальной содержанием глинистых фракций скорость потока была около 50 м в год, для ЭХЗ с максимальным содержанием глин была около 10-15 м/год. Важно отметить, что содержание железа в породах колебалось от 1,7 до 4 масс.%. преимущественно в виде минеральных фаз (магнетит, сидерит, гематит). При этом, в пробах, отобранных в участках с техногенным влиянием, содержание железа повышалось из-за его осаждения в окислительных условиях. Породы с невысоким содержанием железа и низким содержанием глинистой фракции не способны эффективно задерживать уран (рис.27). Поэтому значения K_d для урана имели максимальные значения на породах ЭХЗ, минимальные для грунтов из сублиматного завода. Помимо содержания железа и глинистой фракции в грунтах на иммобилизацию урана может влиять состав глинистой фракции, наличие кальцита и других минералов (рис.27.).

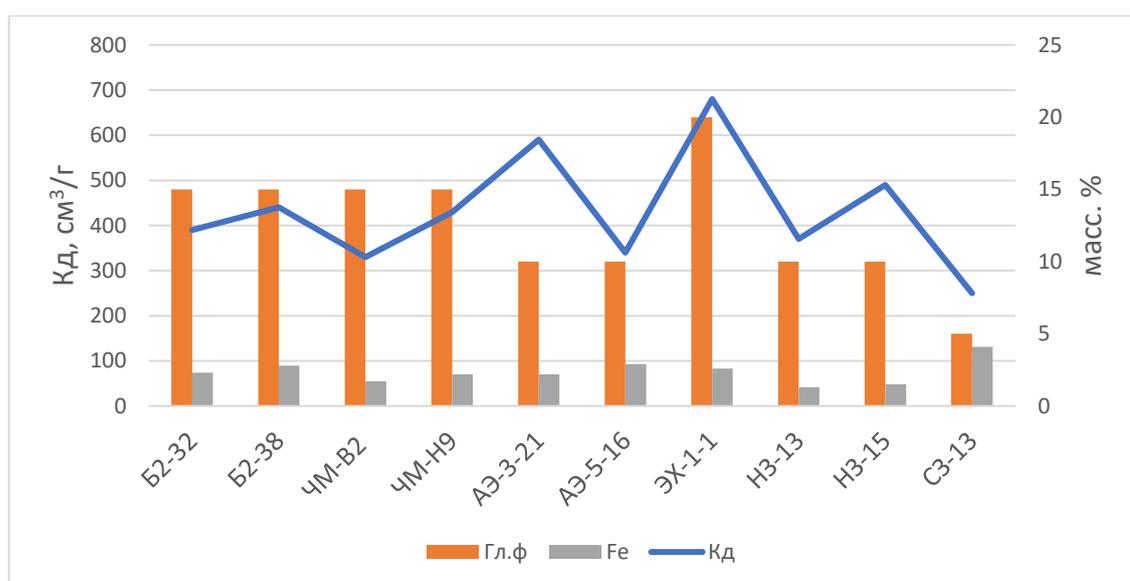


Рисунок 27. Коэффициент распределения U, см³/г содержание глинистой фракции и железа в породах, масс.%.

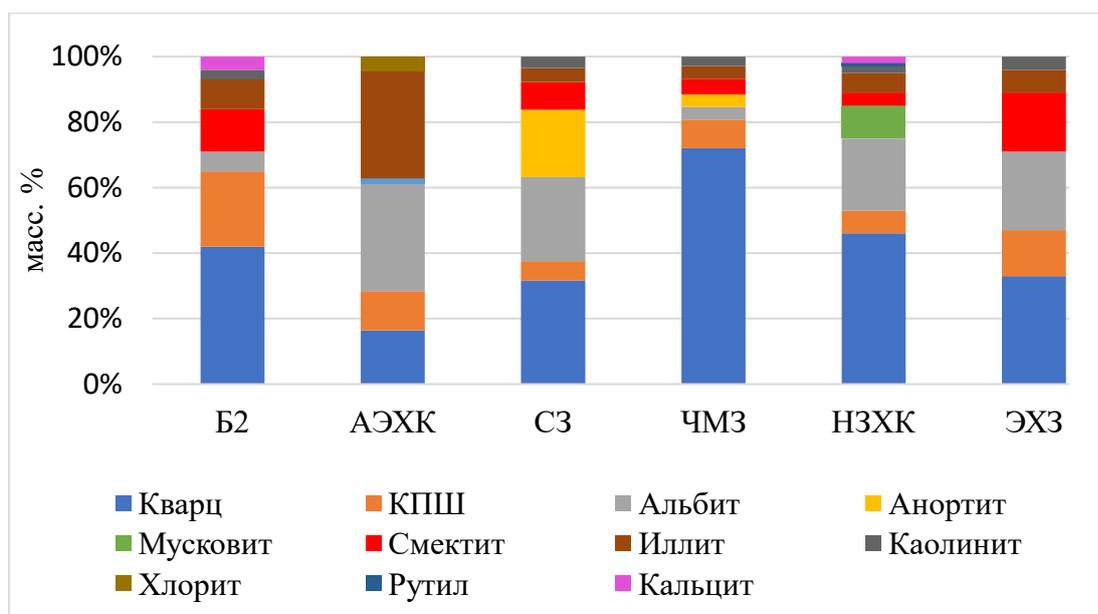


Рисунок 28. Минеральный состав пород.

3.10. Выводы по главе 3

Проведен анализ более 150 проб подземной воды и грунтов, отобранных с глубин 10-20 метров в зонах с техногенным загрязнением и в фоновых точках вблизи хранилищ отходов 6 предприятий ЯТЦ. Исследованные в работе пробы характеризуются разным типом загрязнения для подземных вод в районе бассейна Б2 шламохранилища ЭХЗ и НЗХК наблюдается преимущественно нитратно-сульфатное загрязнение, пробы, отобранные вблизи шламохранилищ ОАО «ЧМЗ», АЭХК и вблизи Сублиматного завода, имеют нитратно-аммонийно-сульфатное загрязнение. На основании анализа данных проведена группировка проб на несколько зон, включающих фоновую (не подверженную техногенному загрязнению), зону со средним загрязнением, находящуюся во фронте дисперсии растворов в пластовых водах и зону с максимальным загрязнением, включающую область фильтрации компонентов отходов (табл. 33). Дальнейший материал в данной работе для удобства представлен согласно этой градации.

Если нитратно-сульфатное загрязнение может быть удалено при активации анаэробной микрофлоры, восстанавливающей соединений серы и азота, то комплексное загрязнение окисленными и восстановленными формами азота требует принципиально разных окислительно-восстановительных условий. Удаление азотных соединений в подобных горизонтах может иметь существенные проблемы. Важно добавить, что невысокое содержание фосфора в исследованных пробах показывает очевидную необходимость использовать дополнительные источники фосфора при активации микробиоты.

Таблица 33. Основные параметры подземных вод в трех зонах: Ф-фоновая, С-среднезагрязненная, В-высокозагрязненная с точки зрения возможности активации микробных процессов

проба	pH	eH	C/C	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺
Б2-32Ф	7,06	-30	127	0,2	0,23	1,8	0,5
Б2-37С	6,06	65	5070	1500	17,4	152	1,7
Б2-38В	6,56	78	7000	2680	34,5	79,3	6,2
ЧМ-В2Ф	7,38	-105	127	11,5	2,8	21,4	7,83
ЧМ-С-40С	6,6	107	4160	130	1,22	1180	81
ЧМ-П-6С	7,4	78	7900	2240	48,9	2370	361
ЧМ-У-6рсВ	7,3	134	12800	4300	56,6	970	216
АЭ-27Ф	7,3	-115	173	0,8	0,02	26,7	0,9
АЭ-78С	7,5	-87	2400	33,38	0,02	1615	1,03
АЭ-80С	8	-3	2700	789	6,9	974,7	61
АЭ-70В	10	-50	10500	3290	52,1	8248	569
ЭХ-2БФ	7,7	-273	550	8,54	0,06	16	1,21
ЭХ-1-1С	6,41	34	6620	2333	48,9	142,5	29,6
ЭХ-3ПРВ	7,4	80	17010	11200	358	358	1,17
НЗ-13Ф	7,1	-190	729	12,02	30	30	3,71
НЗ-12С	7,8	-28	3743	1124	1769	1769	0,23
НЗ-15В	7,97	90	12109	6169	470	470	1,03
СЗ-3аФ	7,09	-50	743	0,2	12,7	12,7	2,4
СЗ-13С	7,72	98	2680	209	278,2	278,2	273
СЗ-14В	7,34	110	1706	121	290,7	290,7	188

Таким образом, при анализе 6 объектов, установлены зоны, высоким техногенным загрязнением (рис.29). Содержание и состав 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 микробных процессов 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.

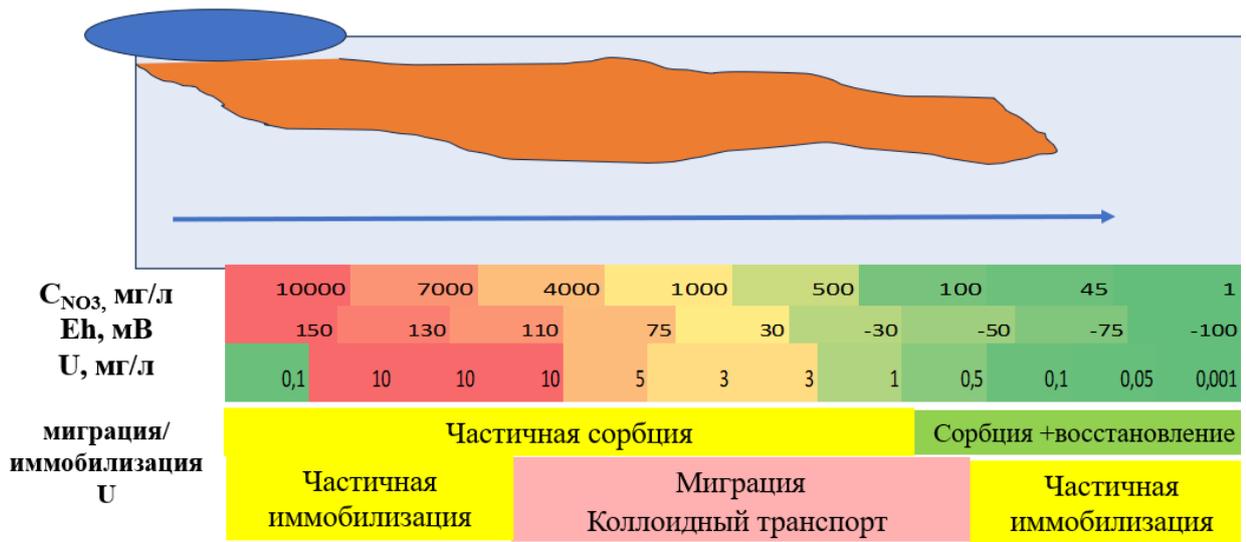


Рисунок 29. Общая схема поведения урана в разных зонах водоносного горизонта.

ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ РАЗНООБРАЗИЯ МИКРОБНОГО КОМПЛЕКСА ПОДЗЕМНЫХ ВОД С РАЗЛИЧНЫМ ТИПОМ И УРОВНЕМ ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Главным условием успешной биоремедиации подземных вод с поликомпонентным загрязнением является наличие автохтонных микроорганизмов циклов азота и серы. Важной фундаментальной задачей было выявление взаимосвязи микробного разнообразия с типом и уровнем загрязнения подземной воды. На примерах нескольких объектов удалось зафиксировать взаимосвязь микробного разнообразия и концентрации некоторых поллютантов по мере естественного разбавления шлейфа техногенных вод. Наиболее просто было отследить взаимосвязь на примере проб из хранилищ в районе АЭХК и ЭХЗ, где не было создано дополнительных барьеров (в отличие от бассейна Б2 АО «СХК»), с единичным источником загрязнения (в отличие от шламохранилищ АО «ЧМЗ») и с достаточным количеством скважин (в отличие от шламохранилища ПАО «НЗХК»).

4.1. Разнообразие микробиомов проб подземных вод с разным уровнем загрязнения вблизи шламохранилища АЭХК

В таблице 34 представлены данные о численности микроорганизмов основных физиологических групп в пробах с разным уровнем загрязнения. Установлено, что как в загрязнённых, так и в незагрязнённых участках пласта наиболее многочисленной была группа аэробных органотрофных бактерий (рис. 30). Известно, что большая часть аэробных бактерий является факультативными аэробами и может в условиях лимита кислорода использовать в качестве окислителя нитрат-ионы. Важно отметить, что в пробах, отобранных из зон со средним уровнем загрязнения, отмечается увеличение численности аэробных бактерий, в зонах с высоким уровнем загрязнения, численность была ниже, чем в незагрязнённом участке. Численность денитрифицирующих бактерий в незагрязнённых скважинах была максимальной, при этом в зоне загрязнения отмечается ее постепенное снижение. Возможно, это связано с увеличением значений рН, в этих областях при попадании карбонатов шламов. Численность сульфатвосстанавливающих бактерий была максимальна в незагрязнённых участках, в зонах с сильным загрязнением количество клеток/мл сульфатредукторов не превышало 10-100 шт. Однако в некоторых участках пласта, например, в области места пробоотбора скважины 78, численность сульфатредукторов повышалась до 10^5 кл/мл, что, вероятно, связано с гидродинамикой водоносного горизонта. Численность нитрифицирующих бактерий, не смотря на присутствие аммония в пробах, не превышала 10 кл/мл. Численность железовосстанавливающей микрофлоры была невысока. Можно отметить прямую зависимость численности клеток от перечисленных физико-химических факторов. Таким образом, на основании полученных данных можно заключить, что в пласте в районе шламохранилища

АЭХК присутствует физиологически разнообразное микробное сообщество, способное обеспечивать очистку загрязненных участков от нитрат-, сульфат-, и уранил-ионов.

На основании данных секвенирования последовательностей генов 16S рРНК была проведена сравнительная оценка биоразнообразия сообществ при помощи различных индексов. Микробиом фоновой пробы 27 со значениями рН 7,3 обладает наиболее высоким филогенетическим разнообразием, согласно индексам Симпсона, Шеннона и Пиелу (табл. 35).

Таблица 34. Значение log числа клеток в пробах отобранных на разном расстоянии от карты А на ПАО АЭХК

Физиологическая группа	Скважина								
	C27	C53 фон	66	C78	79	C80	77	70	Карта А
AIR	6	7	6	7	7	6	5	5	6
DEN	4	5	4	4	3	3	2	2	1
SRB	5	5	2	5	4	0	1	2	3
NIR1	1	1	1	1	1	0	1	1	1
NIR2	0	0	0	1	1	0	1	0	1
FeRed	1	1	1	1	1	1	1	1	1

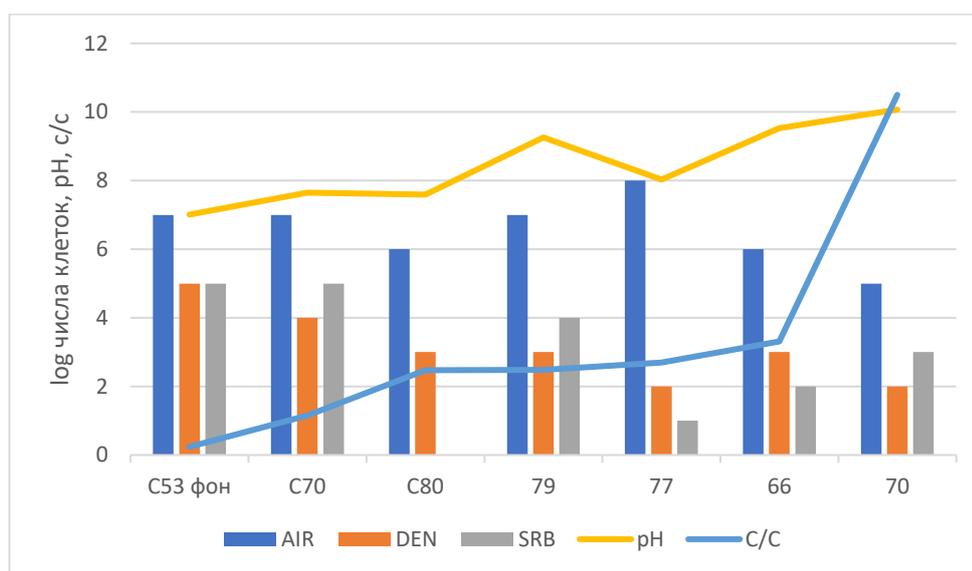


Рисунок 30. Значения log числа клеток аэробов (AIR), денитрификаторов (DEN) и сульфатредукторов (SRB), значения рН и солесодержания (г/л) в пробах пластовой воды вблизи шламохранилища АЭХК.

Таблица 35. Разнообразие микробиомов проб вблизи шламохранилища АЭХК на основании различных индексов

Сква жина	pH	eH	C/C	NO ₃	NH ₄	SO ₄	U	Ca	K	Na	Mg	Cl	Fe	OTU	<i>Simp son _1-D</i>	<i>Shan non _H</i>	<i>Even ness _e^H/S</i>	<i>Equita bility _J</i>	<i>Fisher _alpha</i>
с-27	7,39	-115	0,73	0,89	0,9	26,7	0	33,85	0,72	5,25	18,32	0,5	13,91	441	0,95	4,28	0,16	0,7	91,31
с-53	7,01	-50	0,24	0,95	3,71	59,9	0	37,3	0,7	7,7	9	5,05	2,8	274	0,89	3,09	0,08	0,55	52,47
с-66	7,65	-55	1,15	173	0,23	308	20	102	1,9	150	22,2	27,8	0,52	107	0,84	3,33	0,1	0,5	19,52
с-78	7,59	-87	2,47	33,38	1,03	1615	0,89	449	2,4	59,5	128	6,2	0,05	197	0,92	3,38	0,15	0,64	45,15
с-79	9,26	-50	2,48	284	34,1	1424	0,56	351	2,7	20,6	235	2,2	0,7	115	0,79	2,74	0,15	0,59	24,2
с-80	8,03	-3	2,7	789	61	974,7	35	461	2,6	117,8	305	119	0,27	241	0,98	4,84	0,52	0,88	87,4
с-77	9,53	-14	3,31	951	112	1773	17,8	1178	13	600	296,3	45,8	0,11	298	0,97	4,27	0,24	0,75	77,74
с-70	10,07	-50	10,5	3290	569	8248	4,17	1283	75	150	48,6	350	0,53	83	0,72	1,97	0,09	0,45	15,14

В этой пробе обнаружено максимальное количество операционно-таксономических единиц (Таха OTU). Вторая по количеству видов была проба 53, в которой не наблюдается нитратного и сульфатного загрязнения и обнаружено лишь незначительное превышение ионов аммония, однако по сравнению с пробой 27, общее количество видов в ней почти в 2 раза ниже. Значение рН пробы – 7,01. Индексы Шеннона и Симпсона несколько снижены, индекс Пиелу имеет самое низкое значение среди всех проб. В данном сообществе наблюдается доминирование массовых видов. Наличие двух доминантных групп ведут к снижению индексов выравненности сообщества. Количество редких групп, согласно индексу Фишера, уменьшено по сравнению с пробой 27 почти в 2 раза. Возможно такие отличия можно объяснить особенностями гидродинамики водоносного горизонта. Увеличенное содержание аммония говорит о некотором техногенном воздействии в области отбора проб. Возможно, из-за быстрого микробного потребления аммония или быстрого движения подземных вод более высокие концентрации не были обнаружены.

Интересно отметить, что в пробе 77, с содержанием нитрат-ионов около 1 г/л и аммония около 100 мг/л, значениями рН 9,5, общее количество видов превышало значения, установленные для пробы 53. Индексы Симпсона, Пиелу, а также степень выравненности были больше, чем в пробе 27, в то время как значения индексов Шеннона и Фишера были несколько ниже. Несмотря на наличие загрязнения, микробное сообщество пробы из скважины 77 является вторым по самому большому значению всех индексов. Таким образом, попадание в воду ограниченных концентраций основных биофильных элементов (S, N) приводит к увеличению разнообразия, по сравнению с более чистой скважиной 53.

В пробе 66 с низким содержанием аммония и сульфата, и сравнительно невысоким нитратным загрязнением при значениях рН 7,65, наблюдаются низкие значения количества видов. Индексы Шеннона, выравненности, и Симпсона имеют примерно средние значения по сравнению с таковыми у других проб. Сообщество имеет невысокое количество редких групп микроорганизмов, что отражено в невысоком значении индекса Фишера.

В микробиоме пробы 79 с повышенным уровнем загрязнения по сульфатам, рН 9,26, также наблюдается снижение количества таксонов, по сравнению с фоновыми пробами. Это может объясняться большим значением рН и относительно повышенным солесодержанием. Индексы Шеннона, Фишера, степень выравненности, а также количество операционно-таксономических единиц несколько выше, чем в пробе 66. Показатель индекса выравненности Пиелу снижен по отношению к фоновым пробам. Это демонстрирует дисбаланс, обусловленный наличием таксонов, значительно отличающихся по количеству особей.

Микробиом пробы 78 с сильным загрязнением по нитрату и сульфату и рН 7,59 характеризуется средними показателями индексов разнообразия. Значения индексов Симпсона, Шеннона и выравненности немного снижены относительно фоновых проб. Число операционно-таксономических единиц OTU также указывает на сниженный уровень разнообразия.

Микробиом пробы 70 с экстремальным уровнем загрязнения по нитрату, сульфату и аммоний, и значениями рН 10,7 имеет минимальное, по сравнению с другими пробами, количество OTU. Индексы Шеннона, Симпсона, Пиелу, и Фишера имеют также наименьшее значение. Степень выравненности в данной пробе также является самой низкой, что говорит о высокой степени принадлежности особей к одному виду.

Наибольший интерес представляет микробное сообщество скважины 80. Для данного сообщества обнаружено достаточно высокое биоразнообразие при высоком уровне загрязнения ураном, нитратом, сульфатом и аммонием. Высокие значения индексов Симпсона, Шеннона и выравненности говорят о крайне высоком разнообразии сообщества. Значения индексов указывают на стабильность сообщества в условиях повышенного загрязнения, которую обеспечивает наличие сульфат- и железоредукторов, способных снизить токсическое влияние загрязнителей путем их восстановления.

Таким образом, несмотря на экстремальную техногенную нагрузку при многофакторном загрязнении (нитрат, аммоний, сульфаты и др.) в подземных водах вблизи АЭЖ существуют области с высоким биоразнообразием, (включая микроорганизмы восстановительных ветвей цикла азота и серы) потенциально перспективные для биоремедиации. Подробное описание таксономического разнообразия проб приведено в разделе 4.5.

4.2 Разнообразие микробиомов проб подземных вод с разным уровнем загрязнения вблизи шламохранилища АО «ПО «ЭХЗ»

На примере данного объекта продемонстрировано влияние миграции загрязнителей в системе шламонакопитель – подземные воды – болото) на микробиологические характеристики проб (табл. 3б). В пробах обнаружено физиологически разнообразное микробное сообщество, представленное аэробными органотрофными бактериями, микроорганизмами цикла азота, (нитратвосстанавливающими, аммоний и нитрит окисляющими), серы (сульфатвосстанавливающими) и бактериями, восстанавливающими железо.

Таблица 36. Численность бактерий основных физиологических групп в пробах пластовой жидкости (кл/мл)

Физиологическая группа	Скважина						
	2Б фон	1	1/1ПР	2пр	3пр	закапуша ближняя	закапуша дальняя
маркировка	С5 фон	С4	С3	С2	С1	К1	К3
Аэробные органотрофы	5	8	6	4	2	8	6
Денитрификаторы	4	2	3	2	1	6	4
Сульфатредукторы	2	1	2	3	2	4	4
Нитрификаторы 1	н/о	0,1	0,1	0,1	1	н/о	н/о
Нитрификаторы 2	н/о	0,1	0,1	0,1	0,1	2	2
Железоредукторы	1	1	1	1	1	1	1

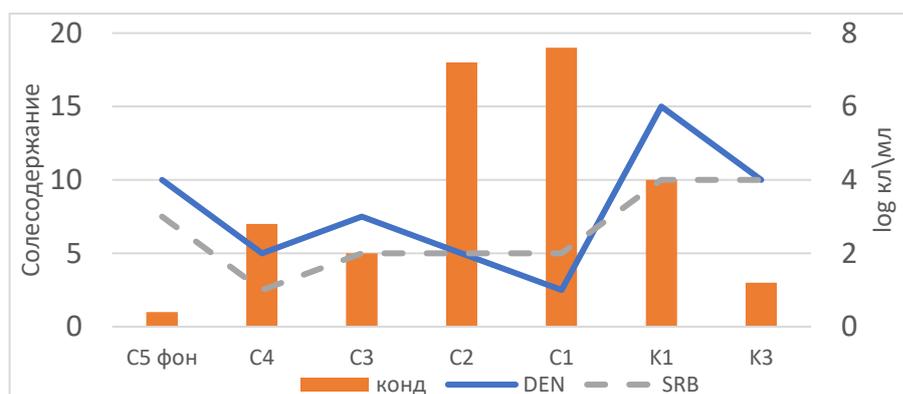


Рисунок 31. Численность анаэробных бактерий (линии) и общее солесодержание (столбики).

На основании данных определения численности этих групп установлена прямая корреляция между их количеством и уровнем загрязнения пробы (рис. 31). Таким образом, объект можно разбить на несколько зон по мере разбавления шлейфа загрязнения:

I Фоновая зона с минимальным воздействием на микрофлору (пример С5) численность денитрифицирующих и сульфатвосстанавливающих бактерий невысокая (10^3 - 10^4 кл/мл), в связи с невысоким количеством биогенных элементов, доноров и акцепторов электронов. Бактерий окисляющей ветви цикла азота не обнаружено.

II Зона максимальной концентрации и максимального воздействия на микрофлору (С2-С1) где скорость биологических процессов ожидаема низка. Численность всех физиологических групп ниже, чем в фоновой пробе. По данным анализа генов 16S рРНК около 40% всех последовательностей относится к роду *Desulfovibrio* (рис 31), типичным анаэробным сульфатредукторам. При этом они могут использовать нитрат в качестве альтернативного

источника электронов. 15% бактерий относилось к семейству *Clostridiaceae*, представители которого типичные обитатели сильнозагрязненных стоков. Свободноживущие клостридии аэробы или бактерии с бродильным типом метаболизма, потребляющие органическое вещество в аэробных или анаэробных условиях, при этом они могут восстанавливать сульфат до сероводорода и использовать аммоний и нитрат, как источники азота. Представители таксонов *Prevotella*, *Nocardia*, *Pseudomonas Alkanindiges* суммарно составляющие около 20 процентов всех последовательностей способны восстанавливать нитрат-ионы.

III Зона средней концентрации. оптимальная для развития микроорганизмов, за счет притока источников серы, азота, железа. Зону условно можно разделить на две части: с дефицитом органического вещества (например, С4, С3) и с избытком, например, болотные пробы К1,2,3. В зоне дефицита в пробе С4 численность денитрифицирующих бактерий меньше фоновых значений, однако увеличению численности аэробных бактерий показывает стимулирующий эффект источника азота. В зоне скважин С3 - С4 появляются аэробные нитрифицирующие бактерии, участвующие в цикле азота. На основании генов 16S рРНК установлено, что около 50 % всех последовательностей относятся к денитрификаторами (представители таксонов *Desulfovibrio*, *Pseudomonas*, *Nocardia*, *Comamonas*, *Acidovorax*) (рис.32). Таким образом, при условии достатка органического вещества в данной области пласта можно ожидать процесса активного удаления нитрата, снижения редокс-потенциала, образования сульфида железа. В процессе денитрификации образуется избыток гидроксильных ионов, что может привести к локальному защелачиванию. В болоте численность анаэробов нитрат и сульфат потребителей возрастает, поскольку появляется донор электронов в виде естественной органики. Это единственная зона, где ожидаемо протекание самопроизвольных биологических процессов. На основании анализа ДНК пробы К1, установлено, что доминирующим таксоном был *Acidithiobacillus* – серо- и железooksисляющие бактерии. Многие из них способны использовать нитрат в качестве акцептора электронов. Около 10% всех OTU относились к представителям рода *Pseudomonas*, способных окислять широкий спектр металлов, в том числе и уран.

Таким образом, на примере анализа проб, отобранных в районе шламохранилища 313-ЭХЗ продемонстрирована взаимосвязь процессов естественного разбавления проб по мере фильтрации через водоносный горизонт от зоны попадания компонентов отходов, до области разгрузки в болотистой пойме реки Сыргил с микробным разнообразием. На основании полученных данных можно найти зоны с высоким уровнем техногенного загрязнения с высоким микробным разнообразием, потенциально пригодные для проведения биоремедиации. На территории болота создаются наиболее оптимальные условия для иммобилизации урана.

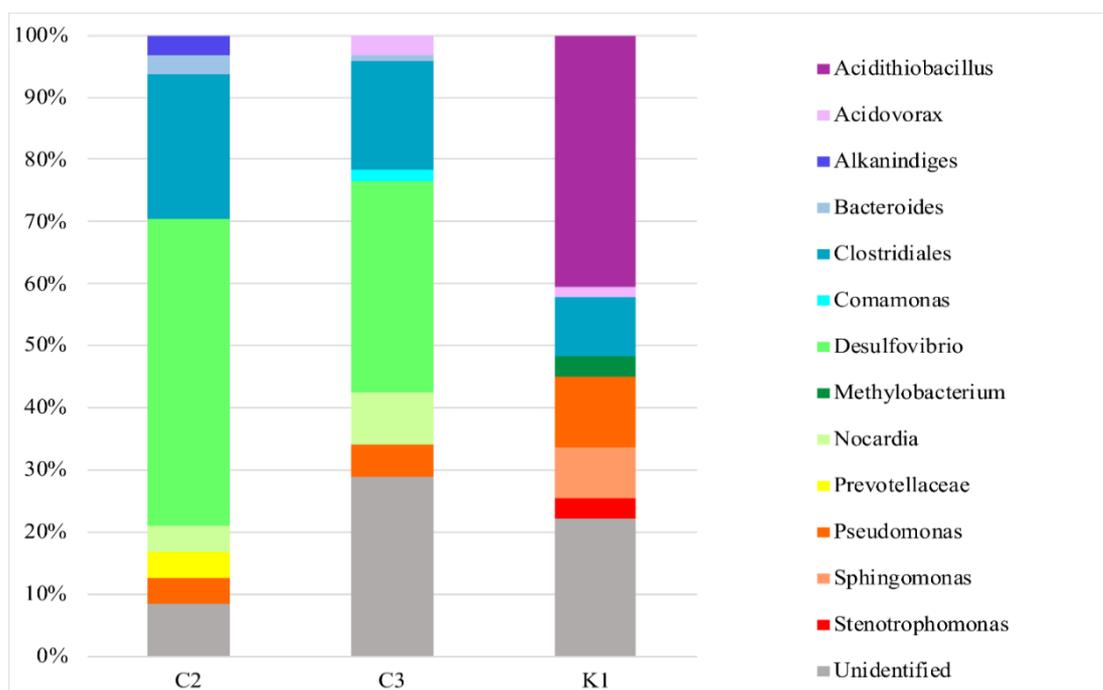


Рисунок 32. Разнообразие проб жидкости, отобранных вблизи ЭХЗ на основании определения последовательностей генов 16S рРНК.

4.3. Разнообразие микробиомов проб подземных вод с разным уровнем загрязнения в области влияния нескольких хранилищ ОАО «ЧМЗ»

Анализ посевов проб пластовой воды по методу Мак-Креди позволил выявить значительные различия в численности бактерий в пробах с разным содержанием аммония и нитрата (табл. 37). Подробное описание таксономического разнообразия проб приведено в разделе 4.5.

Таблица 37. Численность микроорганизмов различных физиологических групп, кл/мл

Физиологическая группа	Скважина								
	В2 фон	С-40	Н5	П-5	П-6	Н7	Н9	III-8-PC	V-6-PC
AIR	5	6	7	5	3	7	6	1	4
DEN	3	2	4	2	5	5	3	2	2
SR	2	3	3	4	4	4	4	2	4
NIR1	1	2	1	1	1	1	2	1	1
NIR2	0	2	2	1	1	1	2	1	1
FeRed	2	1	1	1	1	1	1	1	1
AMX	1	2	2	1	1	1	2	1	2

Численность аэробных органотрофных бактерий в пробе, содержащей высокие концентрации аммония и нитрата (III-8-PC) была минимальна (не более 10 клеток в мл). При

этом в пробе П-6, с максимальным содержанием аммония, но с более низкими концентрациями нитрата, численность органотрофов была на 3 порядка выше. Максимальная численность аэробов 10^6 кл/мл наблюдалось в пробе, отобранной из зоны с минимальным содержанием аммония и нитрата.

В пробе Ш-8-РС наблюдается общая тенденция снижения численности основных групп бактерий (броидильных, сульфатовосстанавливающих, денитрифицирующих), что говорит о том, что условия для развития в этом участке горизонта не оптимальны из-за высокой нагрузки по азоту. Денитрифицирующие бактерии обнаружены во всех исследованных пробах, причем их максимальная концентрация 10^5 кл/мл обнаружена в пробе П-6 с высоким, но не максимальным содержанием нитрата (2240 мг/л). При этом в этой пробе было максимальное содержание аммония. Таким образом, в пробах, нитрат-ион, а не аммоний может являться основным лимитирующим фактором развития микроорганизмов. В остальных пробах содержание денитрифицирующих бактерий было на одном уровне – 100 кл/мл.

Нитрифицирующие бактерии двух стадий нитрификации были обнаружены во всех пробах, но в концентрации 10 кл/мл, за исключением пробы С-40 с концентрациями аммония 80 мг/л. Такое содержание аммония является достаточно значимым для нитрифицирующих организмов, редко встречаются биотехнологические узлы, использующие нитрифицирующих бактерий с содержанием аммония более 60 мг/л. В зонах с пласта с концентрацией аммония более 100 мг/л рассчитывать на их активное участие в удалении аммония можно только после того, как другие организмы снизят его содержание до 80-60 мг/л. Анаммокс бактерии также по данным подсчета численности обнаружены во всех пробах. Их концентрация была максимальна (100 кл/мл,) в пробе С-40 с содержанием аммония в районе 80 мг и в пробе V-6-РС с концентрацией аммония 216 мг/л. Перспективность очистки этого участка горизонта невысока, поскольку избыток нитрат-ионов достаточно высок и требует большого метаболического ресурса сообщества удаления. Около 15% таксонов относится к бактериям, способным восстанавливать нитрат, предположительно это может занять длительное время, за которое поступит новая порция нитратных вод, с учетом высокой скорости движения пластовых вод.

На рисунке 33 приведены визуальные корреляции индексов разнообразия и техногенного фактора (солесодержание, концентрации нитрат-ионов). На примере серии проб, отобранных из подземных вод в районе АО «ЧМЗ», установлено, что максимальное количество OTU было характерно для проб с минимальным загрязнением, минимальное количество OTU было обнаружено в пробах, отобранных из зон со средним загрязнением, при этом, в зонах с высоким уровнем загрязнения количество OTU увеличивалось. Такая же корреляция наблюдалась для индекса Шеннона.

Таблица 38. Индексы разнообразия микробных сообществ проб подземных вод вблизи шламохранилищ ЧМЗ

Параметр	проба								
	B2	P5	C40	H5	H7	P6	H9	III-8pc	V-6pc
Taxa_S	408	265	368	214	242	230	340	45	340
Chao-1	592,6	401,9	367,9	383,9	375,5	307,5	805,1	97,5	478,2
Simpson_1-D	0,91	0,90	0,96	0,61	0,84	0,92	0,91	0,87	0,91
Fisher_alpha	84,09	54,82	78,44	39,83	47,47	48,98	109,3	7,63	71,29
Shannon_H	3,61	3,21	4,12	1,95	2,87	3,39	3,85	2,52	3,59
Equitability_J	0,60	0,57	0,69	0,36	0,52	0,62	0,61	0,66	0,616
NH ₄ ⁺	7,83	74	81	112,9	145,2	<u>361</u>	448	<u>292</u>	<u>216</u>
eH	-105	120	107	34,7	76	78	213	156	134
NO ₃ ⁻	11,5	0,97	130	4378	138,3	<u>2240</u>	10682	<u>7100</u>	<u>4300</u>
HCO ₃ ⁻	53,8	311,8	211,9	280	707,6	1056	170,8	619	100401
SO ₄ ²⁻	21,4	<u>2500</u>	<u>1180</u>	1142	2317	<u>2370</u>	287,4	780	970
C/C	127,6	2260	4160	5250	5830	7900	8420	12500	12800



Рисунок 33. Корреляция индексов разнообразия с содержанием аммония (а, г) нитрата (б, в).

4.4 Оценка разнообразия микробиомов проб с разным уровнем загрязнения

На рис.34. приведены данные по численности клеток микроорганизмов основных физиологических групп для всех объектов. Максимальную численность наблюдали у аэробных органотрофных бактерий. Отмечено увеличение численности денитрифицирующих и аэробных бактерий в пробах, отобранных из зон со средним загрязнением. Максимальная численность сульфатвосстанавливающих микроорганизмов как правило, наблюдалась в зоне с максимальным уровнем загрязнения. Численность железоредукторов не превышала 100 кл/мл.

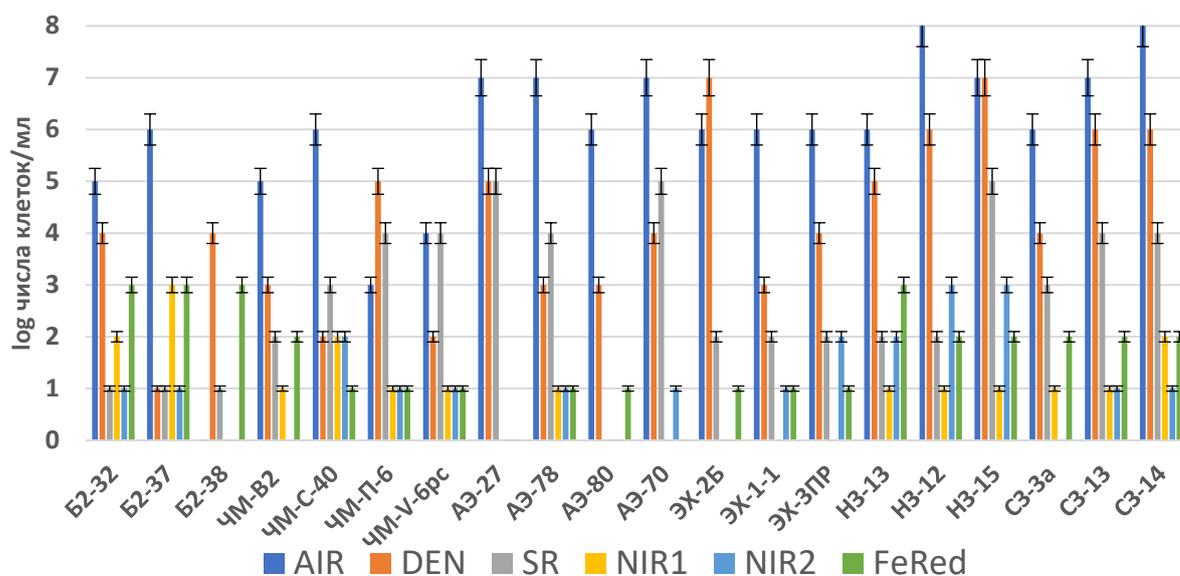


Рисунок 34. Log числа клеток основных функциональных групп микроорганизмов в пробах подземных вод. AIR – аэробные органотрофные бактерии, DEN денитрифицирующие, SR сульфатвосстанавливающие, NIR1 нитрифицирующие аммоний до нитрита, NIR2 нитрифицирующие нитрит до нитрата, FeRed железовосстанавливающие микроорганизмы.

На основании анализа принципиальных компонентов (рис.35) можно отметить, что количество OTU и железоредуцирующие бактерии группируются в области зон с минимальным загрязнением. В области с высоким содержанием аммония не отмечено группирования определенных групп микроорганизмов ввиду его высокой токсичности.

В области с высоким содержанием сульфата и нитрата группируются преимущественно нитрифицирующие и сульфатредуцирующие бактерии, в области средних загрязнений наблюдается группировка аэробных и денитрифицирующих бактерий. Таким образом, наибольшее значение оказывает фактор концентрации аммония и высокое содержание нитрата. Используя индекс Шеннона, показывающий общее разнообразие видов в сообществе, можно отметить, что группировка всех проб по общему солесодержанию, концентрации аммония и нитрата показывает, что с увеличением солесодержания наблюдается тренд снижения

разнообразия, в случае нитрата в области средних концентраций отмечено увеличение разнообразия по сравнению с областями низких и высоких.

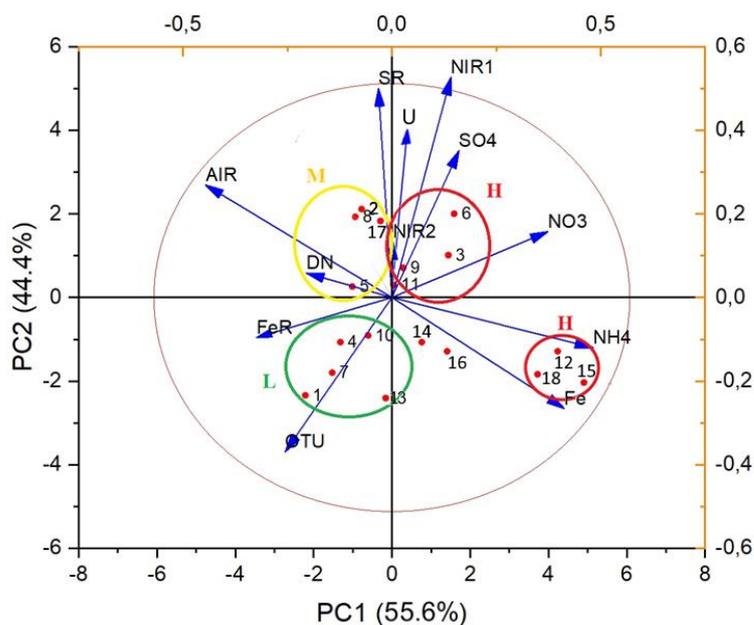


Рисунок 35. Диаграмма PCA распределения численности микроорганизмов в зависимости от уровня загрязнения, L – низкое загрязнение (фоновые пробы): 1 - АЕСС L (С 53), 4 - ЕСР L (2Б), 7 - NCCP L (С 13), 10 - СНМЗ L (В2), 13 - СХК 32; М – средний уровень загрязнения: 2 - АЕСС М (С 80), 5 - ЕСР М (1-1 ПР), 8 - NCCP М (С 12), 17 - СЗ 13; Н – высокий уровень загрязнения: 3 - АЕСС Н (С 70), 6 - ЕСР Н (3 ПР), 8 - NCCP Н (С 15), 11 - СНМЗ М (С 40), 12 - СНМЗ Н (V-брс), 15 - СХК 38, 18 - СЗ 15. Отдельностоящие: 14 - СХК 37, 16 - СЗ 3а.

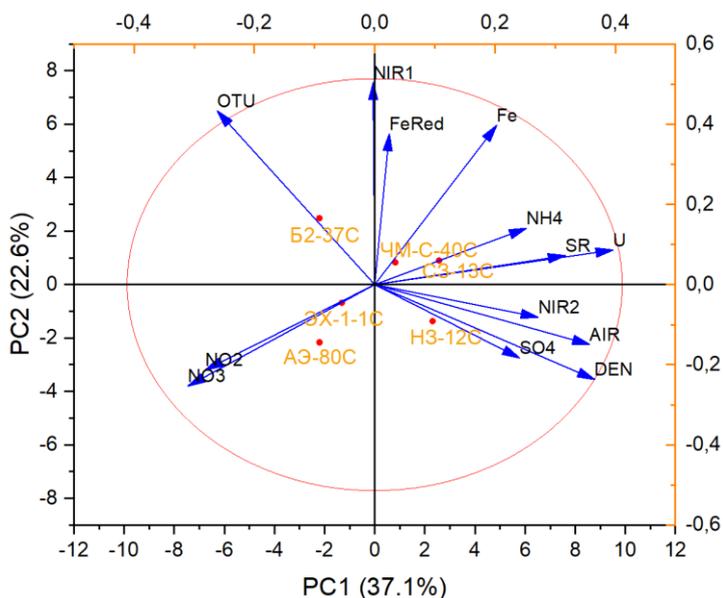


Рисунок 36. Диаграмма PCA распределения численности микроорганизмов в зависимости от типа загрязнения для проб, отобранных из областей со средним загрязнением.

Для аммония, в зоне средних концентраций также наблюдается увеличение разнообразия, по сравнению с зоной низких, однако в зоне высоких концентраций общее разнообразие не снижается до уровня незагрязненных зон. Возможно, это связано с развитием специфической некультивируемой микрофлоры, участвующей в процессах окисления аммония или возможных сопряженных циклах азота-серы-железа.

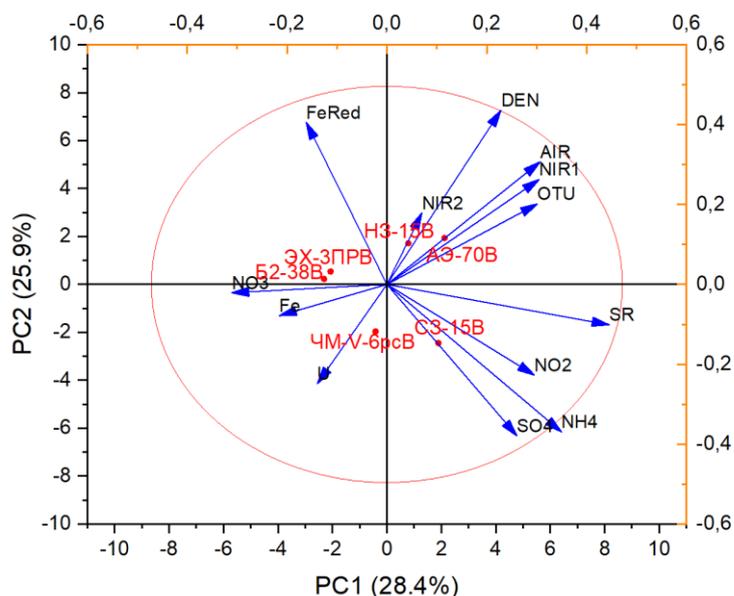


Рисунок 37. Диаграмма PCA распределения численности микроорганизмов в зависимости от типа загрязнения для проб, отобранных из областей с сильным загрязнением.

На рис. 38 приведены данные филогенетического разнообразия загрязнённых проб на уровне филумов и семейств. В большинстве проб с загрязнением присутствовали представители семейств *Alcaligenaceae*, *Bacillaceae*, *Bacteroidaceae*, *Burkholderiaceae*, *Comamonadaceae*, *Gaiellaceae*, *Gallionellaceae*, *Nocardiaceae*, *Pseudomonadaceae*, *Rhodocyclaceae*, *Xanthomonadaceae*, *Xanthobacteriaceae*.

Сульфатвосстанавливающие бактерии семейства *Desulfovibrionaceae* в больших количествах 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 рНК в библиотеке соответственно). Важно отметить, что восстанавливать сульфаты способно большинство микроорганизмов по ассимиляционному пути.

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).

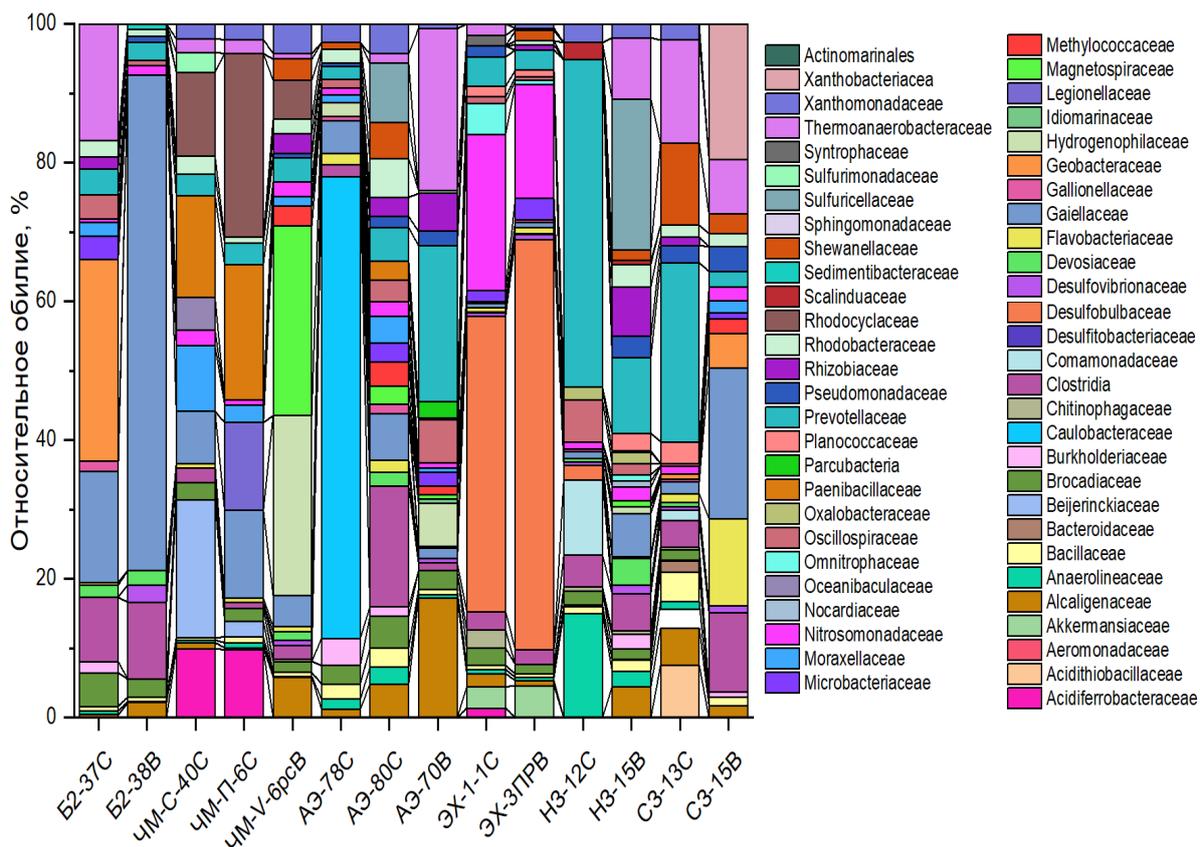
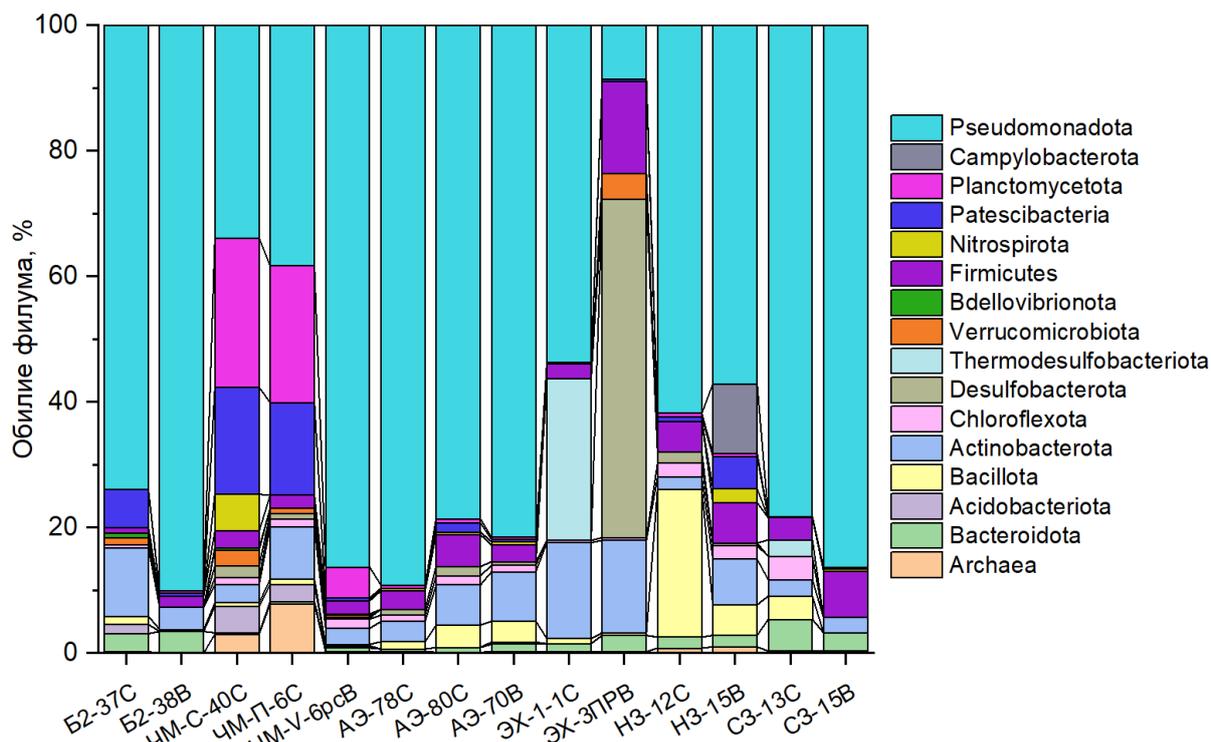


Рисунок 38. Таксономическое разнообразие проб из загрязненных участков на уровне филумов(а) и семейств (б).

Анаммокс бактерии не нуждаются в дополнительном источнике органического углерода и могут участвовать в процессе естественной самоочистки водоносных горизонтов с нитратным и аммонийным загрязнением. Наличие этих анаммокс бактерий в осадках подтверждено также методом флуоресцентной *in situ* гибридизации (рис.40, 41).

В пробах, отобранных вблизи ЧМЗ и ЭХЗ, обнаружены представители семейств *Nitrospiraceae* и *Nitrosomonadaceae*, обеспечивающие удаление аммонийного азота путем нитрификации. Кроме того, ряд органотрофных организмов из семейств *Methylococcaceae* *Xanthomonadaceae* и рода *Pusillimonas* могут участвовать в анаэробном окисления аммония, способность ассимилировать аммоний в аэробных процессах характерна для большинства микроорганизмов.

Сульфатвосстанавливающие представители *Desulfovibrionaceae* обнаружены только в пробах с экстремальным нитратным загрязнением ЭХЗ (ЭХ-1-1С и ЭХ-3ПРВ - 36,1 и 48,8 % ОТУ соответственно).

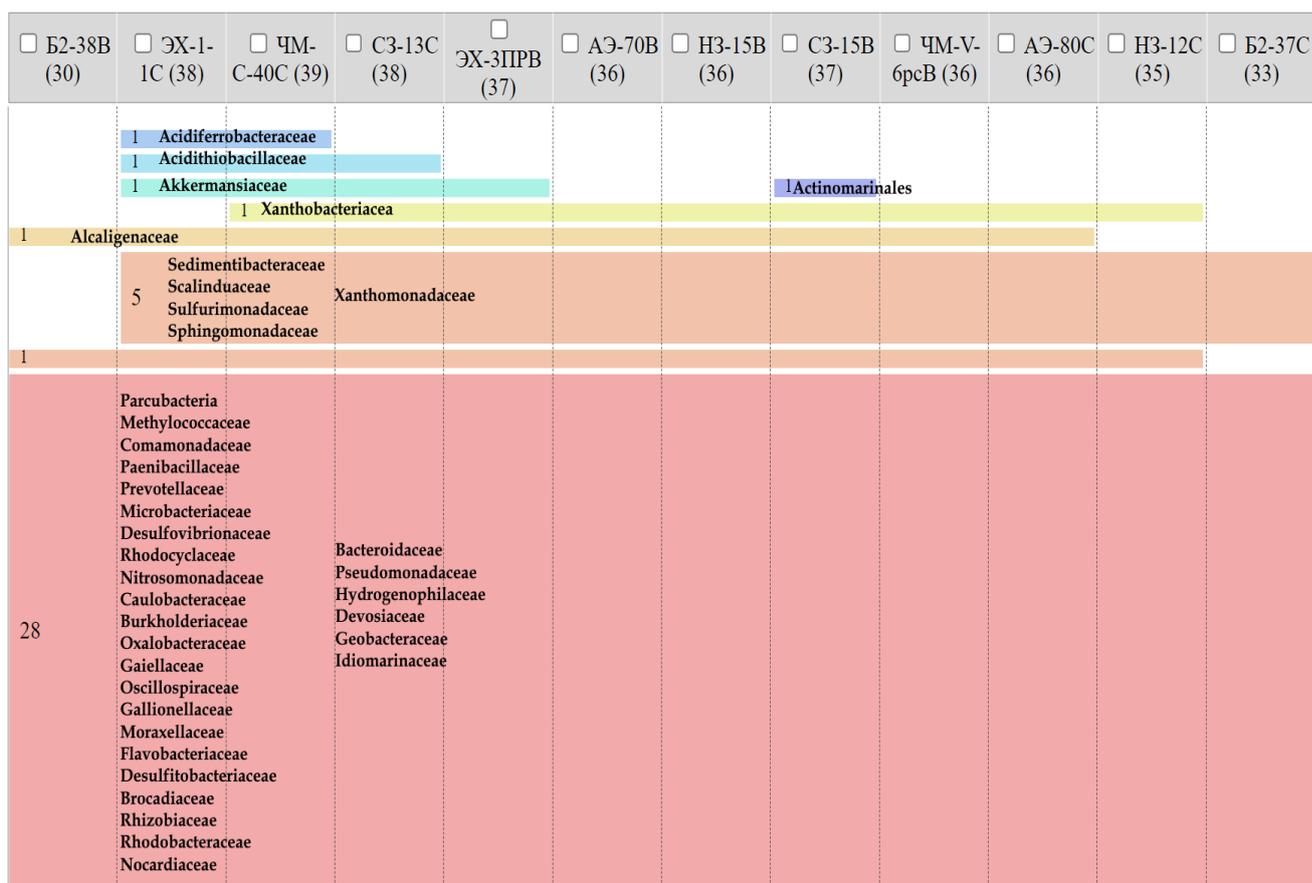


Рисунок 39. Диаграмма Вена для проб, отобранных из зон со средним и сильным загрязнением.

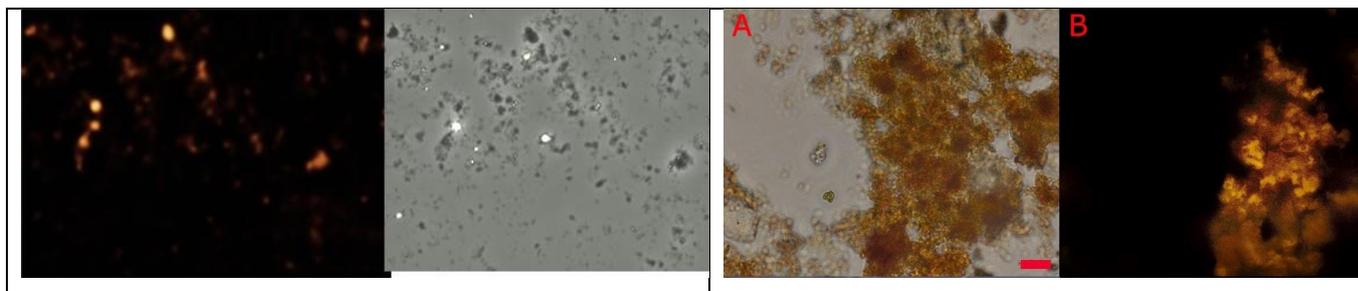


Рисунок 40. Клетки бактерии ANNAMOX из образца 3ППВ (а) и ЧМ-С-40С, ЧМЗ (б) для каждой пары прокрашенные зондом клетки слева, фото фазовый контраст справа.

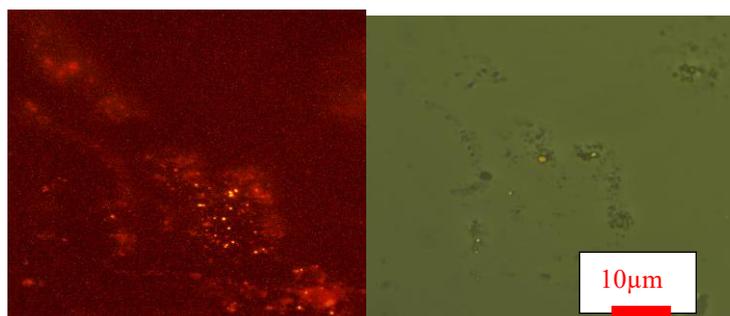
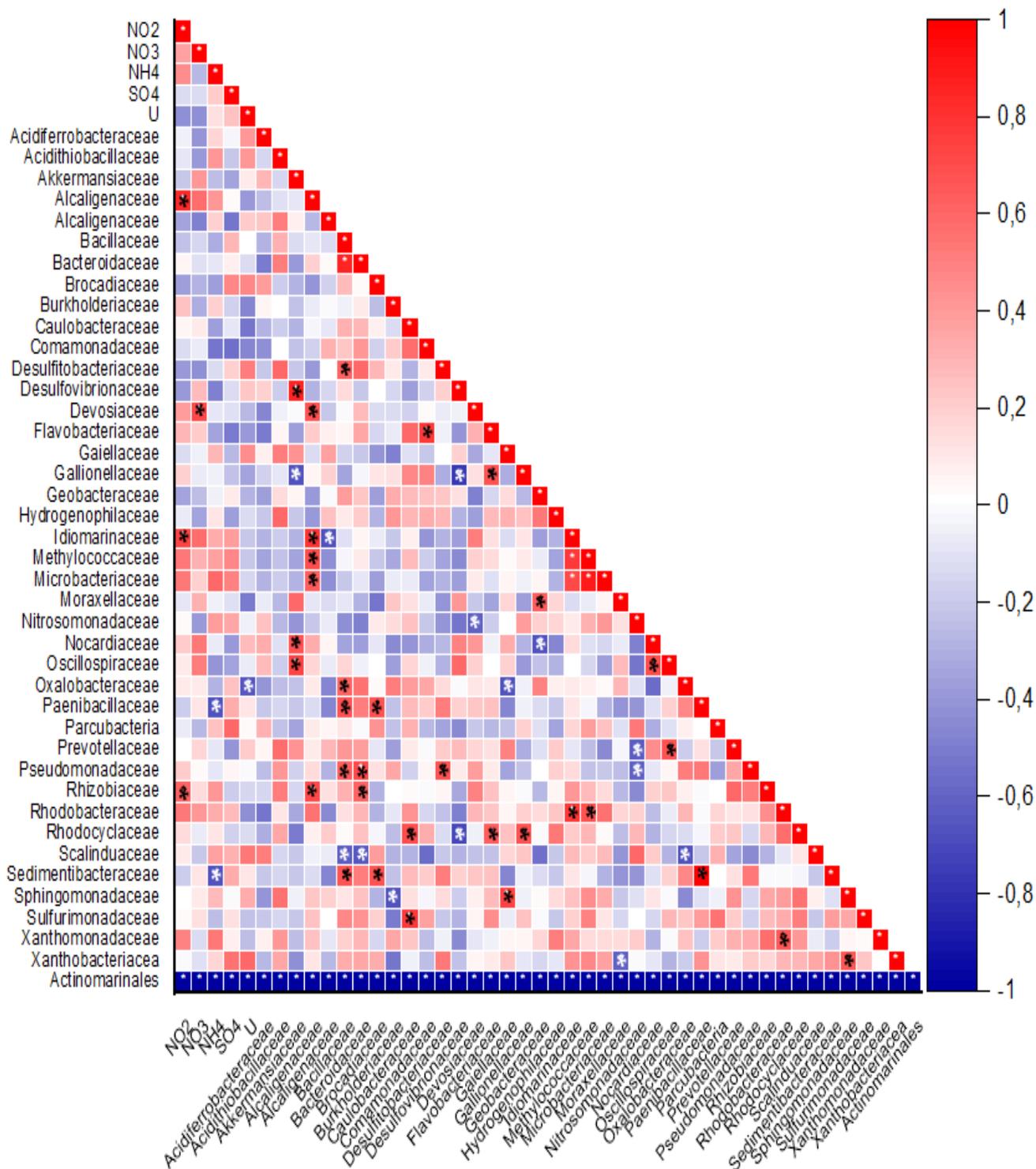


Рисунок 41. Клетки анаммокс-бактерий из образца подземных вод из скважины Б2/45: А — гибридизация с зондом, Б — фазовый контраст того же участка препарата.

Важно отметить, что в пробах со средним и высоким уровнем загрязнения на всех предприятиях выявлено значительное количество общих таксонов, относящихся к денитрифицирующим микроорганизмам (рис. 39). Среди них наиболее представленными были бактерии семейства *Pseudomonadaceae*, способные восстанавливать нитрат до молекулярного азота, а также уран, технеций.

Построенная корреляционная диаграмма Спирмена (рис. 42) показывает наличие достоверной положительной связи между типом загрязнения и некоторыми доминантами в составе микробных сообществ. Отмечено наличие прямой достоверной взаимосвязи между наличием нитрита и присутствием таксонов *Alcaligenaceae*, *Rhizobiaceae* *Idiomarinacea*, способных к денитрификации.

Представители *Devosiacea* и *Pseudomonadaceae* имеют прямую достоверную корреляцию с наличием нитрата, высокая положительная корреляция с этим параметром наблюдается также для представителей *Alcaligenaceae*, *Idiomarinacea* *Nocardiaceae* *Oscillospiraceae*, *Rhodobacteriaceae* и *Xanthomonadaceae*. С аммонием обнаружена достоверная корреляция у представителей *Scalinduaceae* и высокий уровень положительной корреляции с *Xanthomonadaceae* *Rhizobiaceae*, *Alcaligenaceae*, *Microbacteriaceae*.



* $p < 0.05$

Рисунок 42. Корреляционная диаграмма Спирмана, отображающая наличие связей ($p < 0,05$) между химическими параметрами воды и филогенетическим разнообразием по всем пробам.

С наличием урана достоверных положительных взаимосвязей не обнаружено, положительная корреляция наблюдается с наличием представителей семейств с

Xanthobacteriaceae *Scalinduaceae* *Rhodobacteriaceae*, *Galiellaceae* *Desulfotobacteriaceae*, *Brocardiaceae*, *Acidithiobacillaceae*. Таким образом, на основании проведенного анализа для всех проб обнаружены ключевые представители семейств, способные восстанавливать нитрат, нитрит и сульфат, что говорит о потенциальной возможности использования их метаболических ресурсов для *in situ* биоремедиации.

4.5. Выводы по главе 4

Таким образом, на основании данных по численности бактерий в исследованных пробах можно сделать вывод в целом о перспективности проведения биологической стимуляции микробного сообщества всех исследованных объектов. В пробах обнаружены органотрофные бактерии, способствующие потреблению кислорода и снижению Eh, денитрифицирующие, способствующие удалению нитрата, сульфатредуцирующие, удаляющие сульфат и образующие сульфидные минералы, стабилизирующие низкий редокс-потенциал среды и анаммокс бактерии, способные анаэробно окислить аммоний в молекулярный азот с использованием нитрита, в качестве акцептора электронов.

Важно отметить, что несмотря на высокое загрязнение, в ряде проб обнаружены микробные сообщества с высоким разнообразием, при этом многие доминирующие группы, к которым относятся представители семейств *Devosiacea*, *Pseudomonadaceae*, *Alcaligenaceae*, *Nocardiaceae*, *Rhodobacteriaceae*, *Xanthomonadaceae*, *Rhizobiaceae*, *Microbacteriaceae* являются наиболее распространенными микроорганизмами, обнаруженными практически во всех отобранных пробах вне зависимости от загрязнения.

При анализе 6 объектов, установлены зоны для активации микробных процессов денитрификации и дальнейшего анаэробного преобразования соединений серы и железа (рис 43). Активация микробных процессов 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, выделенной синей областью. В этой зоне при условии наличия аммония и нитрата могут протекать автономные процессы самоочистки пласта с участием анаммокс-бактерий. При этом стоит отметить, что ввиду их невысокой активности, приспособленности к более высоким температурам и особенностью развития исключительно в форме биопленок их роль может быть не такой яркой. Для активации органотрофных денитрифицирующих бактерий в выбранных зонах требуется добавка дополнительных источников органического углерода и фосфора, поскольку содержание этих элементов в подземных водах явно недостаточно для их эффективной работы.

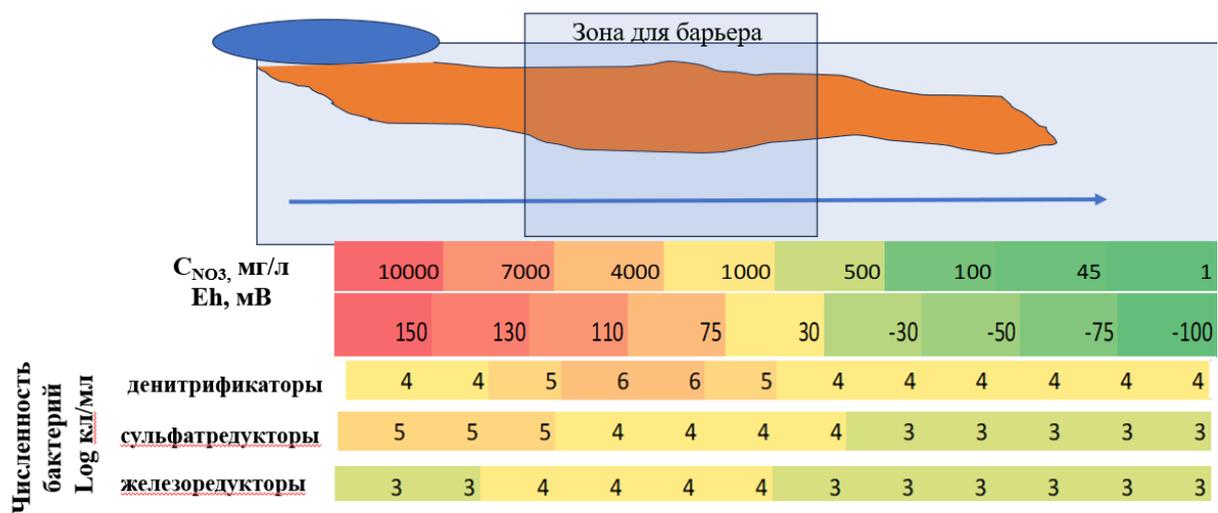


Рисунок 43. Зона для создания биогеохимического барьера.

ГЛАВА 5. ЛАБОРАТОРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА БИОРЕМЕДИАЦИИ

Важным этапом оценки физиологического потенциала микробиоты для использования в процессе биоремедиации являлись лабораторные исследования. Первым этапом лабораторных экспериментов был подбор оптимальных органических субстратов для стимулирования процесса денитрификации с использованием микрокосмов отобранных проб подземной воды шести объектов на участках, находящихся на разном удалении от источника загрязнения.

5.1 Подбор органических субстратов для активации микробного сообщества для удаления нитрата

Основное внимание при подборе органических субстратов уделялось недорогим соединениям, являющимся продуктом многотоннажного производства, а также отходам различных видов пищевых производств. В результате скрининга большого количества различных соединений на 18-ти пробах из разных объектов были подобраны оптимальные доноры электронов для инъекционного добавления в подземный водоносный горизонт для *in situ* удаления нитрат-ионов (табл. 39).

Таблица 39. Скрининг субстратов для удаления нитрата (накопления нитрита) в пробах подземных вод мг/л/сутки

Субстраты	Б2-38		С3-15		ЧМ-Н5		ЭХ-1-1	
	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻						
Водород	89,1	0,2	102,6	0,5	112,2	0,3	78,5	0,5
Метанол	106,2	5,0	41,8	7,9	89,3	11,8	45,7	12,4
Этанол	96,5	2,9	92,2	8,4	92,7	9,6	29,8	7,6
Глицерин	45,7	2,9	55,8	3,9	56,2	5,8	45,9	3,9
Оксалат	33,4	8,6	32,4	11,4	12,5	23,5	12,6	21,7
Ацетат натрия	115,1	4,3	160,6	6,8	89,9	7,6	67,8	2,8
Лактат	86,5	4,3	39,5	3,9	35,9	33,1	44,4	24,9
Глюкоза	96,5	2,1	104,1	6,7	79,5	11,4	77,7	3,6
Сахароза	136,1	5,0	106,5	7,5	106,8	8,8	83,2	1,3
Молочная сыворотка	232,8	0,2	136,7	0,15	168,5	1,4	122,7	0,5
Пивная дробина	222,1	0,7	94,0	0,56	131,8	0,8	125,9	0,6
Масло подсолнечное	78,6	16,0	56,8	1,1	75,8	1,6	101,7	8,9

*среднеквадратическое отклонение между проворностями не превышало 7%

Максимальную скорость удаления нитрата наблюдали при добавлении сложных субстратов: молочная сыворотка и пивная дробина (для пробы Б2-38 с исходной концентрацией нитрат-ионов 3849 мг/л она составляла 232,8 и 222,1 мг/л/сутки соответственно). Эффективность молочной сыворотки – отхода молочного производства, можно объяснить содержанием в ней, помимо источника углерода, важных микро - и биофильных элементов, в первую очередь фосфора и калия. Используемая в работе молочная сыворотка содержала

(мг/л): P 78, K 130, Na 42, Mg 8, Ca 60, Fe 0,06, Cl 67. Высокие скорости удаления нитрата наблюдали при использовании недорогих органических соединений, среди которых ацетат натрия и глюкоза (115 и 136,1 мг/л/сутки соответственно). Поскольку важным условием для протекания биологических процессов является наличие фосфатов, были использованы растворы ацетата натрия и глюкозы в присутствии фосфат-ионов. Минимальная эффективность наблюдалась при добавлении оксалата, глицерина и лактата. Важно отметить, что добавление оксалата, лактата, метанола и подсолнечного масла в ряде проб приводила к активации микроорганизмов первой стадии денитрификации, что сопровождалось накоплением нитрита. Максимальная скорость накопления нитрита (составлявшая 33,1 мг/л/сутки) наблюдалась при активации микробного сообщества пробы ЧМ-Н5 с исходной концентрацией нитрата 4378 мг/л. Важным фактором при денитрификации были исходная концентрация нитрата в пробах и состав ее микробного сообщества. Таким образом, варьируя в полевых условиях состав нагнетаемого раствора можно добиться оптимальных скоростей удаления нитрата.

5.2. Оценка возможности использования пищевых отходов в биоочистке

В таблице 40 приведены данные оценки возможности использования отходов пищевых производств, которые в ряде случаев являются сложными для утилизации и при их использовании для *in situ* ремедиации можно было бы решить эту проблему. Важной особенностью данного типа отходов является то, что они иногда являются достаточно кислотными, и в этих случаях требуется их нейтрализация.

Установлено, что высокие скорости удаления нитрата в пробе из скважины ЧМ-Н5 с начальной концентрацией нитрат-ионов 4378 мг/л были 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 брожения пищевых отходов. Для пробы ЭХ-1-1 с начальной концентрацией нитрат-ионов 2333 мг/л большую эффективность, помимо перечисленных, показала молочная сыворотка Городецкого молочного комбината и эффлюэнт сбраживания картофельного крахмала. Однако, добавление эффлюэнтов нежелательно при высоком уровне аммонийного загрязнения поскольку в них содержится аммоний. Подобная проблема обнаружена для барды, хранившейся в качестве отхода в хранилище более 20 лет, а также в воде от обезвоживания свекловичного жома. При добавлении использованных отходов критическое снижение значений рН ниже 6 наблюдали при добавлении 20-летней барды и крахмала. Высокая эффективность сложных субстратов обусловлены наличием в них микроэлементов, а также биофильных элементов, например, фосфора, характерного для молочной сыворотки. Кроме того, баланс быстро и медленно потребляемых соединений дает

возможность не накапливать значительные концентрации нитрита, который при высоких изначальных концентрациях нитрата может снизить интенсивность микробных процессов.

Таблица 40. Скорости удаления нитрата, нитрита и аммония при использовании отходов пищевого производства в пробах пластиковой воды, отобранных в районе ЧМЗ и ЭХЗ мг/л/сут

Субстрат	ЧМ-Н5 (C _{NO₃- 4378})				ЭХ-1-1 (C _{NO₃- 2333 +100NH₄⁺})			
	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
Жомокислая 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

*среднеквадратическое отклонение между проворностями не превышало 7% отрицательное значение скорости показывает накопление соединения азота

Поскольку фосфор является наиболее дефицитным биофильным элементов для изученных объектов, были исследованы смешанные добавки, содержащие простой субстрат с гидрофосфатом калия. Установлено, что добавка, содержащая сахар и ацетат натрия 1:1, а также 200 мг/л гидрофосфата калия приводила к удалению нитрата со скоростью 138 мг/л/сутки для пробы из скважины ЧМ-Н5 и 161 мг/л/сутки для пробы из скважины ЭХ-1-1, что сопоставимо с воздействием сложных субстратов.

Значительная скорость удаления нитратов из опытной пробы наблюдалось при внесении биогаза, что позволяет считать данный вид органического субстрата перспективным стимулятором аборигенной микрофлоры подземных горизонтов, загрязненных нитратами. Использование метантенков для анаэробного брожения органических остатков позволит не

только снизить экологическую нагрузку на окружающую среду, но также получить дешевый донор электронов для процесса денитрификации. Поскольку добавление молочной сыворотки показало наилучший эффект, основное внимание в дальнейшем лабораторном моделировании было уделено ей.

5.3. Подбор органических субстратов для интенсификации микробных процессов

окислительной ветви цикла азота

Поскольку в ряде объектов, помимо нитратного загрязнения наблюдали значительное загрязнение ионами аммония, его поведению при стимулировании органическими субстратами было уделено особое внимание. Известно, что удаление аммония может протекать как за счет аэробного окисления в процессах нитрификации, так и в процессе анаэробного потребления в процессе анаммокс. Кроме того, аммоний может использоваться микроорганизмами в качестве источника азота, то есть потребляется в процессе ассимиляции. Изучено воздействие широкого спектра органических добавок на четыре пробы подземных вод, отобранных из участков с различным уровнем загрязнения по нитрату и аммоний в районе шламохранилищ ЧМЗ (табл.41). Результаты введения моносубстратов (один вид добавки) приведены в табл. 41-42. Максимальной эффективностью (более 90%) для нитрата с исходной концентрацией 130 мг/л обладали как сложные субстраты (молочная сыворотка, меласса, барда), так и простые – ацетат натрия, сахароза, глюкоза. При этом максимальная эффективность удаления аммония не превышала 86% (при добавлении барды).

Добавление в пластовую жидкость органических соединений, аналогично предыдущим экспериментам, привело к стимулированию биохимических процессов микробного сообщества, содержащего разнообразную аэробную и анаэробную микрофлору. Исходя из полученных данных, представленных на рисунке 3.3.1. и 3.3.2., можно заключить, что выбранные субстраты позволили снизить концентрацию нитратного азота, в зависимости от его исходного содержания на 60-100%. Максимальное удаление нитрата наблюдалось при внесении молочной сыворотки и сточной воды буртов компостирования пищевых отходов ООО «Грунт-Эко».

При добавлении в пробы молочной сыворотки и сточной воды «Грунт-Эко» были достигнуты максимальные по модулю отрицательные значения окислительно-восстановительного потенциала, что является важным фактором для восстановления уранил-ионов и стабилизации урана в виде малорастворимых биогенных твердых минеральных фаз восстановленных форм урана, а также образованию других минеральных фаз – фосфатов, сульфидов сопутствующих тяжелых металлов.

Таблица 41. Эффективность удаления нитрата и аммония, % при добавлении моноsubstrатов в пробу из скважины с невысоким уровнем загрязнения (время эксперимента 1 месяц)

Субстрат	ЧМС-40		ЧМН6	
	C _{NO₃} 130	C _{NH₄} 81	C _{NO₃} 2240	C _{NH₄} 361
	нитрата	аммония	нитрата	аммония
Ацетат натрия	88	46	46	12
Сахароза	94	52	85	30
Глюкоза	95	59	56	21
Метанол	30	5	8	0
Этанол	42	30	6	2
Мол.кислота	74	42	8	1
Мол.сыворотка	99	78	69	36
Меласса	98	76	73	40
Глицерин	64	32	34	18
Мочевина	11	-24	3	-88
Крахмал	82	72	49	22
Желатин	70	36	53	12
Барда	97	86	72	34
Водород	78	19	18	5
Отход	99	-22	70	-54

*среднеквадратическое отклонение между проворностями не превышало 7%

Наилучший показатель удаления аммонийного азота для культивирования на пробе П-5 был достигнут при внесении в качестве биостимулятора жомокислой воды от обезвоживания свекловичного жома ООО "Ромодановосахар" и составил 63 %. Добавление раствора дрожжевого экстракта и сточной воды ЗАО ПО "Гамми» в качестве доноров электронов привело к некоторому увеличению концентрации ионов аммония в пробе.

При концентрации нитрата 2240 мг/л максимальную эффективность показала сахароза, меласса и молочная сыворотка, при этом при удалении 361 мг аммония эффективность не превышала 40% (меласса, молочная сыворотка). При работе с пробами из скважин с высоким уровнем загрязнения эффективность работы моноsubstrатов заметно снизилась. При начальной концентрации нитрата 4300 мг/л максимальная эффективность показала мол. сыворотка (79%), при этом эффективность удаления аммония не превышала 56% (меласса, молочная сыворотка, барда).

Таблица 42. Эффективность удаления нитрата и аммония, % при добавлении моносубстратов в пробы из скважины с высоким уровнем загрязнения (время эксперимента 1 месяц)

Субстрат	ЧМV-6pc		ЧМV-8pc	
	С _{нач} 4300 мг/л	С _{нач} 216 мг/л	С _{нач} 7100 мг/л	С _{нач} 292 мг/л
	нитрат	аммоний	нитрат	аммоний
Ацетат натрия	45	16	24	8
Сахароза	54	32	49	12
Глюкоза	51	39	52	16
Метанол	12	5	2	5
Этанол	18	10	2	8
Мол. кислота	8	42	1	3
Мол. сыворотка	79	48	55	12
Меласса	59	56	54	14
Глицерин	47	32	25	13
Мочевина	2	-24	0	-92
Крахмал	32	52	18	11
Желатин	25	36	25	14
Барда	48	56	46	20
Водород	11	19	4	2
Отход	62	-22	57	-76

*среднеквадратическое отклонение между проворностями не превышало 7%

При концентрации 7100 мг/л максимум удаления нитрата 54-55% был при добавлении также мелассы и молочной сыворотки. Стоит отметить, что отход из метантенка при высоких концентрациях нитрата тоже показывал хорошие результаты для симулирования денитрификации, однако поскольку сам отход в составе содержал аммоний, его использование приводило к повышению содержания аммония до концентраций, с которым не справлялось микробное сообщество.

Ранее нами была продемонстрирована возможность микробного сообщества работать при высоких концентрациях нитрата, но в данном случае большая проблема заключается в присутствии значительных концентраций иона аммония, который токсичен для микробного сообщества. Важно отметить, что при значениях рН пробы более 8,5 аммоний переходит в аммиак, что угнетает практически все микробные процессы. В пластовых условиях при контакте с породами водоносного горизонта изменения значений рН не будут такими резкими

за счет буферности минеральных компонентов (в первую очередь глин). Кроме того, использование смеси субстратов (как сложных, так и простых) может привести к замедлению процесса денитрификации, что может положительно сказаться на потреблении аммония. Использование смеси субстратов также имеет перспективу пролонгированного действия, поскольку значительное количество медленно окисляющихся компонентов в них может способствовать развитию биопленок и замедлению расходования субстрата. Данные об использовании смешанных добавок приведены в табл. 43-44.

Таблица 43. Эффективность удаления нитрата и аммония, % при добавлении смеси моно субстратов в пробы из скважин с невысоким уровнем загрязнения

Субстраты	ЧМС-40		ЧМН6	
	С _{нач} 130	С _{нач} 81	С _{нач} 2240	С _{нач} 361
	нитрат	аммоний	нитрат	аммоний
Сахар+молочная сыворотка	98	89	97	65
Сахар+меласса	90	69	82	56
Сахар+меласса+сыворотка	97	87	95	72
Сахар+меласса+сыворотка+ацетат Na	99	78	96	82
Сахар+ацетат Na	89	56	77	45
Ацетат Na + молочная сыворотка	96	80	84	73
Ацетат Na +меласса	90	84	89	67

*среднеквадратическое отклонение между проворностями не превышало 7%

Таблица 44. Эффективность удаления нитрата и аммония, % при добавлении смеси моно субстратов в пробы из скважин с высоким уровнем загрязнения

субстраты	ЧМV-6pc		ЧМV-8pc	
	4300	216	7100	292
	нитрат	аммоний	нитрат	аммоний
Сахар+молочная сыворотка	96	74	76	66
Сахар+меласса	84	56	43	41
Сахар+меласса+сыворотка	92	81	85	56
Сахар+меласса+сыворотка+ацетат Na	96	86	89	71
Сахар + ацетат Na	84	25	58	19
Ацетат Na +молочная сыворотка	89	42	79	45
Ацетат натрия+меласса	96	37	88	39

*среднеквадратическое отклонение между проворностями не превышало 7%

В работе использованы смеси субстратов, содержащие доли каждого компонента, обеспечивающие равный вклад в общее значение ХПК. Например, для удаления 2 г/л общего азота требуется 8 г/л ХПК. В смеси из четырех компонентов каждого соединения было взято для обеспечения в смеси по 2 г/л ХПК (в соответствии с табл.2. г/л: сахар 1,78, молочная сыворотка 0,28, меласса 0,33, ацетат натрия 2,66) Молочная сыворотка была использована в сухом виде. В пробы был добавлен гидрофосфат калия в концентрации 100 мг/л.

Добавление смешанных субстратов привело к увеличению скорости потребления нитрата и аммония. Для пробы с невысоким нитратным и аммонийным загрязнением (С40) эффективность потребления нитрата была 89-98%, при этом в пробе Н6 лучшие показатели наблюдали при добавлении смесей: Сахар+молочная сыворотка, Сахар+меласса+сыворотка, Сахар+меласса+сыворотка+ацетат натрия.

Эти же смеси были оптимальны для удаления аммония (87-89%). В пробе с большим содержанием нитрата и аммония, добавление смеси Сахар+меласса+сыворотка+ацетат натрия позволило получить эффективность потребления аммония 82%.

В пробах с высокими концентрациями загрязнителей (V-6рс) добавление смесей сахар+молочная сыворотка, сахар+меласса+сыворотка+ацетат натрия, ацетат натрия+меласса позволило добиться удаления более 90% нитрата. При этом, лучшая эффективность удаления аммония (81-86%) наблюдалась при добавлении смесей Сахар+меласса+сыворотка и Сахар+меласса+сыворотка+ацетат натрия. Для самой загрязненной пробы V-8рс эффективность удаления нитрата 85-89% была достигнута при добавлении смесей Сахар+меласса+сыворотка, Сахар+меласса+сыворотка+ацетат натрия, ацетат натрия+меласса, удаление аммония на 71% было достигнуто при добавлении смеси Сахар+меласса+сыворотка+ацетат натрия.

Таким образом, показана перспективность использования смесей из моно субстратов по сравнению с самими моно субстратами для стимулирования микробного сообщества, удаляющего нитраты и аммоний. Для проведения полевого эксперимента рекомендовано использование смеси, содержащей равные пропорции Сахар+меласса+сыворотка, Сахар+меласса+сыворотка+ацетат натрия в соответствии с их значениями ХПК с учетом того, что для полного удаления 1 г аммонийного и нитратного азота требуется 3,5-4 г ХПК.

5.4 Моделирование процесса очистки водоносного горизонта

В таблице 45 приведены основные параметры изменения 18 проб подземной воды при добавлении в них молочной сыворотки в стехиометрическом соответствии с содержанием в них нитрат-ионов.

Таблица 45. Параметры проб пластовой воды при добавлении молочной сыворотки

проба	Концентрация, мг/л			Время, сут		Скорость, мг/л/сут	
	NO ₃	SO ₄	NH ₄	установления анаэробноза	образование сульфида	денитри- фикации	сульфат- редукции
АЭ-27	1000*	500*	0,9	4	12	250,0	27,8
АЭ-78	1000*	1615	1,03	6	30	200,0	35,9
АЭ-70	3290	8248	569	11	75	126,5	73,3
ЭХ-2Б	1000*	200*	1,21	3	10	200,0	13,3
ЭХ-1-1	2333	142	29,6	14	40	93,3	2,4
ЭХ-3ПР	11200	358	1,17	50	210	62,2	1,1
НЗ-13	1000*	358	3,71	3	7	142,9	34,1
НЗ-12	1124	500*	0,23	5	45	160,6	7,4
НЗ-15	6169	1769	1,03	12	130	82,3	9,1
ЧМ-В2	1000*	500*	7,83	4	14	200,0	23,8
ЧМ-С-40	1000*	1180	81	7	90	111,1	8,7
ЧМ-V-6pc	2240	2370	361	15	130	24,9	12,2
Б2-32	1000*	100*	0,5	5	16	166,7	4,2
Б2-37	1500	152	1,7	12	28	107,1	3,6
Б2-38	2680	79,3	6,2	18	63	111,7	4,8
СЗ-3а	200*	100*	2,45	4	14	40,0	4,8
СЗ-13	209	278,6	273,8	5	15	41,8	12,4
СЗ-14	121,7	290,7	188,9	4	12	30,4	16,2

*среднеквадратическое отклонение между проворностями не превышало 7%

Установлено, что добавление сыворотки является универсальным для всех проб с точки зрения снижения концентрации нитратов, при этом, в зависимости от исходной концентрации нитрата после его частичного удаления в герметично закрытых флаконах через 4-50 суток наблюдалось установление анаэробных условий, что способствовало развитию сульфатредукции. Скорость сульфатредукции зависела от концентрации сульфата и общей минерализации пробы. Поскольку на основании данных анализа микробного разнообразия проб методами секвенирования генов 16S рРНК, в большинстве проб количество OTU классических сульфатредукторов были ниже предела обнаружения, вероятно в этом случае наблюдали ассимиляционное потребление нитрата или же в анаэробных условиях сульфатвосстанавливающие бактерии смогли увеличить численность.

Таким образом, образом в лабораторных экспериментах установлено, что проведение очистки *in situ* водоносного горизонта при добавлении молочной сыворотки наиболее перспективно для областей с концентрацией нитрата не более 3-4 г/л, в противном случае можно ожидать низкую скорость процесса, и затруднение очистки при скоростях водообмена, характерных для приповерхностных водоносных горизонтов (10-30 м/год). При этом, в зависимости от скорости водообмена, скорость удаления нитрата можно варьировать добавлением более простых субстратов, способствующих более активному потреблению субстратов.

При добавлении органической смеси в пробу пластовой жидкости в герметично закупоренный флакон в течении первой недели во всех пробах наблюдалось активное развитие биомассы аэробных органотрофных бактерий, потребляющих в качестве окислителя органических веществ кислород, что приводило к значительному снижению редокс потенциала системы в анаэробную область. Время перехода в анаэробную область, в целом, зависело от концентрации нитрата в системе и в системах с высоким уровнем загрязнения доходило до двух недель.

Наиболее интенсивно до максимально низких значений снижение редокс-потенциала происходило при добавлении системы **в)** Сахар+меласса+сыворотка+ацетат натрия. После некоторого снижения значений редокс-потенциала происходила интенсификация денитрифицирующих бактерий, обеспечивающих снижение концентраций нитрат-ионов. Интенсивность этого процесса зависела от исходных концентраций нитрат-ионов и выбранных добавок. В среднем на протекание этого процесса требовалось две недели для низких исходных концентраций нитратов и 24 дня для высоких, на примере системы **а)** Сахар+молочная сыворотка.

После снижения концентраций нитрат-ионов до значений менее 100 мг/л при значениях редокс-потенциала в сильно восстановительной области интенсифицировались процессы сульфатредукции. Их интенсивность зависела от исходного содержания сульфат-ионов и завершалась на 45-60 сутки выпадением черного осадка сульфида железа.

Можно предположить, что удаление аммония на кислородном этапе осуществлялось за счет деятельности нитрифицирующих бактерий, в середине процесса за счет нитратного дыхания. При этом, во всех случаях после установления устойчивого анаэробноза происходила интенсификация потребления аммония, что можно связать с развитием анаммокс бактерий, для интенсификации которых требуется низкий редокс-потенциал.

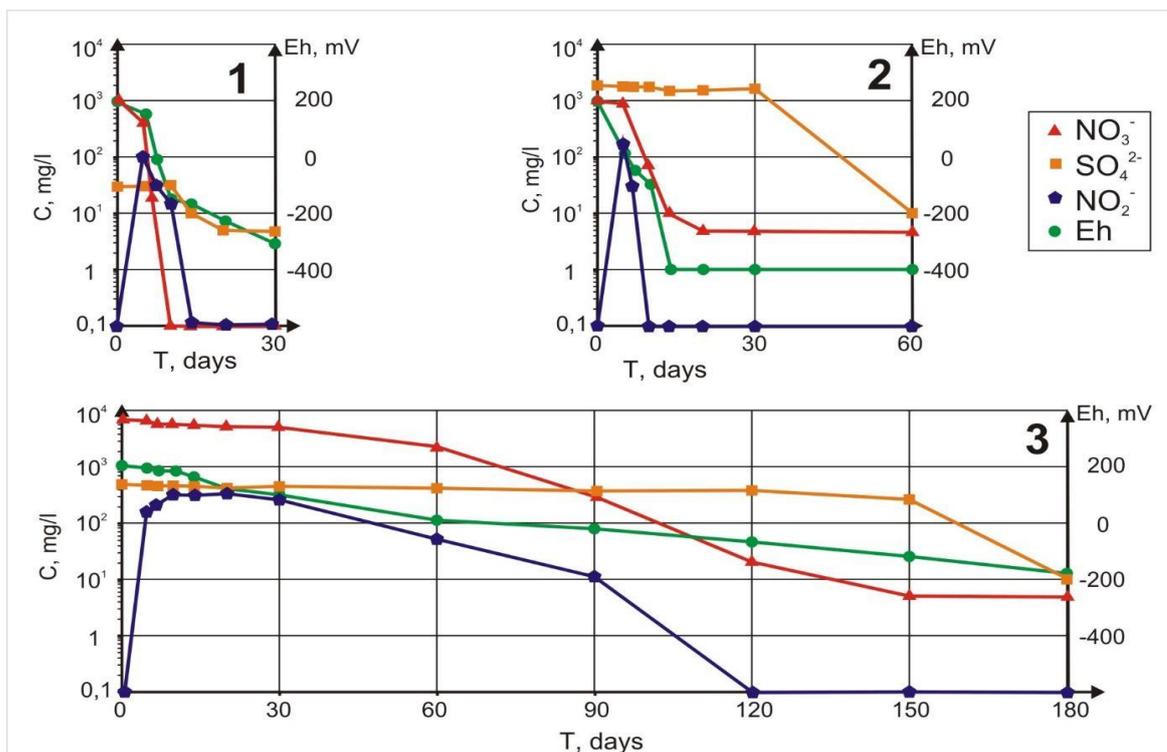


Рисунок 44. Результаты лабораторного моделирования восстановления соединений азота и серы в присутствии молочной сыворотки, pH ~6.8

На примере подземных вод НЗХК проведено стимулирование микробного сообщества пластовых вод молочной сывороткой. На рисунке 44 приведены результаты определения концентраций сульфатов, нитратов, нитритов и значения Eh в пробах при добавлении молочной сыворотки. Установлено, что сначала происходило снижение концентрации нитрат-ионов и только после полного их удаления начиналось восстановление сульфат-анионов, процесс его восстановления занял около 7 суток, заметное удаление сульфатов произошло к 20 суткам. В пробе из скважины 2 для удаления нитратов понадобилось 20 суток, для удаления сульфатов около 60 суток. В пробе из скважины 3 с максимальным загрязнением, для удаления нитрата понадобилось 150 суток, при этом происходило значительное накопление нитрита. Удаление сульфатов прошло за 180 суток.

5.5. Влияние органических субстратов на биогенно-опосредованную иммобилизацию радионуклидов

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.45).

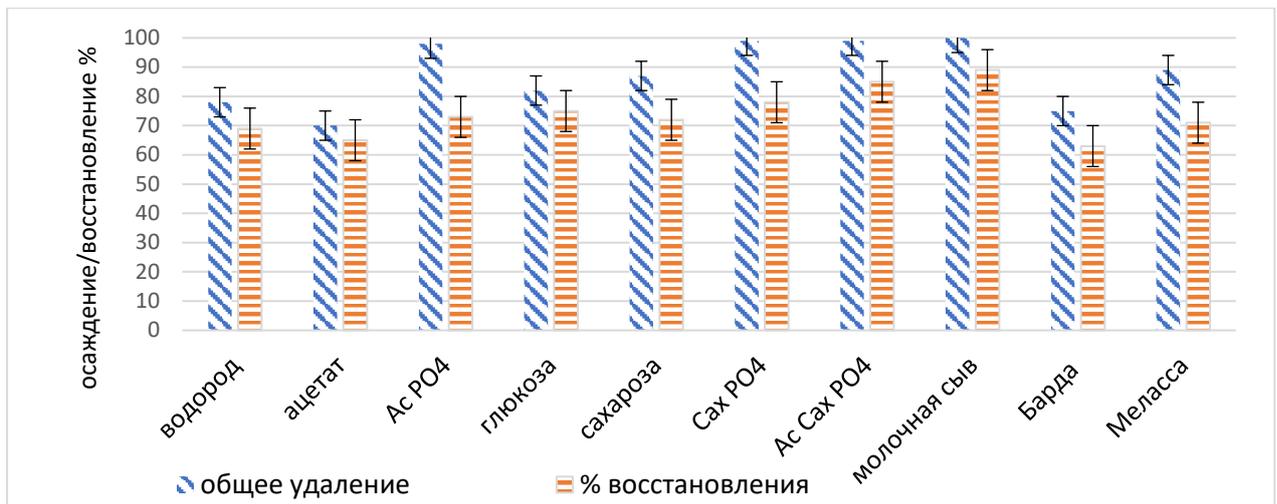


Рисунок 45. Эффективность удаления/восстановления урана в пробах пластовой жидкости при добавлении различных субстратов в лабораторных экспериментах. Начальная концентрация урана в виде уранил-нитрата 5 мг/л.

Проведена оценка возможности органических добавок, вносимых в подземные воды десорбировать радионуклиды с пород (рис. 46).

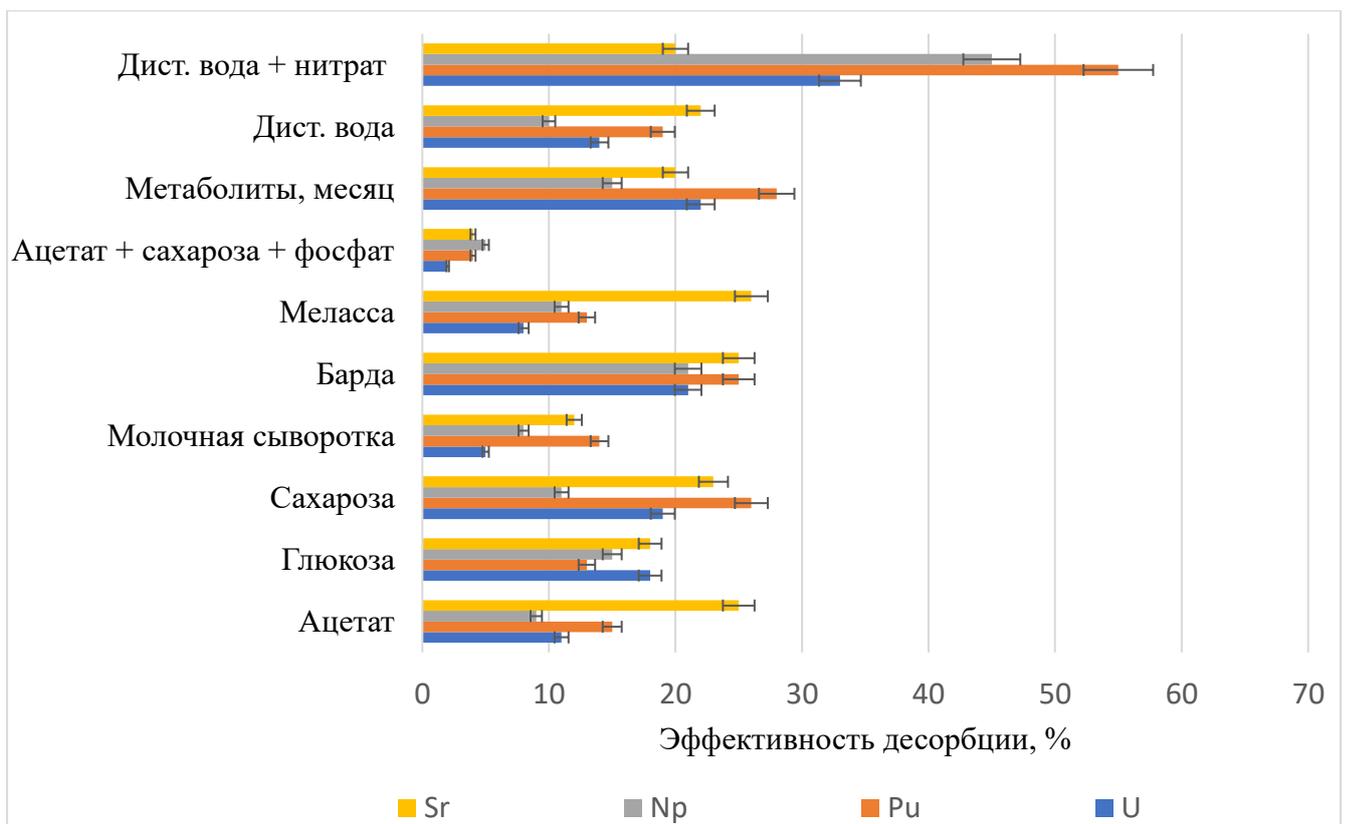


Рисунок 46. Десорбция радионуклидов с породы Б2-37 при ее обработке различными субстратами в течение 24 часов.

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.

5.6. Выводы по главе 5

Таким образом, на основании серии лабораторных экспериментов было установлено, что добавление к изолированным пробам пластовой жидкости органических субстратов приводит к стимулированию микробиомов и активации процесса денитрификации, сопровождающимся снижением редокс-потенциала и дальнейшему запуску анаэробных процессов, участвующих в формировании биогеохимического барьера. Наилучшим субстратом для всех проб была молочная сыворотка, а также ацетат натрия и сахар в смеси с гидрофосфатом калия в концентрации 500 мг/л. Использование в составе смесей быстро- и медленно-потребляемых соединений дает возможность избежать накопления значительных концентраций нитрита. Поскольку фосфор является наиболее дефицитным биофильным элементом для изученных объектов, были исследованы смешанные добавки, содержащие простой субстрат с гидрофосфатом калия.

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.

ГЛАВА 6 РЕЗУЛЬТАТЫ ПОЛЕВЫХ РАБОТ ПО СОЗДАНИЮ БИОГЕОХИМИЧЕСКОГО БАРЬЕРА *IN SITU*

На территории ЧМЗ (2020 год), ЭХЗ (2019 год), Б2 (2015 год), СЗ (2018 год) были проведены закачки органических веществ в подземные водоносные горизонты. Состав и объемы закачанных смесей приведены в таблице 46. Для ЧМЗ, с высоким содержанием нитратов и аммония были использованы сложные смеси, содержащие одновременно сложные и простые субстраты и гидрофосфат калия.

Таблица 46. Состав органических смесей для закачки в подземный горизонт кг/м³, *л/м³

объект	скважина	Объем закачек (м ³)	Сахар	Меласса	Сыворотка	Ацетат натрия	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	-
СЗ	СЗ-15	25	1.2	-	-	-	0.2

6.1. Полевые испытания на АО ЧМЗ

На примере ОАО «ЧМЗ» проведен наиболее масштабный эксперимент, позволяющий оценить влияние, как состава нагнетаемого субстрата, так и реакцию микробного сообщества на его добавление, в первые месяцы после закачки. Добавление субстратов привело к снижению редокс потенциала в подземном водоносном горизонте во всех вариантах эксперимента (табл. 49). Эффективность удаления нитрат-ионов в каждом случае определялась как его исходной концентрацией, так и общей техногенной нагрузкой, в первую очередь содержанием ионов аммония (табл. 50). Немаловажным фактором являлись гидрогеологические условия участка водоносного горизонта. Для пробы Н9 к 90 суткам наблюдали практически 100%-е снижение содержания нитрата при его начальных концентрациях более 10 г/л. Для участка со скважиной Н-18 общее снижение концентраций нитрата не превысило 25%. В таблице 49 приведены данные по содержанию аммония. Несмотря на то, что удаление аммония происходит за счет нескольких механизмов на всех этапах развития сообщества в аэробных и анаэробных условиях, этот процесс достаточно медленный и время 130 суток проведенного полевого эксперимента явно недостаточно.

Таблица 47. Значение редокс-потенциала в пробах, отобранных в разные временные промежутки вблизи шламохранилищ ЧМЗ, мВ

Куст	Скважина	Время, сут				
		0	10	30	90	
I	ЧМН-7	76	-102	-150	-156	
II	ЧМН-5	34,7	-24	-87	5	
IV	ЧМН-9	213	-27	-150	-176	
VI	ЧМН-18	140	58	11	-16	

Таблица 48. Концентрация нитрат-ионов в пробах, мг/л, отобранных в разные временные промежутки

Куст	Скважина	Сутки, от начала эксперимента				% снижения
		0	14	30	90	
I	Н7	238,6	138,3	604	481,1	42
II	Н5	4378	2167,3	304	94,2	98
IV	Н9	10682,7	8284,1	633	4,3	100
VI	Н18	6070,1	5404,7	4577	5417	25

Таблица 49. Концентрация ионов аммония, мг/л в пробах, отобранных в разные временные промежутки

Куст	Скважина	Сутки, от начала эксперимента				% снижения
		0	14	90	130	
I	Н7	164	145,2	117	135	29
II	Н5	112,9	61,6	87	34,13	70
IV	Н9	448,2	428,2	520	363,5	19
VI	Н18	294,6	266,5	264	222,3	25

Максимальная эффективность удаления аммония наблюдалась для пробы Н5 второго куста и за 130 суток достигла 70 %. Для остальных участков за 70 суток удалось не более 30%. При этом, для пробы Н-9 на первом этапе наблюдался рост концентраций аммония. На основании анализа состава проб из скважины Н18, содержание аммония не претерпело значительных изменений.

Таблица 50. Концентрация сульфат-ионов, мг/л в пробах, отобранных в разные временные промежутки

Куст	Скважина	0	14	90	130	% снижения
I	H7	2684	2317,3	1615	3083	40%
II	H5	1142	875,3	815,7	981,2	29%
IV	H9	1392	1392	1200	749	48%
VI	H18	1242	1275,3	1151	1300	7%

В таблице 50 приведены данные по содержанию сульфатов в пробах. Частично сульфат может использоваться для бактерий в качестве источника серы в процессах ассимиляции. Удаление сульфат-иона на 40 % наблюдалось через 3 месяца в пробе с минимальным содержанием нитрата H7 I куста и в пробе H5, в которой завершилось потребление нитрата. В остальных пробах снижение сульфат-ионов не превышало 20 %, то есть, скорее всего, потреблялось в результате ассимиляции, а не сульфатного дыхания. Важно отметить, что для ряда проб (ЧМ-Н9, ЭХ31-1, Б2-38 и др.) отмечалось образование черной взвеси сульфидов железа (рис. 47).



Рисунок 47. Фотографии воды из скважины ЧМ- Н9 на изливе (справа) и в бутылке через год после нагнетания органической смеси.

Связать невысокий эффект потребления загрязнителей с гидрологическими условиями в пласте можно при анализе абиогенных элементов, натрия, калия, хлора в растворах после закачки органических веществ (табл. 51). В пробах из скважин VI куста произошло увеличение концентраций этих элементов, что говорит об абиотической причине роста концентраций нитрата, сульфата и аммония связанной с особенностями гидродинамического режима пласта и значительных гидрогеологических затруднениях в сооружении барьера в этом участке. Важно отметить, что в других точках изменение содержания этих элементов было не

таким заметным (не более 20%), что может говорить о биогенных причинах снижения концентраций соединений серы и азота.

Таблица 51. Изменение концентрации натрия, калия и хлора до и после полевого эксперимента, мг/л (в скобках изменение в процентах)

Сутки	Элемент	I	II	IV	VI
		H7	H5	H9	H18
0	Na	528	1388	2663	714
132	Na	609(13)	895,5	2769	873 (18)
0	K	336	185	476	68,4
132	K	401(16)	240,7	464	94,5(28)
0	Cl	838	2138	2353	1917
132	Cl	984(15)	2314	2680	2493(23)

*Погрешность измерения не превышала 10%

Одной из проблем может являться защелачивание или закисление участков вследствие биологических процессов. Например, брожение и аэробное окисление органического вещества, а также процесс нитрификации может приводить к закислению, а денитрификация всегда сопровождается защелачиванием. При этом при значениях pH более 8,5 значительное снижение интенсивности биологических процессов может произойти вследствие перехода иона аммония в более токсичный аммиак. В таблице 52 приведены данные изменения значений pH до и после закачки органических соединений.

Таблица 52. Изменение значений pH в ходе полевого эксперимента

Скважина	Время, сут				
	0	14	30	90	130
ЧМ-Н7	6,89	6,86	7,4	7,82	7,05
ЧМ-Н5	6,37	6,56	6,9	6,62	6,61
ЧМ-Н9	8,42	6,27	6,9	7,19	6,41
ЧМ-Н18	6,72	7,13	8,1	6,71	6,97

Установлено, что значение pH в пробах из скважины ЧМ-Н9 до закачки составило 8,42 сразу после закачки снизилось до значений 6,2-6,9 а затем возросло до значений в районе 7. Молочная сыворотка обладает амфилитическим эффектом (содержит и кислотные и основные группы) и может играть роль буфера в системе. Полифосфат также может играть важную роль в буферной системе, для стабилизации значений pH. Закачка добавок положительно повлияла на стабилизацию pH в районе 7 к 14 суткам.

При добавлении сахара, мелассы и сыворотки в скважину ЧМ-Н7 I куста произошло изменение состава микробного сообщества, характеризующееся уменьшением анаммокс бактерий спустя 10 дней после закачки. Доминирующей группой в пробе стал представитель рода *Aeromonas* семейства *Aeromonadaceae*, известный способностью в анаэробных условиях восстанавливать нитрат до азота, в окислительных – окислять аммоний до нитрита [98]. Значительного изменения в денитрифицирующих бактериях рода *Pseudomonas* также не обнаружено. Отмечено увеличение содержания аэробных и бродильных органотрофных бактерий рода *Clostridium*.

После 2х месяцев эксперимента отмечено значительное увеличение разнообразия сообщества микроорганизмов. В пробах снова появились представители анаммокс бактерий (род *Scalindula*, семейство *Brocardiaceae*). Обнаружены представители бактерий цикла серы (род *Sulfurimonas*), более 75% всех представленных родов микроорганизмов имеют способность восстанавливать нитраты. Для данной пробы до закачки органики наблюдали высокое содержание аммония и сравнительно небольшое нитрата. За 2 недели концентрация нитрата снизилась в 2 раза, аммония не более чем на 10 %. За 2 месяца снижение аммония достигло 30-40 %. Бактерий окислительной ветви цикла азота (нитрифицирующих) в составе не отмечено, по причине быстрого потребления кислорода органотрофными бактериями. Как известно, развитие анаммокс бактерий процесс достаточно медленный и увеличение их вклада в микробное разнообразие позволяет дать позитивный прогноз для очистки в течение следующих 3-4 месяцев.

В районе второго куста скважин концентрация ионов аммония варьировала в пределах 100 мг/л, нитрата – 4,5 г/л (табл. 53). В скважину Н5 было закачено 40 м³ раствора, содержащего 3,86 кг/м³ сахара и по 0,36 кг/м³ мелассы и молочной сыворотки соответственно. В пробе обнаружены представители рода *Shewanella*, способные восстанавливать нитраты до нитрита, железо, уран и технеций [DiChristina Thomas J., 1992; Fredrickson и др., 2002; Wildung и др., 2000a]. Через 2 месяца отмечено увеличение разнообразия микроорганизмов в пластовых условиях в районе скважина ЧМН-5, доминирующим родом был *Rhodanobacter*, известный способностью к денитрификации [Green и др., 2012] окислению железа и серы. Стоит добавить, что окисление железа может приводить к образованию новых железистых высокоэффективных сорбционных фаз. К этому моменту появление анаммокс бактерий не было зафиксировано. Спустя два месяца после закачки органики концентрация нитрат-ионов снизилась практически в 10 раз, снижение аммония в целом замедлилось и его концентрации составляли 50 мг/л. Для высоких концентраций нитрат-ионов выбранная смесь субстратов привела к положительному эффекту в пластовых условиях, хотя группа анаммокс бактерий по данным анализа генов 16S рРНК в этом не участвовала, однако нельзя исключать того, что они росли исключительно в

биофленках на породе и численность в жидкой фазе была недостаточной для анализа методом ПЦР.

Таблица 53. Разнообразие микробного сообщества в районе скважины Н5 до и после закачки (количество OTU и индексы разнообразия)

Семейства	Время, сутки			
	0	30	90	360
<i>Aeromonadaceae</i>	-	1,3	0,8	0,7
<i>Alcaligenaceae</i>	-	3,07		1,5
<i>Bacteriovoracaceae</i>	-	20,8	2,7	3,6
<i>Carnobacteriaceae</i>	-	2,2	1,9	23,1
<i>Comamonadaceae</i>	6,6	5,7	8,1	2,6
<i>Devosiaceae</i>	4,6	-	-	-
<i>Flavobacteriaceae</i>	1,1	5,7	0,9	2,05
<i>Gallionellaceae</i>	9,4	1,6	0,7	0,7
<i>Moraxellaceae</i>	-	-	0,6	1,1
<i>Nitrosomonadaceae</i>	0,5	-	-	-
<i>Oxalobacteraceae</i>	0,54	24,1	26,7	5,4
<i>Parcubacteria</i>	2,13	2,1	0,5	1,9
<i>Pseudomonadaceae</i>	62,19	5,24	5,2	39,6
<i>Rhodobacteraceae</i>	0,9	4,1	2,3	0,6
<i>Saccharospirillaceae</i>	0	2,3	1,2	0,7
<i>Scalinduaceae</i>	3,1	0,3	0,8	0,2
<i>Shewanellaceae</i>	0,5	2,6	7,6	4,5
<i>Sphingomonadaceae</i>	1,6	1,1	-	0,7
<i>Sulfurimonadaceae</i>	1,6	-	-	0,5
<i>Xanthomonadaceae</i>	-	5,6	0,5	1,5
Taxa_S	214	187	142	259
Simpson_1-D	0,61	0,84	0,7	0,94
Shannon_H	1,95	2,63	2,6	3,61
Evenness_e^H/S	0,03	0,07	0,1	0,14
Equitability_J	0,36	0,50	0,5	0,65
Fisher_alpha	39,83	33,74	32,3	52,8
Chao-1	383,9	326,8	211,4	360,8

Таблица 54. Разнообразие микробного сообщества в районе скважины Н9 до и после закачки (количество OTU и индексы разнообразия)

Семейства	Время, сутки			
	0	30	90	360
<i>Bacillus</i>	0,4	4,9	0,5	-
<i>Bacteroidaceae</i>	1,4	4,1	1,1	5,6
<i>Brocadiaceae</i>	0,5	-	-	-
<i>Carnobacteriaceae</i>		2,3	10,5	3,7
<i>Clostridiaceae</i>	-	-	1,2	-
<i>Comamonadaceae</i>	25,7	12,5	0,5	0,5
<i>Desulfotobacteriaceae</i>	4,1	3,4	0,2	0,6
<i>Desulfobulbaceae</i>	-	-	-	0,9
<i>Desulfocapsaceae</i>	0,5	-	-	-
<i>Desulfovibrionaceae</i>	5,4	2,1	-	-
<i>Dysgonomonadaceae</i>	-	-	-	8,3
<i>Eubacteriaceae</i>	10,9	1,2	0,7	-
<i>Flavobacteriaceae</i>	-	-	3,2	15,7
<i>Nitrospirota</i>	2,5	-	-	-
<i>Nocardiaceae</i>	1,8	-	-	-
<i>Omnitrophaceae</i>	7,1	1,1	-	-
<i>Oxalobacteraceae</i>	0,6	4,5	2,6	1,5
<i>Parcubacteria</i>	1,69	0,4	-	-
<i>Pseudomonadaceae</i>	0,4	38,8	28,9	17,9
<i>Rhodocyclaceae</i>	3,3	-	-	-
<i>Tannerellaceae</i>	-	3,2	24,9	23,1
Taxa_S	540	-	81	214
Chao-1	805,1	-	110,1	365,6
Simpson_1-D	0,9	-	0,7	0,8
Fisher_alpha	109,3	-	14,6	37,2
Shannon_H	3,8	-	2,1	3,02
Evenness_e ^{H/S}	0,08	-	0,10	0,09
Equitability_J	0,6	-	0,48	0,56

Таблица 55. Разнообразие микробного сообщества в районе скважины ЧМ-Н18 до и после закачки (количество OTU и индексы разнообразия)

Семейства	Время, сутки			
	0	30	90	360
<i>Aeromonadaceae</i>	-	2,7	1,9	-
<i>Alcaligenaceae</i>	0,8	0,9	1,5	4,9
<i>Bacillaceae</i>	-	50,1	5,9	1,2
<i>Carnobacteriaceae</i>	-	-	17,8	15,9
<i>Comamonadaceae</i>	15,1	22,8	2,9	1,4
<i>Devosiaceae</i>	1,2	0,5	0,7	2,9
<i>Flavobacteriaceae</i>	1,6	0,4	5,9	3,6
<i>Hydrogenophilaceae</i>	4,3	-	-	-
<i>Moraxellaceae</i>	0,5	5,5	0,5	-
<i>Nitrospiraceae</i>	1,8	-	-	-
<i>Oxalobacteraceae</i>	-	1,1	6,4	2,3
<i>Paenibacillaceae</i>	-	-	1,9	2,6
<i>Pseudomonadaceae</i>	9,9	12,9	28,7	41,3
<i>Rhizobiaceae</i>	1,4	-	-	-
<i>Rhodocyclaceae</i>	29,1	0,6	4,5	0,5
<i>Saccharospirillaceae</i>	-		12,5	7,2
<i>Scalinduaceae</i>	1,7	0,5	0,3	-
<i>Shewanellaceae</i>		0,8	1,7	2,9
<i>Sphingomonadaceae</i>	6,1	1,1	1,5	0,8
<i>Xanthomonadaceae</i>	1,9	1,03	1,1	1,01
Taxa_S	353	177	118	292
Simpson_1-D	0,89	0,70	0,82	0,93
Shannon_H	3,45	1,94	2,63	3,42
Evenness_e^H/S	0,09	0,03	0,11	0,10
Equitability_J	0,58	0,37	0,55	0,60
Fisher_alpha	74,4	30,3	23,3	52,8
Chao-1	528,6	376,3	197,6	481,4

Проба из скважины ЧМН-9 до закачки органических веществ имела значительный уровень нитратного и аммонийного загрязнения (в районе 10 и 0,3 г/л соответственно), что

привело к уменьшению разнообразия микробного сообщества. 60 % последовательностей относились к представителям рода *Klebsiella* способные к гетеротрофной (органотрофной) нитрификации и денитрификации в аэробных условиях [Feng, Feng, Shu, 2018]. В пробе ЧМН-9 около 20 % последовательностей принадлежали представителям рода *Pseudomonas*, восстанавливающим нитрат в анаэробных условиях, 4 % бактериям рода *Scalindua*, к которым относятся бактерии рода анаммокс. На 10 сутки после добавления 4,20 кг/м³ сахара, 0,39 мелассы 0,39 молочной сыворотки, доминирующим стали аэробные органотрофные бактерии рода *Citrobacter* (32 %), способные в аэробных условиях восстанавливать нитрат [Huang, Tseng, 2001] и окислять аммоний (табл. 55). Стоит отметить, что в отличие от других проб в данном случае после добавления органического вещества общий вклад анаммокс бактерий не уменьшился. Через 2 месяца после закачки обнаружено значительное увеличение разнообразия микробного сообщества. При этом, классических сульфатредуцирующих бактерий в составе не обнаружено. Практически 90 % всех организмов относились к органотрофным бактериям аэробного или денитрифицирующего/нитрифицирующего цикла.

Проба Н18 из куста 6 содержала 294,6 и 6070,1 мг/л ионов аммония и нитрат-ионов соответственно. В данной пробе до добавления органики наблюдалось высокое микробное разнообразие с доминированием бактерий цикла серы рода *Sulfuritalea* (29 %) и *Thiobacillus*. В сообществе присутствовало 2% представителей анаммокс бактерий и более 60 % органотрофных бактерий, способных восстанавливать нитрат-ионы. Через 2 месяца микробное разнообразие снова выросло, но не достигло начальных значений (табл.59). Наблюдали доминирование денитрифицирующих бактерий родов *Pseudomonas*, *Rhodanobacter*, *Citrobacter* и *Trihococcus*. Последние также способны осуществлять процесс денитрификации. При этом по результатам очистки данная проба не является высокоэффективной. Спустя 2 месяца после закачки содержание нитрат-ионов снизилось на 30 %, аммония не более, чем на 10 %.

На основании проведенных исследований в процессе создания биологического барьера установлено, что быстрое снижение значений eH в пласте обусловлено большим представительством органотрофных бактерий, как аэробного, так и анаэробного типа метаболизма. Снижение аммония и нитрата эффективно в пробах с изначальным содержанием анаммокс бактерий (Н9, Н7, Н5). К 3 месяцу во всех пробах отмечено увеличение микробного разнообразия. При этом сульфатвосстанавливающие бактерии появлялись в нескольких пробах в небольшом количестве, поскольку условия для эффективной сульфатредукции при полном потреблении нитрат-ионов не сформировались на момент последнего пробоотбора. Для полного обоснования эффективности создания биологического барьера в условиях подземного горизонта необходимо провести дополнительный пробоотбор и анализ микробного сообщества на более поздних этапах – через 6, 9 и 12 месяцев после закачки.

Таблица 56. Состав нагнетаемых субстратов и эффективность очистки водоносного горизонта, %

скважина	Сахар	Меласса	Сыворотка	Ацетат натрия	NO ₃	NH ₄	SO ₄	pH	OTU130
ЧМ-Н7	1,6	3	0	0,66	42	29	40	7,05	210
ЧМ-Н5	4,0	3,7	1,5	0,66	98	70	29	6,61	142
ЧМ-Н9	8,2	1,25	1,41	0,66	100	19	48	6,41	81
ЧМ-Н18	2,65	0,5	0,8	0,66	25	25	7	6,97	118

Для участка пласта в районе скважины ЧМН-9, где произошло максимальное потребление нитрат-ионов, был проведен корреляционный анализ состава проб и микробного сообщества на 90-е сутки после закачки (рис. 48).

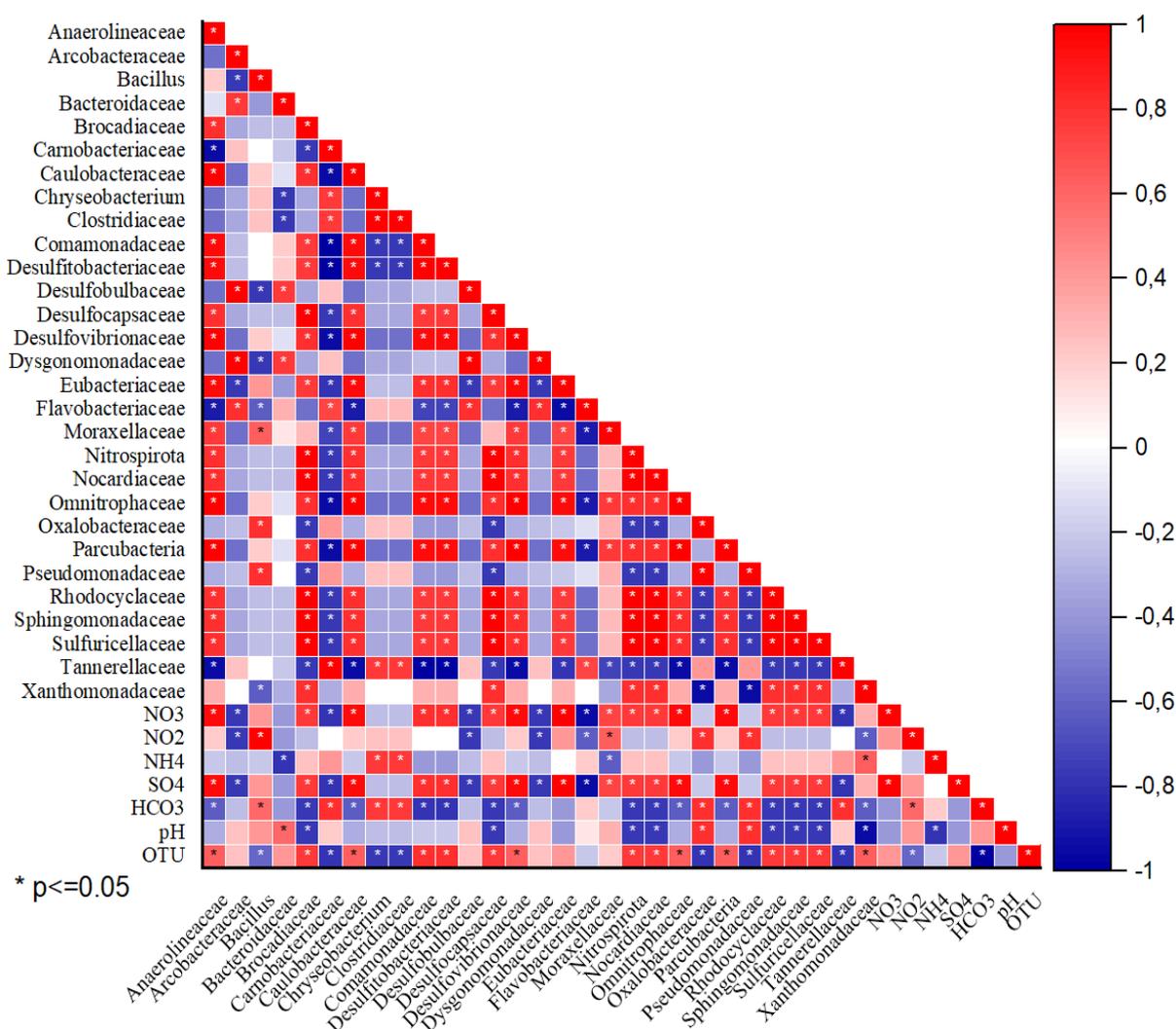


Рисунок 48. Корреляция эффективности потребления нитрата, аммония и сульфата с разнообразием микробиома в скважине ЧМН-9 на 90 сутки.

Установлено, что устойчивые прямые взаимосвязи на 90-е сутки обнаружены между потреблением нитрат-ионов и представителями семейств *Anaerolinacea*, *Brocadiaceae*, *Caulobacteraceae*, *Commamonadaceae*, *Desulfitobacteraceae*, *Moraxellaceae*, *Nitrospiraceae*, *Nocarrdiaceae*, *Spingomonadaceae*. Часть из них относится к окислительной ветви цикла азота, в том числе представители *Brocadiaceae*, относящиеся к анаммокс бактериям. Их активация, возможно, произошла при снижении редокс потенциала и образовании нитрита при первой стадии денитрификации. Важно отметить, что достоверная прямая корреляция представителей *Pseudomonadaceae* отмечена с содержанием нитрита.

6.2 Полевые испытания в районе Сублиматного завода АО СХК

В результате *in situ* эксперимента в пластовых условиях районе зоны загрязнения Сублиматного завода АО «СХК» за три месяца удалось снизить содержание аммония с 220 мг до 17 мг/л, и полностью удалить нитрат (табл. 57). О восстановлении сульфата свидетельствовал черный цвет отбираемых из скважины подземных вод. Через год значения Eh продолжали оставаться в восстановительной зоне, однако наблюдалось увеличение содержание аммония и нитрата.

Таблица 57. Характеристики проб из скважины СЗ-15, отобранные после закачки, мг/л

время после закачки, сут	pH	Eh	Солесодержание	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
0		90	4026.4	213	119	344
12	6.37	53	2019	175	<0.2	99
18	6.79	10	2150	150	9.6	н.о.
24	6.8	8	1490	116	<5.0	н.о.
31	7	-60	1367	111	<5.0	н.о.
38	7.13	-100	1174	75	<0.5	22
45	7.2	-120	1123	56	<0.5	34
90	7,4	-221	1110	17,1	<0.5	22
360	6,8	-50	4640	68	15	131
720	6,5	-30	4340	89	23	156
% макс	-	-	82	92	100	100

*Погрешность измерения не превышала 10%

Таблица 58. Состав микробного сообщества на 90 и 360 сутки после нагнетания сахара в подземные воды вблизи сублиматного завода

Семейство	Род	90	360
<i>Alcaligenaceae</i>	<i>Castellaniella, Pusillimonas</i>	2,6	1,4
<i>Bacteriovoraceae</i>	<i>Bacteriovorax</i>	3,2	0,9
<i>Burkholderiaceae</i>	<i>Limnobacter</i>	2,2	0,6
<i>Carnobacteriaceae</i>	<i>Trichococcus</i>	4,6	0,7
<i>Caulobacteraceae</i>	<i>Brevundimonas</i>	4,5	0,6
<i>Comamonadaceae</i>	<i>Acidovorax, Limnohabitans, Rhodoferax, Simplicispira</i>	16,8	8,5
<i>Devosiaceae</i>	<i>Devosia</i>	1,1	0,7
<i>Gaiellales</i>		1,4	9,4
<i>Gallionellaceae</i>	<i>Gallionella</i>	0,5	16,3
<i>Hydrogenophilaceae</i>	<i>Thiobacillus</i>	4,1	3,8
<i>Hyphomicrobiaceae</i>	<i>Hyphomicrobium</i>	0,4	1,1
<i>Micrococcaceae</i>	<i>Micrococcus</i>	0,8	0,5
<i>Microtrichales</i>		0,4	0,9
<i>Moraxellaceae</i>	<i>Acinetobacter</i>	1,6	0,6
<i>Nitrosomonadaceae</i>	<i>Nitrospira</i>	2,1	1,3
<i>Nocardiaceae</i>		3,1	0,5
<i>Patescibacteria</i>		2,3	0,2
<i>Pirellulaceae</i>		1,1	0,9
<i>Rhizobiaceae</i>	<i>Rhizobium, Aminobacter</i>	2,7	2,5
<i>Rhodobacteraceae</i>	<i>Rubellimicrobium</i>	1,1	4,9
<i>Rhodocyclaceae</i>	<i>Denitratisoma</i>	1,5	1,5
<i>Solirubrobacteraceae</i>	<i>Solirubrobacter</i>	0,3	1,4
<i>Solirubrobacterales</i>		-	2,6
<i>Sphingomonadaceae</i>	<i>Novosphingobium, Sphingopyxis</i>	4,5	2,1
<i>Trueperaceae</i>	<i>Truepera</i>	0,2	1
<i>Xanthobacteraceae</i>		3,4	5,3
<i>Xanthomonadaceae</i>	<i>Arenimonas, Thermomonas</i>	11,4	6

Анализ микробного сообщества (табл. 58) на 90-е и 130-е сутки показал доминирование органотрофных микроорганизмов родов *Trichococcus*, *Brevundimonas*, *Thiobacillus* представителей семейств *Comamonadaceae*, *Sphingomonadaceae*, *Xanthomonadaceae* в момент

активного удаления аммония и нитрата. Важно отметить в составе сообществе анаммокс бактерий семейства *Pirellulaceae* и нитрифицирующих, а также осуществляющих коммамокс процесс представителей семейства *Nitrosospira*. Через год после нагнетания субстрата в пробе доминировали представители *Actinomarinales*, которые по некоторым данным способны осуществлять процесс анаммокс, денитрифицирующие бактерии семейств *Comamonadaceae*, *Xanthomonadaceae*, а также представители родов *Gallionella* и *Rhizobium* относящихся к микроорганизмам циклов железа и азота.

В пробе были также обнаружены последовательности генов анаммокс бактерий семейства *Pirellulaceae*. Для доказательства участия анаммокс бактерий провели гибридизацию проб жидкости, осажденной на фильтре с размерами пор 220 нм и осадка черного цвета. В пробах были обнаружены гибридизованные с зондом кокки до 1 мкм, собранные в кластеры по 20-30 клеток (Рис. 49).

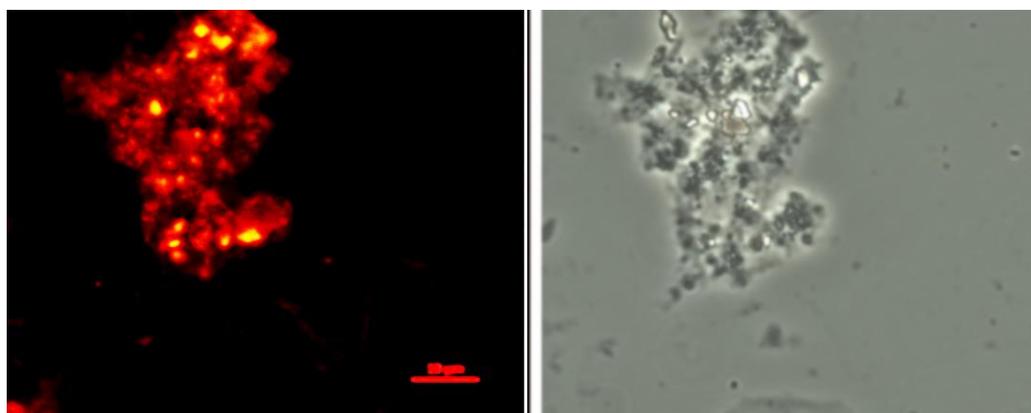


Рисунок 49. Клетки анаммокс-бактерий в пробе СЗ-15 после добавления органического вещества. Слева — гибридизация с зондом, справа — фазовый контраст того же участка препарата.

Таким образом, впервые показано, что анаммокс бактерии в подземных водоносных горизонтах могут участвовать в процессе удаления аммония. Однако, условия необходимые для их активации (анаэробноз и наличие нитрит-ионов) могут образоваться после активации органотрофной денитрифицирующей микрофлоры путем нагнетания органических смесей. При этом, избыток органического вещества может негативно сказаться на развитие анаммокс-бактерий.

6.3. Сравнительный анализ результатов создания *in situ* барьера

Результаты очистки шести водоносных горизонтов приведены в таблицах 59-66. В таблице 59 приведены данные изменения значений редокс-потенциала. До закачки во всех пробах значения E_h находились в окислительной области. Через 10 дней после нагнетания органики во всех пробах значения редокс-потенциала за счет потребления кислорода перешли в отрицательную область. На 90 сутки в пробах ЧМ-Н5 и ЧМ-Н18 наблюдалось переход значений

E_h в окислительную область, а в скважинах ЧМ-Н7 и ЧМ-Н9 наблюдалось дальнейшее снижение. На 130 сутки эксперимента значения E_h в пробах ЧМ-Н7, ЧМ-Н9 продолжали оставаться ниже 0, а в скважинах ЧМ-Н5 и ЧМ-Н18 в области положительных значений. Вероятно, повышение значений E_h связано с попаданием новых порций окисленных растворов из соседних зон пласта. Стоит отметить, что наиболее интенсивное снижение редокс-потенциала происходило в участках пласта, куда было добавлено большее количество легкорастворимого и быстро потребляемого сахара.

Таблица 59. Значение редокс-потенциала в пробах, отобранных в разные временные промежутки, мВ

Скважина	Время, сут							
	0	10	30	90	130	360	720	1095
Б237	87	56	-10	-45		-5	65	78
Б245	102	71	-24	-90		15	48	105
ЧМН-7	76	-102	-150	-156	-157,6	-17	-4,3	
ЧМН-5	34,7	-24	-87	5	69	-18,9		
ЧМН-9	213	-27	-150	-176	-76	-342		
ЧМН-18	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

Таблица 60. Значение рН в пробах, отобранных в разные временные промежутки

Скважина	Время, сут							
	0	14	30	90	130	360	720	1095
Б2-37	6,3	6,8	7,16	7,7	8,2	7,6	6,06	6,2
Б2-45	6,46	7,2	7,9	8,3	8,4	7,8	6,63	6,5
ЧМ-Н7	6,89	6,86	7,4	7,82	7,05	6,83	6,9	
ЧМ-Н5	6,37	6,56	6,9	6,62	6,61	6,7	6,5	
ЧМ-Н9	8,42	6,27	6,9	7,19	6,41	7,8	7,1	
ЧМ-Н18	6,72	7,13	8,1	6,71	6,97	7,5	7,2	
ЭХ-1/1	6,41	7,8	8,1	7,4	7,1	7,8	6,5	
СЗ-15	6,52	7,37	8,06	6,13	7	7,02	7,4	7,1

Таблица 61. Концентрации нитрата в пробах, отобранных в разные временные промежутки, мг/л

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	2993,8	2167,3	304	94,2	4428,2	4127,1		97,8
ЧМ-Н9	10682,7	8284,1	633	4,3	0,5	0,9	1,8		99,9
ЧМ-Н18	6070,1	5945,9	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 62. Концентрации аммония в пробах, отобранных в разные временные промежутки, мг/л

Скважина	Время, сут								Σ, %
	0	10	30	90	130	360	720	1095	
Б2-37	4,9	19,1	22,1	15,1	5,4	3,1	3,8	1,1	-
Б2-45	<0,50	4,9	19,1	13,1	3,1	2,1	3,8	2,8	-
ЧМ-Н7	164,0	145,2	138,0	117,0	135,0	184,1	177,1		28,7
ЧМ-Н5	112,9	64,0	61,6	87,0	34,1	36,7	17,29		45,4
ЧМ-Н9	448,2	438,2	389,3	520,0	363,5	422,5	258,1		18,9
ЧМ-Н18	294,6	287,0	266,5	264,0	222,3	175,6	166,8		40,4
ЭХ-1/1	71,4	55,6	31,1	15,6	4,8	15,1	-		93,3
СЗ-15	213,1	175,6	116,3	75,7	57,1	24,7	14,3	78,9	93,3

*Погрешность измерения не превышала 10%

Значительного изменения значений рН в отобранных пробах не наблюдалось. (табл. 63). При этом известно, что процесс денитрификации, как правило, сопровождается повышением рН, однако концентрации нитрата в этой скважине не превышали 200 мг/л. В большинстве случаев к 90 суткам наблюдали снижение рН в связи с активацией аэробных и анаэробных органотрофных микроорганизмов, продуцирующих из легко окисляемой органики органические кислоты, так, для скважины СЗ-15 значения составили 6,13. В таблицах 61-62 приведены данные анализа концентрации нитратов и аммония в пробах, отобранных из

скважин в разные промежутки времени. К 30 суткам во всех пробах, кроме ЧМ-Н18 отмечено более 50% снижение содержания нитратов.

В пробе из скважины ЧМ-Н9 при исходном содержании нитрат-ионов около 11 г/л эффективность удаления составила более 99% и снизилась менее значений ПДК. Для скважин Б2-45, ЧМ-Н7, СЗ-15 суммарная эффективность удаления нитрата составила более 90%. При этом, эффективность удаления аммония выше 90% наблюдалась только для скважин ЭХ-1-1 и СЗ-15.

Таблица 63. Концентрации сульфата в пробах, отобранных в разные временные промежутки, мг/л

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%

Таблица 64. Концентрации ионов в пробах, отобранных в разные временные промежутки, мг/л

Скважина	Время, сут											
	0	30	360	0	30	360	0	30	360	0	30	360
	Na ⁺	Na ⁺	Na ⁺	К	К	К	Ca ²⁺	Ca ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	Cl ⁻	Cl ⁻
Б2-37	245,6	225,6	260,4	10,4	12,7	24,2	772,0	650,1	305,0	6,6	6,1	4,5
Б2-45	107,6	124,1	133,0	5,1	10,6	19,5	130,0	103,7	86,5	7,1	7,5	7,1
ЧМ-Н7	528,0	509,0	495,0	336,0	401,0	404,0	674,0	756,7	674,0	838,0	984,0	880,0
ЧМ-Н5	1388,0	895,5	1150,0	125,0	140,7	138,0	1922,0	1115,0	1404,0	2138,0	2314,0	2347,0
ЧМ-Н9	2663,0	2769,0	2556,0	176,0	164,0	190,0	2300,0	2052,0	2300,0	2353,0	2680,0	2353,0
ЧМ-Н18	714,0	873,0	694,0	68,4	94,5	94,5	2982,0	2153,0	2182,0	1917,0	2493,0	2293,0
ЭХ-1/1	80,0	83,0	117,0	41,0	47,1	45,0	1990,0	1144,0	995,0	162,6	186,0	200,0

*Погрешность измерения не превышала 10%

В некоторых случаях в течение первых 30-90 суток наблюдалось снижение концентрации аммония, однако в последующий период наблюдался рост концентраций, вероятно за счет аммонификации или отмирания биомассы, активированной на первом этапе. Ярким примером такого случая является проба из скважины ЧМ-Н9.

Таблица 65. Доминирующие семейства и рода на 30 и 90 сутки в пробах из скважин во время полевых экспериментов

Скважина	Эффективность удаления, %			Семейство, род	Время, сут	
	NO ₃	NH ₄	SO ₄		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 Massilia, Undibacterium)</i>	3,5	13,0
				<i>Pseudomonadaceae (Pseudomonas)</i>	27,8	12,1
ЧМ-Н5	97,8	45,4	49,7	<i>Bacteriovoracaceae (Bacteriovorax)</i>	20,8	2,7
				<i>Comamonadaceae</i>	5,7	8,2
				<i>Oxalobacteraceae (Massilia, Undibacterium)</i>	24,1	26,8
				<i>Pseudomonadaceae (Pseudomonas)</i>	5,2	5,3
				<i>Comamonadaceae (Acidovorax)</i>	5,7	8,2
				<i>Shewanellaceae (Shewanella)</i>	2,7	7,6
				<i>Xanthomonadaceae (Thermomonas)</i>	5,7	0,5
ЧМ-Н9	100,0	18,9	98,3	<i>Bacillaceae (Bacillus)</i>	4,9	0,5
				<i>Comamonadaceae (Acidovorax, 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 (Simplicispira, 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
СЗ-15	95,2	93,3	84,8	<i>Halomonadaceae (Chromohalobacter)</i>	35,4	
				<i>Sphingomonadaceae (Sphingomonas)</i>	30,4	
				<i>Xanthomonadaceae (Stenotrophomonas, Thermomonas)</i>	13,3	

В пробах, отобранных из скважин ЧМ-Н5 и ЧМ-Н18, наблюдалось медленное снижение концентрации аммония, что может быть связано с его ассимиляцией или анаэробным окислением в процессе анаммокс, представители планктомицетов способные осуществлять этот процесс ранее были обнаружены в подземных водах ОАО «ЧМЗ».

В таблице 63 приведены результаты определения концентраций сульфат-ионов в пробах в течении полевого эксперимента. Максимальная эффективность потребления сульфатов отмечена для пробы Н9, составившая, 98%. При этом, большая часть сульфатов была восстановлена до сульфидов, о чем свидетельствует темный цвет отбираемой воды и резкий запах сероводорода (рис. 14 следующего раздела). Более 96% удаления сульфата отмечено в пробах из скважины ЭХ-1-1. В таблице 64 приведены общие концентрации ионов Na, Ca, K и Cl напрямую не участвующих в биологических процессах. В течении года при однократном нагнетании субстратов основную роль в удалении загрязнителей играют биологические процессы, поскольку гидродинамические условия (естественное разбавление) приводили к незначительным изменением (в пределах 20 %) концентраций Na, Ca, K и Cl. Некоторое увеличение содержания K в первый месяц в растворах может говорить о растворении калиево-полевых шпатов, снижение концентрации Ca может быть обусловлено его отложением в кальцитовых и карбонатно-железистых минералах, при появлении гидрокарбонатов, образующихся при окислении органического вещества. В ряде проб в первый месяц отмечено увеличение содержания гидрокарбонатов до 1200 мг/л. Важно отметить, что однократное добавление органических субстратов, в зависимости от особенностей гидрогеологии водоносного горизонта, позволяет провести очистку в период до года. Через год концентрации загрязнителей поднялись до исходных значений. Однако в случае проб Б2-45, ЧМ-Н9 и СЗ-15 сформировались устойчивые анаэробные биогеохимические зоны, позволяющие более длительно, удалять нитрат-ионы, о чем свидетельствуют результаты определения концентраций нитратов через 2 и 3 года после начала эксперимента. Результаты оценки разнообразия микробных сообществ в пробах, отобранных после нагнетания субстратов приведены в табл. 65.

В пробе ЧМ-Н9 с максимальной эффективностью удаления нитрата при нагнетании смеси сахара, мелассы, сыворотки и ацетата натрия на 30 сутки отмечено доминирование органотрофных бактерий рода *Pseudomonas* (38,8% OTU), а также представителей семейства *Comamonadaceae* (рода *Acidovorax*, *Comamonas*), известных способностью к денитрификации и рода *Bacillus*, представители которого, способны к ассимиляционной и сульфатредукции.

На 90 сутки отмечено доминирование представителей рода *Pseudomonas* и семейства *Tannerellaceae*, восстанавливающих нитрат до нитрита и, по данным ряда исследователей, способных восстанавливать сульфаты. При этом снижение микробного разнообразия, согласно

индексу Шеннона (таблица 66) относительно исходных значений было незначительным, что говорит о том, что вероятно важную роль в очистке могли играть минорные компоненты. В пробе из скважины ЧМ-Н18, где эффективность удаления нитрата была минимальной обнаружено доминирование органотрофных бактерий рода *Bacillus* (50% OTU) при этом представителей рода *Pseudomonas* не превышало 12 % OTU.

Таблица 66. Изменение значений OTU и индексов шеннона в процессе *in situ* биоремедиации

Скважина	индекс	Время, сутки					
		0	30	130	360	720	1095
Б2-37	OTU				459		299
	Sh				3,781		3,527
Б2-45	OTU				426		297
	Sh				3,76		3,928
ЧМ-Н7	OTU	302	242	210	128		
	Sh	4,07	2,878	2,936	2,225		
ЧМ-Н5	OTU	214	187	142	259		
	Sh	1,95	2,634	2,686	3,617		
ЧМ-Н9	OTU	540	398	81	214		
	Sh	3,85	2,87	2,114	3,027		
ЧМ-Н18	OTU	353	177	118	292		
	Sh	3,459	1,94	2,633	3,423		
ЭХ-1/1	OTU	132	248	224	256		
	Sh	3,462	4,385	4,072	4,284		
СЗ-15	OTU	380			60	189	225
	Sh	3,785			2,678	3,33	3,666

Снижение разнообразия согласно индексу Шеннона, (1,94) вероятно послужило причиной низкой эффективности очистки. В пробе СЗ-15 с высокой эффективностью удаления аммония при нагнетании сахара отмечено доминирование представителей родов *Chromohalobacter*, *Sphingomonas*, *Stenotrophomonas*, последние известны способностью к частичной нитрификации. В пробе ЭХ-1-1 через месяц после активации среди доминантов обнаружены как автохтонные микроорганизмы (*Pseudomonas*, *Sphingomonas*, *Stenotrophomonas*), так и привнесённые органотрофные бактерии рода *Lachnospira*. При этом на 60 сутки общее разнообразие по индексу Шеннона возросло.

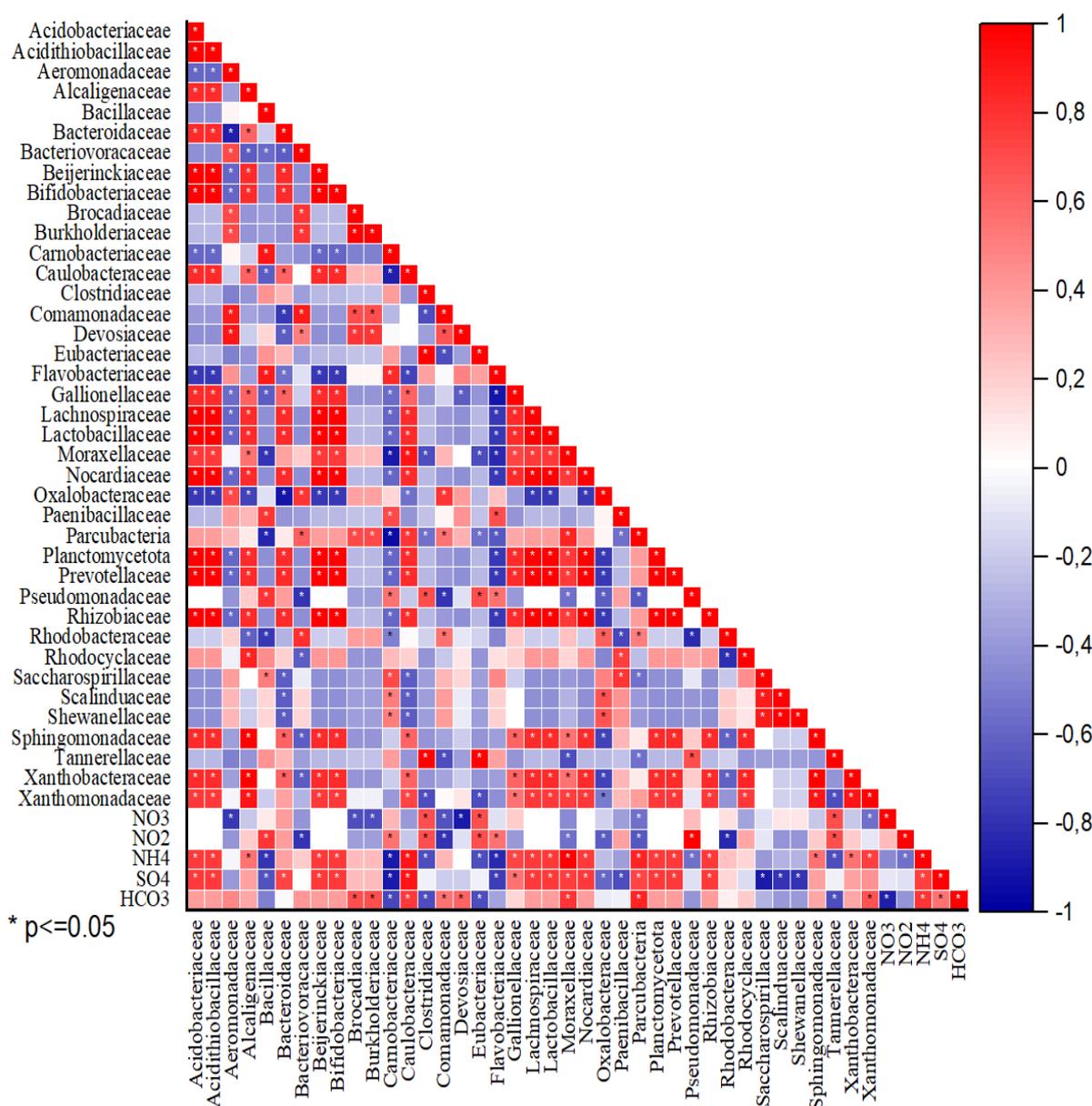


Рисунок 50. Корреляция разнообразия микробных сообществ шести проб с основными физико-химическими параметрами через 3 месяца после закачки органических веществ.

На рис.50 приведены корреляции разнообразия микробных сообществ шести проб с основными физико-химическими параметрами через 3 месяца после закачки органических веществ. Обнаружена прямая достоверная корреляция ($P\text{-value} < 0,05$) между эффективностью потребления нитратов и присутствием представителей семейств *Alcaligenaceae*, *Caulobacteraceae*, *Burkholderiaceae*, *Moraxellaceae*, *Nocardioaceae*, *Prevotellaceae*, *Rhizobiaceae*, *Pseudomonadaceae*. Большинство представителей этих семейств являются денитрификаторами. С потреблением сульфата прямые достоверные корреляции установлены для представителей семейств *Acidithiobacillaceae*, *Bacteroidaceae*, *Caulobacteraceae*, *Nocardioaceae*, *Oxalobacteraceae*, а также рядом неспецифических бактерий, привнесенных при закачке принадлежащих семействам *Bifidobacteriaceae*, *Lachnospiraceae*, *Lactobacillaceae*.

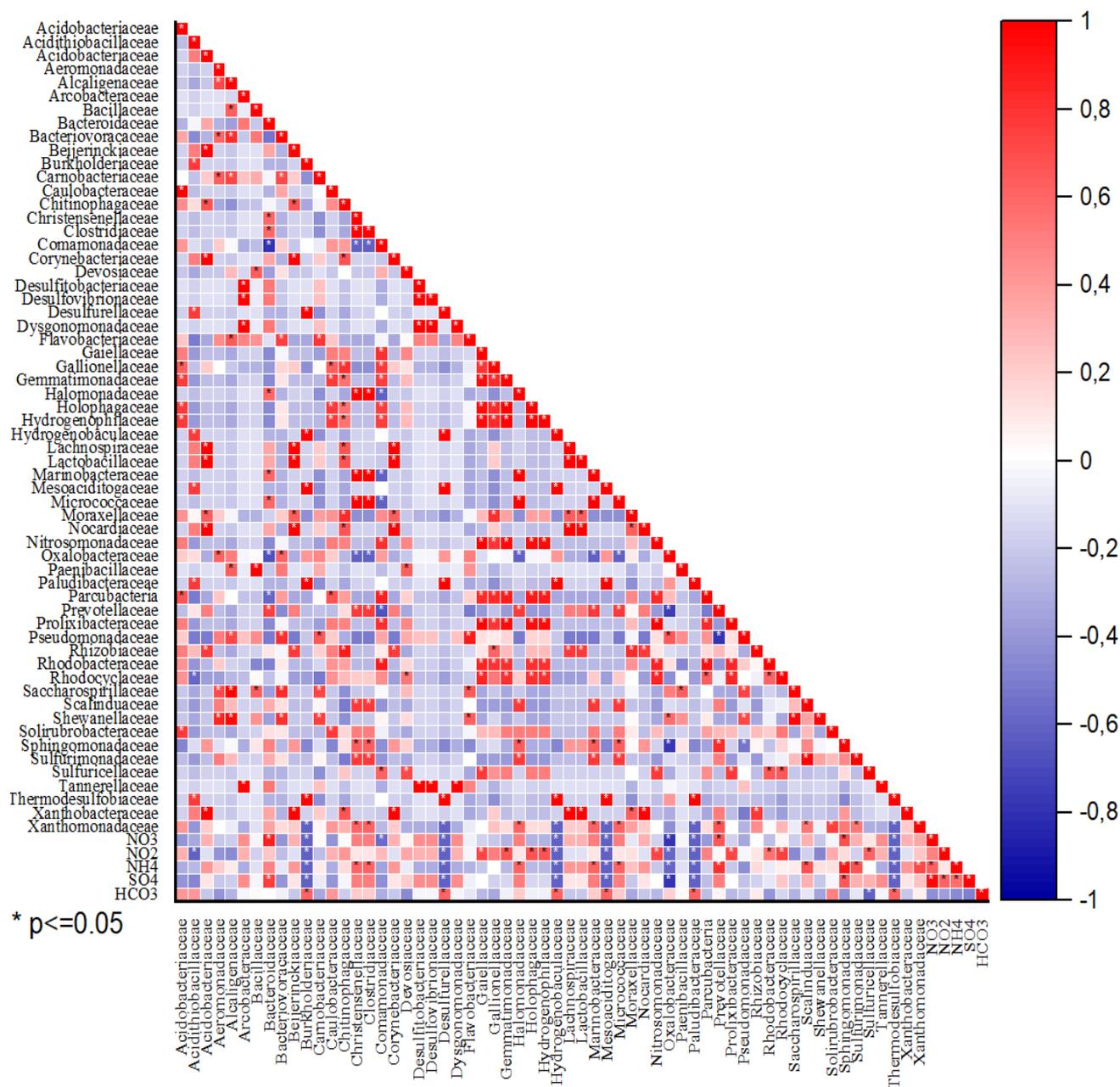


Рисунок 51. Корреляция разнообразия микробных сообществ шести проб с основными физико-химическими параметрами через 12 месяцев после закачки органических веществ (звездочками отмечены значения, для которых $P\text{-value} \leq 0,05$).

С удалением аммония обнаружена прямая достоверная взаимосвязь большинства органотрофных микроорганизмов, приведенных выше семейств, а также представителей *Planctomycetota*, к которым относятся анаммокс бактерии.

Через год после закачки органических веществ устойчивая прямая корреляция с содержанием нитрата наблюдается для представителей семейств *Bacteroidaceae*, *Pseudomonadaceae*, *Nocardiaceae* (рис. 51). Можно предположить, что представители этих групп активны после потребления органических веществ при их однократной закачке. Важно отметить, что в пробах обнаружены представители семейства *Shewanellaceae*, как и

представители *Pseudomonadaceae* известны способностью восстанавливать широкий спектр металлов, включая технеций, уран и другие. В пробах присутствовали последовательности *Planctomicetes*, осуществляющих анаммокс процесс. Таким образом, даже после потребления основных количеств закачанных органических веществ в зоне водоносного горизонта после микробной стимуляции, куда поступают новые порции загрязнителей остаются микроорганизмы, способные удалять нитрат-ионы, восстанавливать железо, сульфаты и перемененно валентные металлы, а также окислять аммоний. Окисление аммония в процессе анаммокс является литотрофным, не требующим дополнительного источника органического углерода.

6.4. Выводы по главе 6

Таким образом, на основании данных мониторинга до 130 суток эксперимента, можно сделать вывод о роли комплекса различных факторов в эффективности процесса биоочистки, главным из которых является гидрологический режим. Высокой эффективности очистки удалось достичь в областях горизонта с невысоким водообменом, при этом за 3 месяца удаление нитрата может быть при исходных концентрациях до 10 г/л. Сформировавшиеся на первых неделях восстановительные условия стимулируют анаэробные процессы удаления аммония, однако по причине невысокой его скорости для высокой эффективности очистки от аммония необходимо дополнительное время. Восстановление сульфатов еще более медленный процесс, который инициируется удалением конкурентного окислителя - нитрат-иона. На основании результатов длительного мониторинга проведен анализ времени жизни барьеров и общая эффективность процесса удаления нитрата, достигавшая для ряда проб 99% (рис.52).

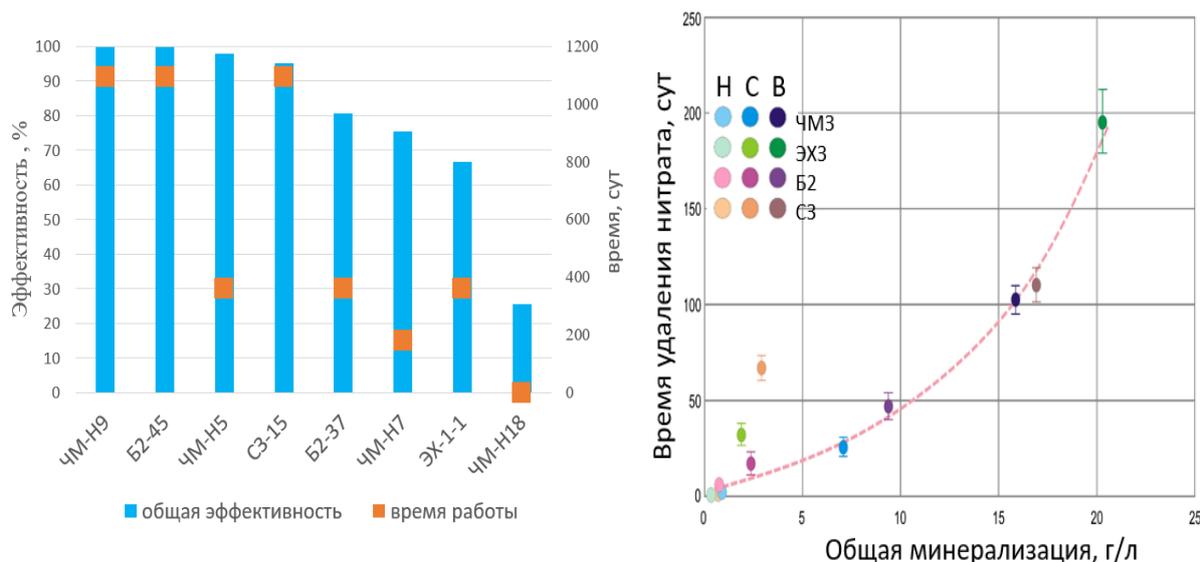


Рисунок 52. Общая эффективность (%) и время работы зоны денитрификации (сут.) (справа) Зависимость времени удаления нитрата (сут) от общей минерализации (г/л). Н-зоны с низким, С-средним, В-высоким уровнем загрязнения (слева).

При этом, продолжительность работы барьера после однократной закачки во всех случаях было различным, в среднем от года до трех лет. Установлена зависимость времени активной работы барьера от общего солесодержания (рис.52). Важно отметить, что для всех предприятий обнаружен единый тренд, на основе которого можно выбирать оптимальные условия для очистки, учитывая уровень загрязнения участка водоносного горизонта. В целом, выбранные источники углерода в пластовых условиях показали эффективность не только как стимуляторы микробных процессов, но и как буферные системы, стабилизирующие оптимальные значения рН для микробного процесса (в диапазоне значений 6,5 – 8). Можно отметить, что при активации микробных сообществ разных горизонтов происходит активация похожих микроорганизмов (родов *Pseudomonas*, *Sphingomonas* и семейства *Comamonadaceae*) при этом важным условием для высокой эффективности очистки играет высокое микробное разнообразие, что позволяет синергетически эффективно потреблять нитраты и нитриты даже при высокой исходной концентрации нитратов. Вероятно, важную роль играют минорные компоненты и обитатели биопленок, (например, анаммокс бактерии) выделение и анализ которых затруднен.

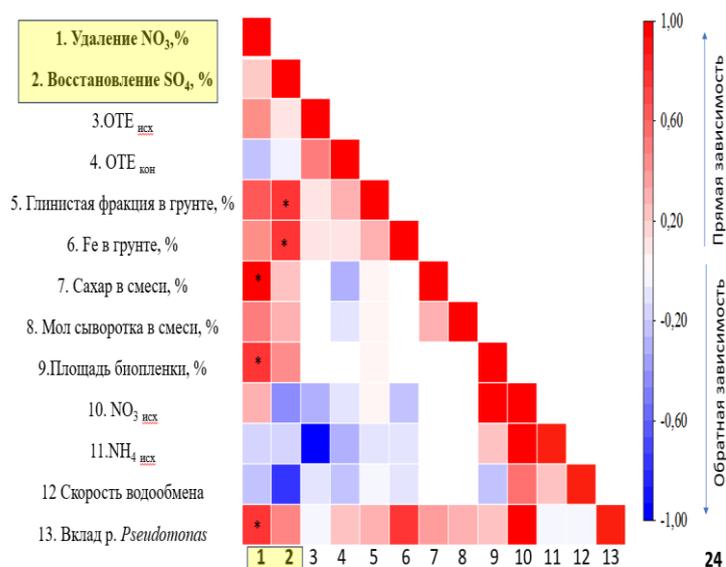


Рисунок 53. Матрица корреляций параметров удаления нитрата и восстановления сульфата

При построении матрицы корреляций параметров удаления нитрата и восстановления сульфата с некоторыми параметрами пород, составом растворов и концентрациями нитрата и аммония построенная в программе Past (рис.53) установлена прямая высокая корреляция удаления нитрата с содержанием сахаров, содержанием железа, площадью биообрастания пород содержанием в них глины и железа также наличием высокого содержания бактерий рода *Pseudomonas* и обратная с содержанием аммония, и скоростью водообмена.

Скорость удаления сульфата имело прямую зависимость с содержанием железа в грунте и содержанием глинистой фракции. Таким образом, в ходе полевых работ определена важная роль биообрастания пород микробными биопленками. Формирование микробных биопленок на грунтах позволяет снизить токсический стресс для микроорганизмов, в том числе при образовании нитрита, в качестве промежуточного продукта окисления нитрата. Важно отметить, что удаление соединений азота в биопленке может происходить за счет анаммокс бактерий, практически не растущих в планктонной форме.

ГЛАВА 7. ПОВЕДЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ ПРИ БИОРЕМЕДИАЦИИ

Протекание микробных процессов помимо удаления окислителей (нитрат, сульфат) и восстановления аммония, приводит к изменению важных геохимических параметров, которые могут значительно изменять формы существования актинидов и продуктов деления. В предыдущем разделе приведены данные по снижению значений Eh , pH в серии лабораторных и полевых экспериментов. Микробная денитрификация приводит к подщелачиванию среды, а процесс нитрификации приводит к закислению раствора, что также может оказывать значительный эффект в распределениях форм актинидов, технеция и некоторых переменновалентных металлов. Поскольку биологическое удаление нитрата в загрязненных радионуклидами водоносных горизонтах может разнонаправленно повлиять на миграционную активность, данная глава посвящена оценке поведения радионуклидов в условиях стимулирования биологических процессов на основании данных, полученных в лабораторных и полевых экспериментах.

7.1. Распределение радионуклидов между твёрдой и жидкой фазами в лабораторных экспериментах

Основное внимание было уделено пробам подземных вод с радионуклидным загрязнением, отобранных в районе бассейна Б2 АО «СХК». Поскольку содержание радионуклидов в пробах было на уровне предела обнаружения, лабораторные эксперименты проводили с добавлением металлов. Концентрации добавленных радионуклидов приведены в методической главе. На основании лабораторных экспериментов было установлено, что стимулирование микробных процессов после добавления молочной сыворотки к изолированным пробам Б2-32 и Б2-45 (рис. 54) привело к перераспределению содержания радионуклидов между твердой и жидкой фазами. Добавление молочной сыворотки без участия микробных процессов за 2 часа привело к значительному осаждению актинидов из дистиллированной воды (более 80%), при этом эффективность осаждения Sr не превышала 10%, осаждения Tc и Cs не наблюдалось. После протекания микробных процессов в результате добавления молочной сыворотки более 90% U, Np и Pu перешло в осадок. Обнаружено осаждение 20-30% Sr и 76-84% Tc, в зависимости от пробы. Для Cs значительного удаления из раствора не наблюдалось. Таким образом, можно отметить вклад биологических процессов в удалении из раствора Tc.

При стимулировании микробиома пробы Б2-32 различными донорами электронов с добавлением уранил-нитрата (рис. 9А) за 30 суток наибольший эффект удаления урана (более 95%) наблюдался при внесении фосфорсодержащих добавок. Добавление мелассы привело к 85% удаленного урана.

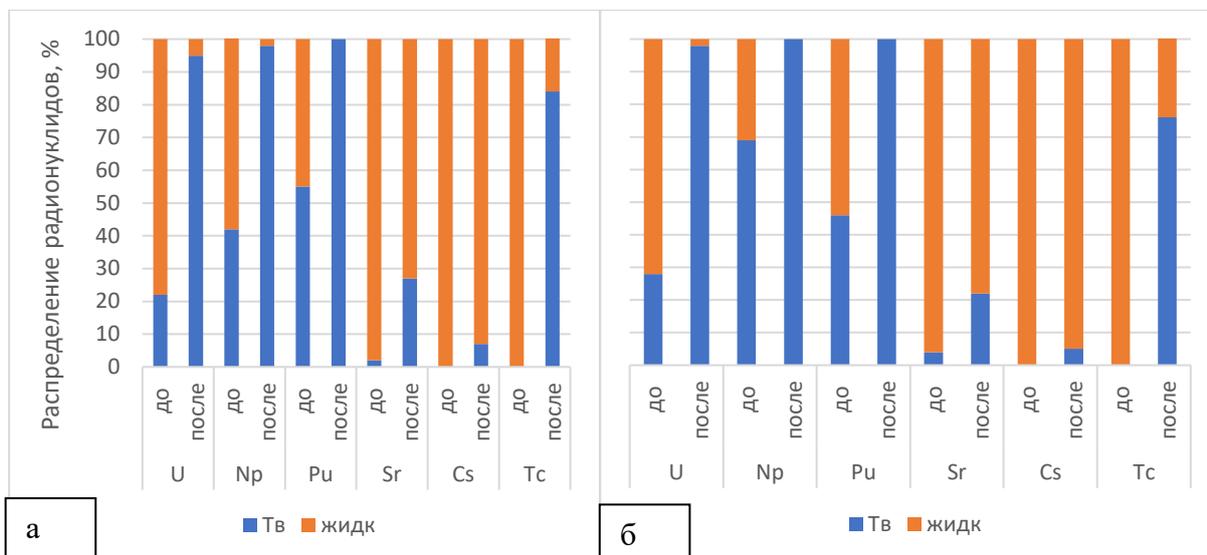
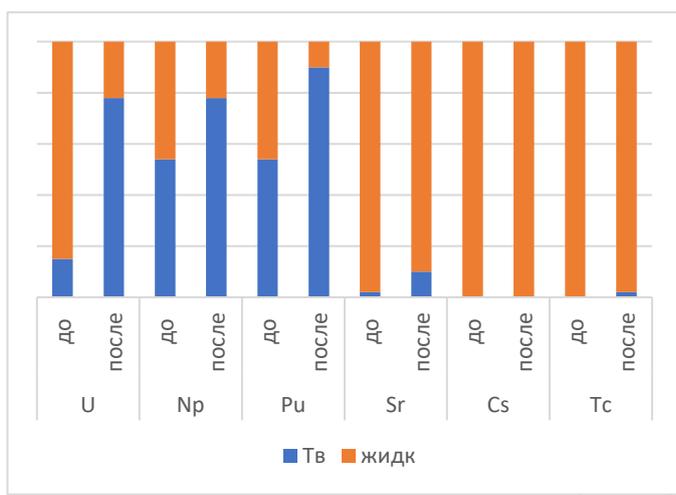


Рисунок 54. Распределение радионуклидов в жидкой и твердой фазе в лабораторном моделировании при стимулировании изолированных проб молочной сывороткой в пробах Б2-32 (а) Б2-37 (б) и в дистиллированной воде (в) через 10 минут после добавления сыворотки.



При оценке поведения урана в пробах

подземных вод (рис. 55) из разных предприятий после стимулирования их микробиомов молочной сывороткой эффективность удаления урана составляла более 90% вне зависимости от исходной концентрации нитрат-ионов и значений редокс-потенциала.

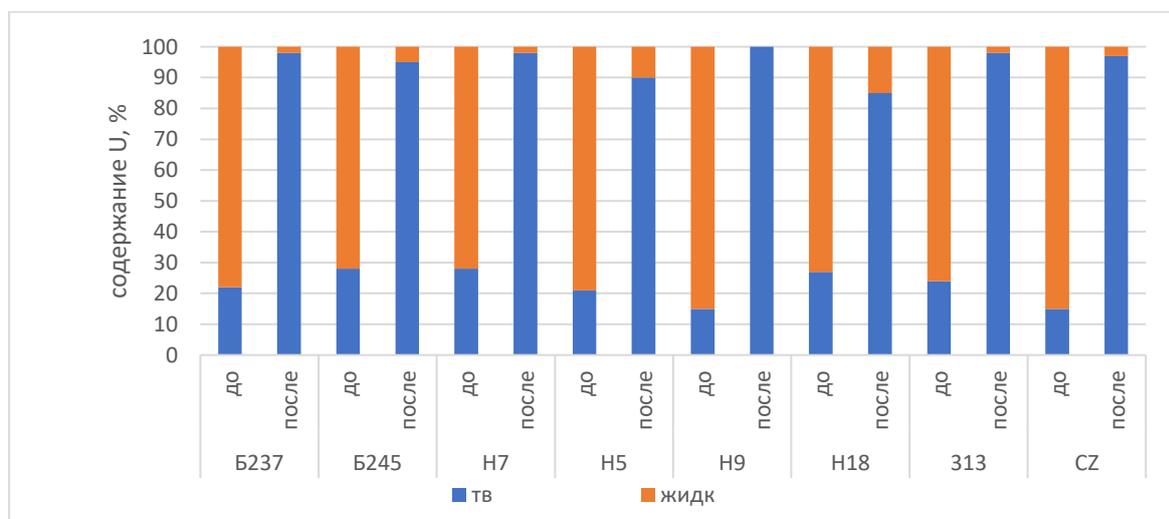


Рисунок 55. Распределение форм урана между твердой и жидкой фазой при активации микробного сообщества проб пластовой воды молочной сывороткой. Среднеквадратическое отклонение между пропорциями не превышало 7%.

Важно отметить, что при активации микробных процессов, несмотря на активное образование углекислого газа при окислении органических веществ, а также образование разнообразных метаболитов, стабилизация урана в растворе не наблюдалась.

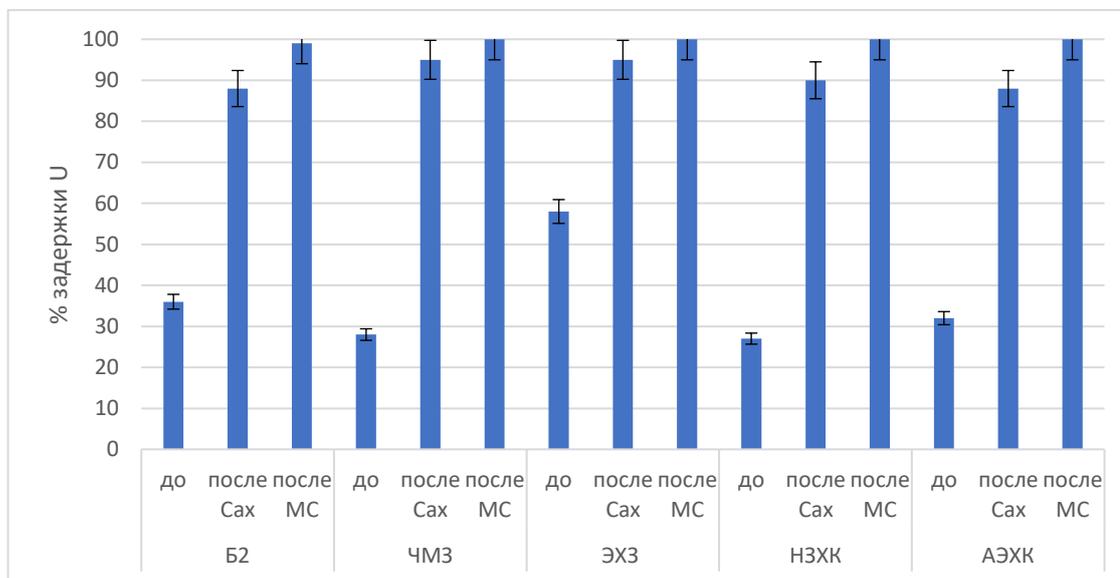


Рисунок 56. % задержки урана в пробах подземных вод после фильтрации через пробы грунта Б2, ЧМЗ, ЭХЗ, НЗХК и АЭХК с исходной концентрацией уранил-нитрата 5 мг/л после добавления молочной сыворотки и сахарозы.

В экспериментах, проведенных в проточном режиме с использованием образцов пород, отобранных на различных предприятиях, обнаружена высокая эффективность задержки урана породой. В данном эксперименте сначала было проведено культивирование микроорганизмов пластовой воды с использованием молочной сыворотки в течение двух недель, а затем растворы были профильтрованы через ячейки, заполненные породой, отобранной из водоносного горизонта соответствующего объекта (рис.56). Режим прокачки соответствовал средней скорости движения пластовых вод 25 м/год. Важно отметить, что высокая эффективность задержки урана грунтом наблюдалась как после стимулирования микробиомов сахарозой (89-95%), так и молочной сывороткой (98-100%). Варьирование значений эффективности задержки урана в экспериментах без микробной симуляции можно объяснить различным содержанием глинистой фракции в составе грунтов.

7.2. Оценка окислительно-восстановительных форм актинидов и технеция в биологическом эксперименте

Оценку степеней окисления актинидов под воздействием микробного сообщества пластовых вод проводили в модельной природной воде (МПВ), содержащей (мг/л): NaHCO_3 -25,2; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 36,6; $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 233,8; MgCO_3 -3,2, чтобы избежать воздействия железа и других элементов на процесс. Результаты определения форм актинидов в МПВ после 104-

дневной выдержки в подземной воде при добавлении сахара представлены в таблице 67 и рисунке 57.

Таблица 67. Формы нахождения актинидов в растворе МПВ в % от содержания актинида. 1 – МПВ с концентрацией 10^{-7} М; 2 – МПВ с концентрацией 10^{-6} М; 3 – МПВ с повышенной концентрацией актинида 10^{-6} М и добавкой 10 мг/л K_2HPO_4

МПВ	Степени окисления								
	U(IV)	U(VI)	Np(IV)	Np(V)	Np(VI)	Pu(III)	Pu(IV)	Pu(V)	Pu(VI)
1	98	2	75	25	0	0	100	0	0
2	72	28	73	27	0	0	100	0	0
3	44	56	64	36	0	0	100	0	0

Уран в микроколичествах восстанавливается достаточно полно за счет дополнительного фактора – гидролитической полимеризации U(IV). Однако уран в макроколичествах (раствор 2) восстанавливается гораздо медленнее. Введение в систему фосфата стабилизирует U(VI) за счет образования мало растворимой фазы. Степень восстановления нептуния оказалась достаточно высокой, однако при этом Pu(III) не был обнаружен. В растворах минеральных кислот при получении Np(IV) плутоний восстанавливается частично до формы Pu(III). Однако в данном случае глубокий гидролиз способствует стабилизации актинидов в форме Ac(IV).

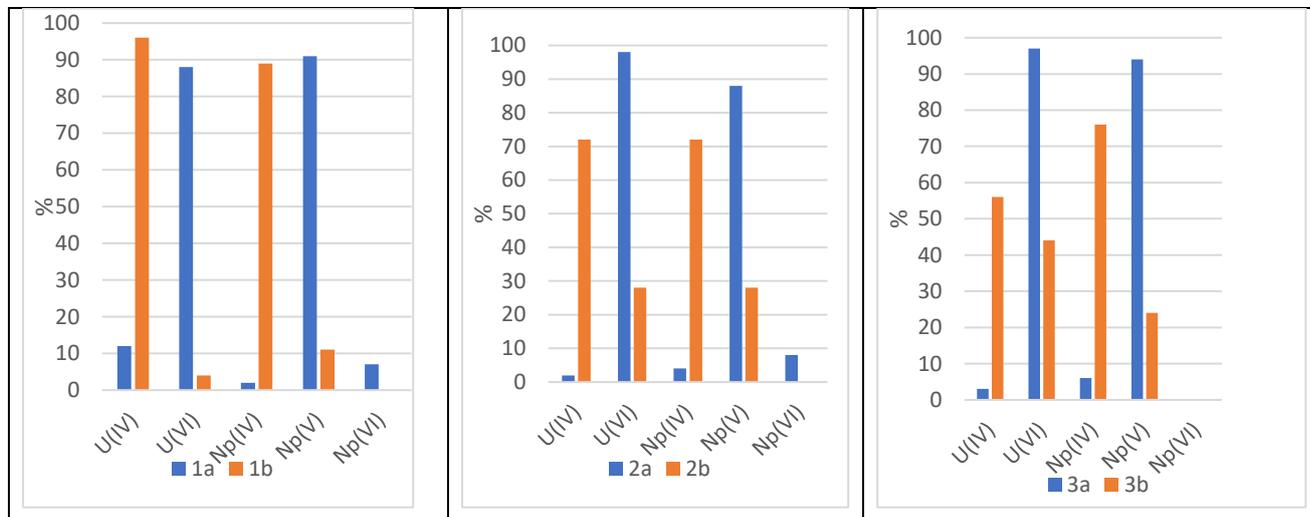


Рисунок 57. Процентное распределение форм актинидов в модельных растворах МПВ 1-2-3 в экспериментах с микробной стимуляцией (b) и без микробной стимуляции (a).

Таким образом, стимулирование микробиоты привело к формированию восстановленных форм урана и нептуния в модельных растворах. Форма плутония в изученных растворах была только восстановленная. Добавление фосфата стабилизирует уран в окисленной форме. В абиотических экспериментах заметного влияния нитрат и сульфат-ионов не наблюдалось. В экспериментах с микроорганизмами роль нитратов и сульфатов была нивелирована за счет их быстрого эффективного потребления на первых стадиях эксперимента.

При этом, в экспериментах с нитрат-ионами скорость восстановления урана и нептуния была выше, что, по всей вероятности, связано с более активными микробными процессами.

7.2.1. Лабораторное моделирование поведения Np

Одним из наиболее интересных и сложных элементов с точки зрения поведения являются нептуний. Приблизительно через 1 час после добавления раствора нептуния в раствор с микроорганизмами и без них нептуний (VI) на 50% был восстановлен до Np(V). Через 7 суток эта форма нептуния полностью отсутствовала как в растворе с микробиотой, так и в бланковом растворе. Скорость восстановления нептуния (VI) не зависела от общей концентрации нептуния и наличия микробиоты в среде.

Процесс дальнейшего восстановления нептуния (V) сильно зависел от наличия микробиоты и исходной концентрации нептуния. В контрольном эксперименте восстановление проходило только на 13%, что может объясняться диспропорционированием нептуния (процесс наиболее активно протекает в кислых средах) с осаждением кристаллической формы NpO₂. При активации в растворе микроорганизмов эффективность восстановления нептуния была значительно выше, чем в контрольных пробах. Так, через 104 суток от начала эксперимента остаток нептуния (V) составлял от 11 до 36% в зависимости от его концентрации (Рис. 58). Чем выше была концентрация нептуния, тем большая его часть не восстанавливалась до Np(IV).

При концентрациях нептуния 10^{-8} – 10^{-7} М константы скорости процесса его восстановления не зависели от количества нептуния (Рис. 59 и 60). Однако, при концентрации нептуния 10^{-6} М константа скорости восстановления была в 2 раза ниже, чем для микроколичеств. Причем кинетика процесса при большой концентрации практически соответствует уравнению 1 порядка. А при микроконцентрациях начальный участок кинетической кривой вздернут и в полулогарифмических координатах экстраполяционная зависимость не пересекает их начало, а отсекает участок на вертикальной оси.

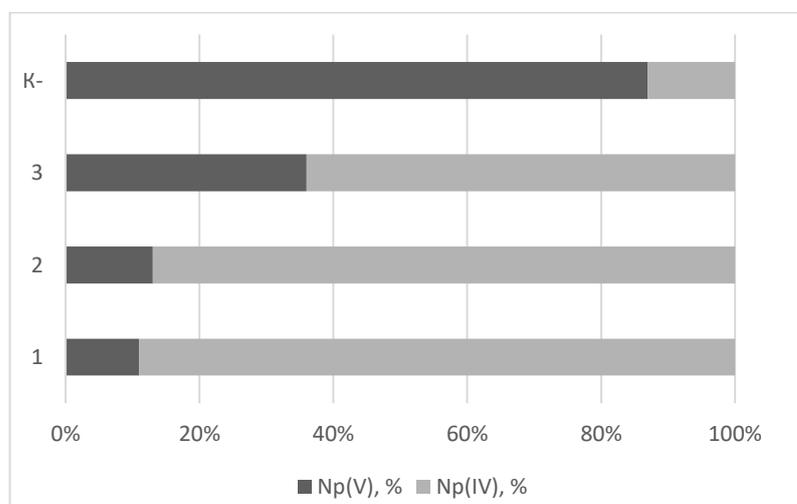


Рисунок 58. Формы нептуния в растворе после 100 суток выдержки с микробиотой в зависимости от его концентрации (1 – 10^{-8} М, 2 и К – 10^{-7} М, 3 – 10^{-6} М).

Это свидетельствует о повышенной скорости восстановления в первые сутки. Возможно, бактерии на первых этапах выделяют микроколичества редокс-активных реагентов, начальная концентрация которых соизмерима с микроколичествами нептуния, а затем происходит дальнейшее восстановление металла.

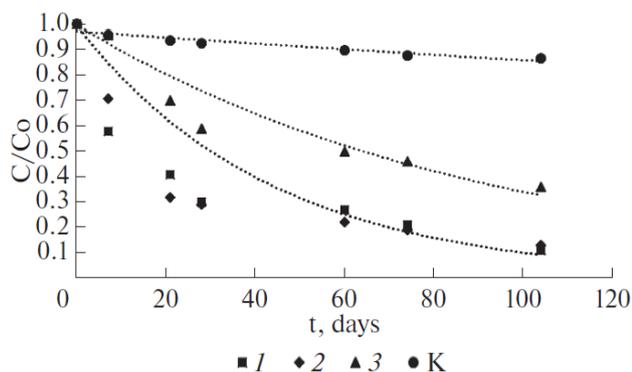


Рисунок 59. Кинетические кривые восстановления нептуния (VI) в МПВ.

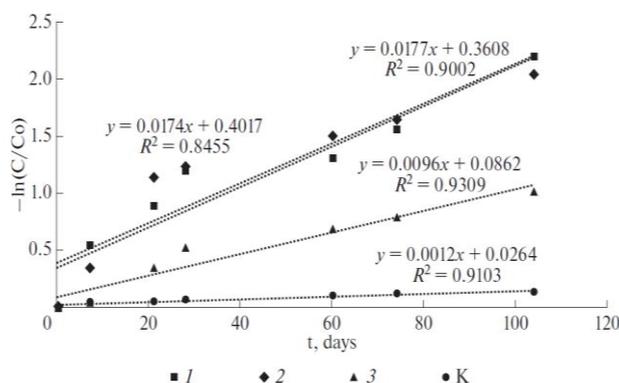


Рисунок 60. Кинетика восстановления нептуния (VI) в полулогарифмических координатах. (1) 10^{-8} М, (2 и К) 10^{-7} М, (3) 10^{-6} М.

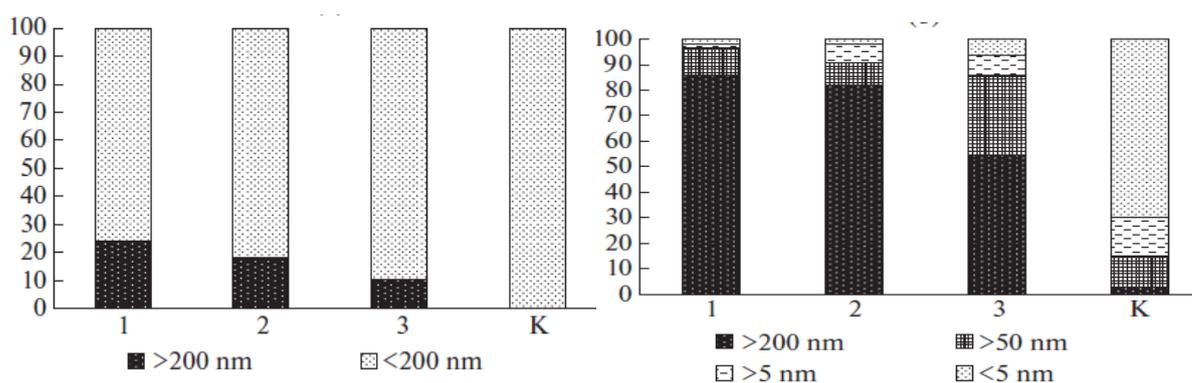


Рисунок 61. Распределение нептуния по размеру частиц при фильтрации раствора на фильтрах с диаметром пор 200, 50, 5 нм. C_{Np} (1) 10^{-8} М, (2 и К) 10^{-7} М, (3) 10^{-6} М.

Одним из механизмов, ответственных за восстановления нептуния в присутствии микроорганизмов, может является потребление окислителей и дальнейшее восстановление нептуния при низких значениях окислительно-восстановительного потенциала системы. При

этом, нептуний в восстановленной форме переходит преимущественно в крупные псевдоколлоидные частицы, о чем свидетельствуют данные постадийной фильтрации растворов (рис. 61).

7.2.2. Моделирование поведения Тс при биоремедиации

Оценка содержания пертехнетата в растворе МПВ с концентрацией $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ показало отсутствие каких-либо изменений за 40 суток. При стимулировании микробного сообщества пробы Б2-32 молочной сывороткой на 5 сутки наблюдали снижение концентрации пертехнетата, и к 30 суткам, в растворе осталось 20 % пертехнетата (рис. 62). На дне пробирки наблюдали характерный бурый осадок диоксида технеция. В присутствии нитрата и сульфата отмечалась более эффективное восстановление Тс(VII), за счет присутствия необходимых для развития микроорганизмов источников серы и азота. В эксперименте с чистой культурой *Shewanella xiamenensis* DCB2-1, ранее выделенной нами из подземных вод в районе бассейна Б2, наблюдали самую высокую интенсивность восстановления пертехнетата. Данная культура по результатам экспериментов способна восстанавливать нитраты, сульфаты и железо.

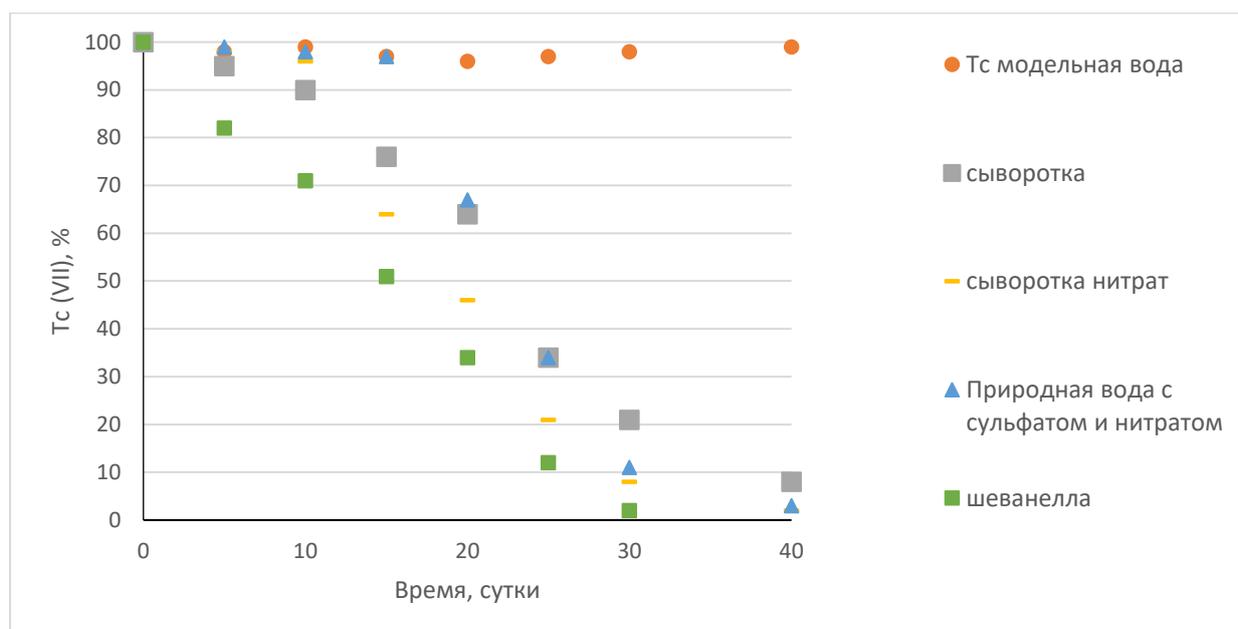


Рисунок 62. Содержание в растворе Тс (VII) $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ в МПВ, МПВ+сыворотка, МПВ+сыворотка+нитрат, МПВ+сульфат, МПВ+*Shewanella xiamenensis* DCB2-1.

Восстановление сульфатов до сероводорода может способствовать дополнительному эффекту удаления пертехнетата в виде сульфидов технеция, обладающих полимерной структурой и характеризующихся низкой растворимостью.

7.3 Термодинамическое моделирование поведения радионуклидов

Для оценки геохимических параметров раствора в условиях микробной активации было проведено термодинамическое моделирование с использованием программного пакета PREEQC на примере пробы Б2-37 (табл. 68, рис.63).

Таблица 68. Формы U, Np, Pu, Tc и Sr до и после микробной активации скважины Б2-37: А) жидкие фазы, моль/л, Б) для твёрдых индексы насыщения (SI)

А

Радио нуклид	Жидкие фазы	До	После
U	U(OH) ₄	3,6E-12	4,2E-05
	UO ₂ ⁺	5,9E-12	9,6E-16
	UO ₂ PO ₄ ⁻	1,8E-05	5,4E-20
	UO ₂ HPO ₄	1,1E-05	3,3E-20
	UO ₂ (CO ₃) ₂ ⁻²	8,7E-07	2,4E-21
	UO ₂ (OH) ₂	3,8E-07	1,1E-21
	UO ₂ CO ₃	3,3E-07	1,0E-21
	UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁻⁴	1,9E-07	2,5E-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⁺		

Б

Твердые фазы	До	После
UO _{2.25} (beta)	0,1	1,3
Уранинит UO ₂	0,03	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

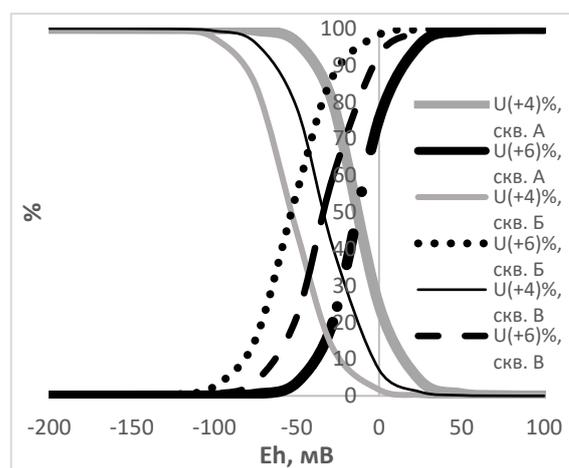


Рисунок 63. Формы урана для скважин НЗ-13 (А), НЗ-12 (Б) и НЗ-15 (В) в зависимости от значений Eh.

В расчете была использована концентрация Tc – 0.1 мг/л, U, Np, Pu, Sr – 0.05 мг/л. До микробной активации для U ожидаемые фазы представлены растворимыми ди- и трикарбонатными комплексами, Np в виде нептуноил-иона или относительно плохо растворимого гидроксокомплекса, Pu в виде сульфата и гидроксокомплекса. В результате микробных процессов основная фаза U, согласно расчетам, должна быть представлена уранинитом и подобными смешанными оксидными формами U(IV), для Tc в осадке будут доминировать восстановленные сульфидные формы и гидратированный диоксид $TcO_2 \cdot 2H_2O(am)$.

Pu и Np после протекания микробных процессов ожидаемо останутся в форме малорастворимых оксигидроксидов. Однако значения их индексов насыщения, определяющие стабильность этих 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.

На примере пробы из скважины ЧМ-Н7 по результатам полевых испытаний проведен расчет поведения U, Ra и Th до и после микробной активации (табл. 69).

Таблица 69. Расчет форм U, Th, Ra при микробной активации на примере полевого эксперимента для скважины ЧМ-Н7

Радио нуклид	Формы	До	После
U	$UO_2(CO_3)_2^{-2}$	3,5E-06	1,6E-08
	$UO_2(CO_3)_3^{-4}$	2,7E-06	2,1E-07
	$U(OH)_4$	1,3E-06	8,4E-06
	UO_2CO_3	3,9E-07	2,9E-08
	$UO_2(OH)_2$	1,1E-07	9,2E-09
	Th	$Th(OH)_4$	4,2E-06
Ra	Ra^{+2}	4,4E-07	5,7E-08
	С фосфатами		
	$Th_3(PO_4)_4$	12,89	
	$Ra(PO_4)$	23,67	
	$CaU(PO_4)$	5,67	

Установлено, что до проведения биоочистки в пробах с высоким нитратным фоном U присутствовал преимущественно в растворимой форме в виде карбонатных комплексов типа

UO_2CO_3 , $UO_2(CO_3)_2^{-2}$, $UO_2(CO_3)_3^{-4}$ или в виде смеси карбонатных и гидроксидных форм, например, $U(OH)_4$, $UO_2(OH)_2$.

Через 3 месяца после микробного удаления нитрата и снижения редокс-потенциала в растворах доминирующее количество U переходит в осадок в виде смеси оксидов типа: $UO_2(am)$ $UO_{2.25}(beta)$ $UO_{2.3333}(beta)$ или частиц уранинита. Доминирующие формы Ra и Th после протекания микробных процессов остаются без изменений. Th в исходных пробах присутствовал преимущественно в виде $Th(OH)_4$ или $Th(OH)_3^+$ при этом его доминирующей формой были нерастворимые оксиды и гидроксиды, например (торианит) $Th(OH)_4$. Установлено, что при добавлении фосфата доминирующими твёрдыми фазами Th, Ra и U будут фосфаты типа $Th_3(P_4)_4$, $Ra(P_4)$, $CaU(P_4)$.

Анализ вероятности формирования нерадиоактивных минеральных фаз для нескольких предприятий за счет биогенного образования карбонатов и превращений растворенных и минеральных форм железа и серы приведен в таблице 70. В результате микробных процессов возможно 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 сульфатов и формирование сульфидных железистых минералов: пирита, пирротина, троилита, а также карбонатных фаз Fe (сидерита), Ca (кальцита), Mn (родохрозита).

При добавлении фосфатов или молочной сыворотки отмечена возможность формирования фосфатных фаз кальция, марганца и железа. Возможность формирования указанных в таблице минеральных фаз с высокой кристалличностью вызывает сомнения, поскольку требует специфических условий, однако образование слабокристаллизованных или аморфных осадков указанного состава, вполне вероятно, и может приводить к значительному изменению сорбционных свойств вмещающих пород для радионуклидов.

Расчеты индексов насыщения урановых и других минеральных фаз в зависимости от значений eH и pH для модельных экспериментов в пробах НЗХК приведены на рис.64. В каждом модельном расчете было добавлено по 10 мг/л урана, что соответствует не природным, но экспериментальным растворам. Фосфаты появляются в результате добавления молочной сыворотки для стимуляции развития биоты. При значениях pH 6.8 и Eh -100 mV подвижность урана может быть ограничена осаждением $UO_2(am)$, однако это граничные pH-Eh условия.

Даже небольшой доступ кислорода (сдвиг влево по оси X) приведет к невозможности осаждения пирита из-за недостатка сульфидной серы (черные точки) и сохранению урана в растворе.

Таблица 70. Расчет вероятности формирования фаз в пробах пластовой воды при микробной активации молочной сывороткой

Формы	ЧМ-Н9		ЭХ-1-1		НЗ-15		Б2-37		Сз-15	
	до	после	до	после	до	после	до	после	до	после
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 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	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
моногидрокарбонат $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,5	0,4	1,6	1,8	0,1	0,5	-1,2	-0,2	0,9	1,1
оксиды и гидроксиды										
Гетит FeOOH	2,2	0,6	2,4	-0,6	2,5	-2,1	0,6	-2,7	2,1	0,1
Магнетит Fe_3O_4	3,1	0,1	1,1	-0,9	2,1	-1,5	2,2	-1,2	1,1	-2,2
Гематит Fe_2O_3	5,3	0,5	2,3	-0,2	10,8	2,6	6,7	-3,4	0,8	-1,1
сульфаты										
Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,1	-0,5	1,8	1,1	-0,1	0,1	-1,5	-2,5	-1,5	-1,1
фосфаты										
гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	-1,5	0,8	-1,8	5,1	2,8	3,2	-1,2	0,2	-6,8	0,2
Вивианит $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-2,8	1,4	-4,6	1,0	0,3	1,0	-1,6	0,0	-2,3	1,1
Whitlockite $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	-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
Макиновит $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}$	-8,9	0,5	-12,1	1,2	-4,9	2,3	-33,2	0,9	-15,5	-3,2

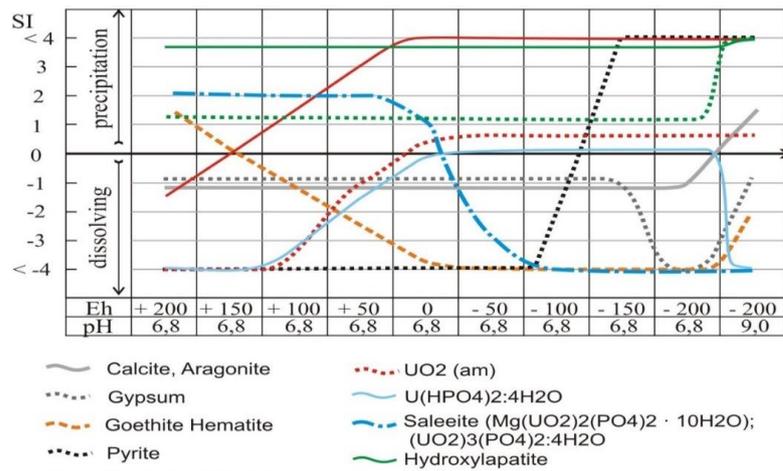
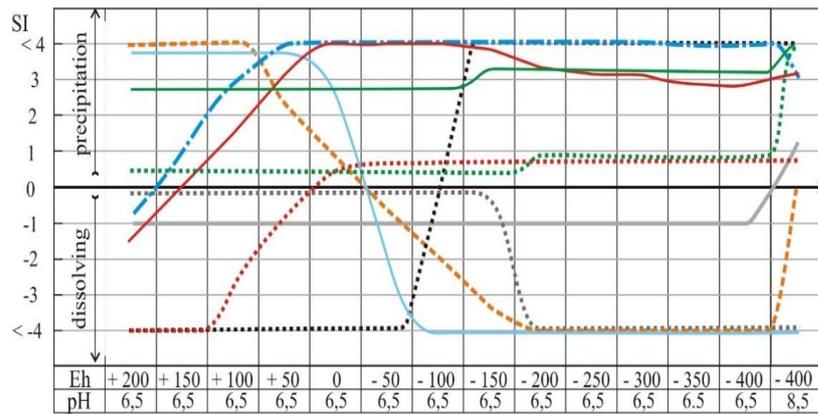
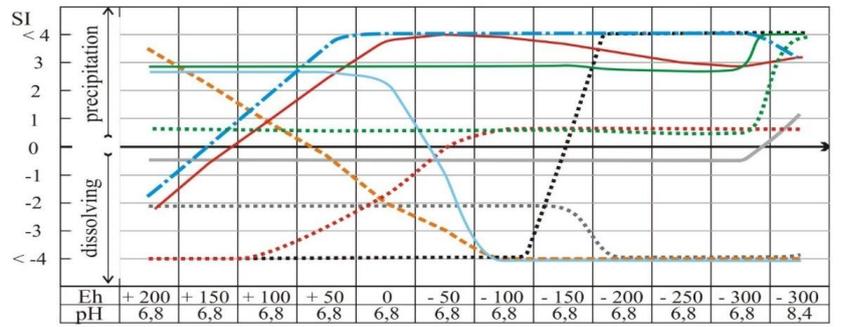


Рисунок 64. Термодинамический расчет формирования фаз в пробах НЗ-13, НЗ-12 и НЗ-15 после биостимуляции молочной сывороткой. Точки еН-200, рН 9 соответствуют значениям, полученным без фиксации рН в условиях процесса окисления органического вещества до CO_2 .

Обратим внимание, что в этой же критической точке растворы абсолютно недосыщены по отношению к гидроксидам железа (коричневый пунктир) и фосфату урана $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (голубая линия). Зашелачивание системы будет приводить к пересыщению раствора гидрокарбонат ионом и выпадению кальцита.

В пробе 2, при стимулировании биоты согласно модельным расчетам, очистка растворов от урана может происходить сначала за счет осаждения фосфатов U(VI) - $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а потом оксидов U(IV).

Линии их SI пересекаются на значении 0/-50 mV. Это означает, что в левой части графика ($E_h > -50$ mV) из раствора должны осаждаться фосфаты и формироваться белый осадок, а при $E_h < -50$ mV за счет осаждения пирита должен формироваться черный осадок, как в эксперименте, зашелачивание системы будет приводить к пересыщению раствора гидрокарбонат-ионом и выпадению кальцита. В этих условиях гетит и гидрогетит становятся равновесными и прекращается их растворение. В пробе из скважины 3 с максимальным загрязнением, состав минеральных ассоциаций при понижении E_h значительно изменился по сравнению с рис. 74 (a,b). Во-первых, в эксперименте даже на 180 сутки нам удалось достичь только значений $E_h -200$ mV. Во-вторых, исчезает нингиоит $\text{CaU}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, по отношению к которому наблюдалось большое и постоянное пересыщение более чистых растворов. Вместо него появляются фосфаты U(VI), салеит $\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Растворы находятся в близком равновесии с $\text{UO}_{2(\text{am})}$ вплоть до сильнощелочных условий, в которых резко возрастает устойчивость карбонатных комплексов иона-уранила. Нужно сказать, что несмотря на то, что в пробе 3 в 30 раз больше кальция, чем пробе 2, растворы также недосыщены по отношению к гипсу и кальциту ($SI = -1$) до конца эксперимента (в расчетах pH 6.8, $E_h -200$ mV). Мы можем предположить, что кальций в твердом осадке находится преимущественно в виде фосфатов (витлокит и гидроксиапатит). В точке pH 6.8, $E_h -200$ mV растворы сильно пересыщены по отношению к пириту и исчезает гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, т.е. в растворе присутствует только сульфидная сера. В лабораторном эксперименте это произошло на 180 сутки.

7.4 Верификация фаз в лабораторных и полевых экспериментах

Верификация результатов термодинамического моделирования в лабораторных условиях проведена на примере пробы НЗ-15, содержащей 5 мг/л U. При добавлении молочной сыворотки отмечено образование белого осадка, микрофотография которого приведена на рисунке 65а. На основании энергодисперсионного анализа осадка (спектры 1-2 табл. 71) установлено наличие в нем Ca, P и небольшого количества Fe и U. Вероятно, основу его составляет фосфат кальция.

Через 60 суток после потребления нитрата и снижения значений Eh ниже -150 в растворе сформировался черный осадок. Во второй генерации осадка обнаружено до 5 масс.% U, сера, железо, вероятно в виде сульфидных фаз. На фотографии заметна агрегация частиц в полисахаридном матриксе, способствующем накоплению Mg, Ca Fe, Ni в виде органических, карбонатных или сульфидных фаз.

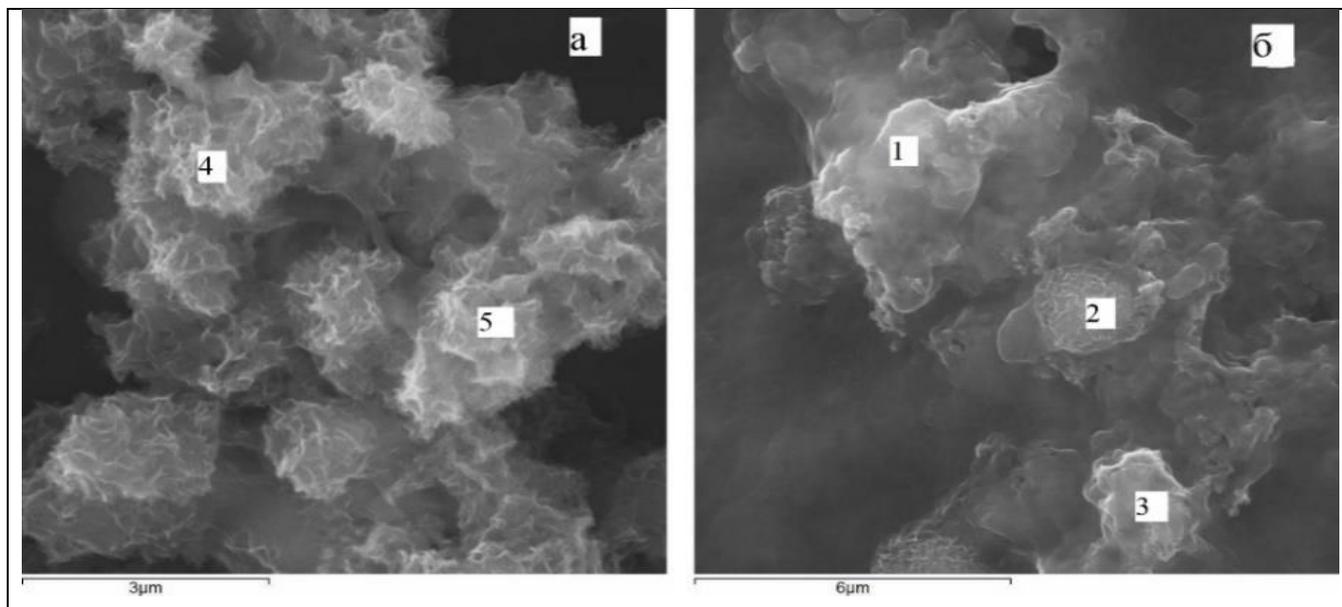


Рисунок 65. Микрофотографии осадков пробы 15 после добавления молочной сыворотки через час (а) и 60 суток (б). Расчетные формы урана на основании термодинамического моделирования системы (с).

Таблица 71. Элементный анализ EDX-спектров, приведенных на рисунке 65

№ спектров	Элементы, масс.%												
	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	Ni	U	P	S	Cl	O
1	0,38	0,33	0,29	1,87	24,21	0,98	0,15	n.o.	0,11	15,19	0,20	0,19	56,21
2	0,42	0,33	0,37	1,71	24,53	0,99	0,12	n.o.	n.o.	14,95	0,20	0,16	56,22
3	0,74	n.o.	0,47	2,19	20,79	6,07	0,40	n.o.	2,20	11,15	1,79	1,53	52,67
4	0,92	n.o.	0,78	2,19	18,00	6,76	0,88	n.o.	5,36	10,41	2,42	1,77	50,51
5	0,96	n.o.	0,64	2,29	19,43	6,56	0,64	0,34	5,23	11,12	2,20	1,65	48,95

7.5 Верификация фаз в полевых экспериментах

В таблице 72 приведены данные по изменению концентраций ряда микроэлементов в растворах, отобранных в полевых экспериментах, позволяющие верифицировать термодинамические расчеты. 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 15-С3. На основании анализа составов растворов через год после проведения полевых экспериментов можно отметить значительное снижение концентрации Fe, которое частично перешло в

сульфидные фазы, а частично после восстановительного растворения переосадились в гидроксидных фазах при реокислении или биогенном окислении.

Таблица 72. Изменение концентрации ряда минералообразующих элементов в растворах при полевом эксперименте, мкг/л

Скважина	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
Б237	17563	3852	4482	1925	28,9	10,9	145	15,1	8267	9893	5,06	<2,1
Б245	90456	5103	6781	1010	52,3	1,1	189	281	6523	9185	16,9	<2,0
Н7	2133	335	15770	22500	10,5	13,6	61,6	74,7	3468	5835	1,1	<ПО
Н5	799	306	8388	2050	35,1	14,8	140	49,2	3027	5641	82,1	<ПО
Н9	5286	338	1800	262	232	45,8	145	50	1618	13105	2,8	<ПО
Н18	4684	520	4632	3076	50,7	46,5	132	173	1274	4093	107,1	<ПО
313	1,1	13,7	1515	1877	2,89	0,18	14	6,4	2300	7249	30,1	8,5
СЗ	6183	2448	106,4	50,6	50,6	9,2	138	52,3	2353	8745	313	62,8

*Погрешность измерения не превышала 2%

Присутствие железоокисляющих бактерий рода *Galionella* было установлено практически во всех пробах. Отмечено снижение концентраций Mn, также способного формировать сульфидные фазы и участвовать в микробных процессах. 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 свежееосажденных железистых осадках. 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.

Установлено, что осадки содержали в составе алюмосиликатные частицы, S, P, Ca, Cr, Mn, значительное количество Fe, Zn, Ni, U. Важно отметить, что в осадке, приведенном на рисунке 75 из скважины ЧМ-Н9, отмечено максимальное содержание Fe и S. Максимальное содержание U было обнаружено в осадке из скважины СЗ-15. Осадки были рентгеноаморфны и определить их минеральный состав методом рентгенофазового анализа было невозможно. На основании анализа раствора после их растворения (таблица 73), можно предположить, что доминирующими фазами были сульфиды железа, фосфаты кальция и алюмосиликаты, вероятно аморфный кремнезем.

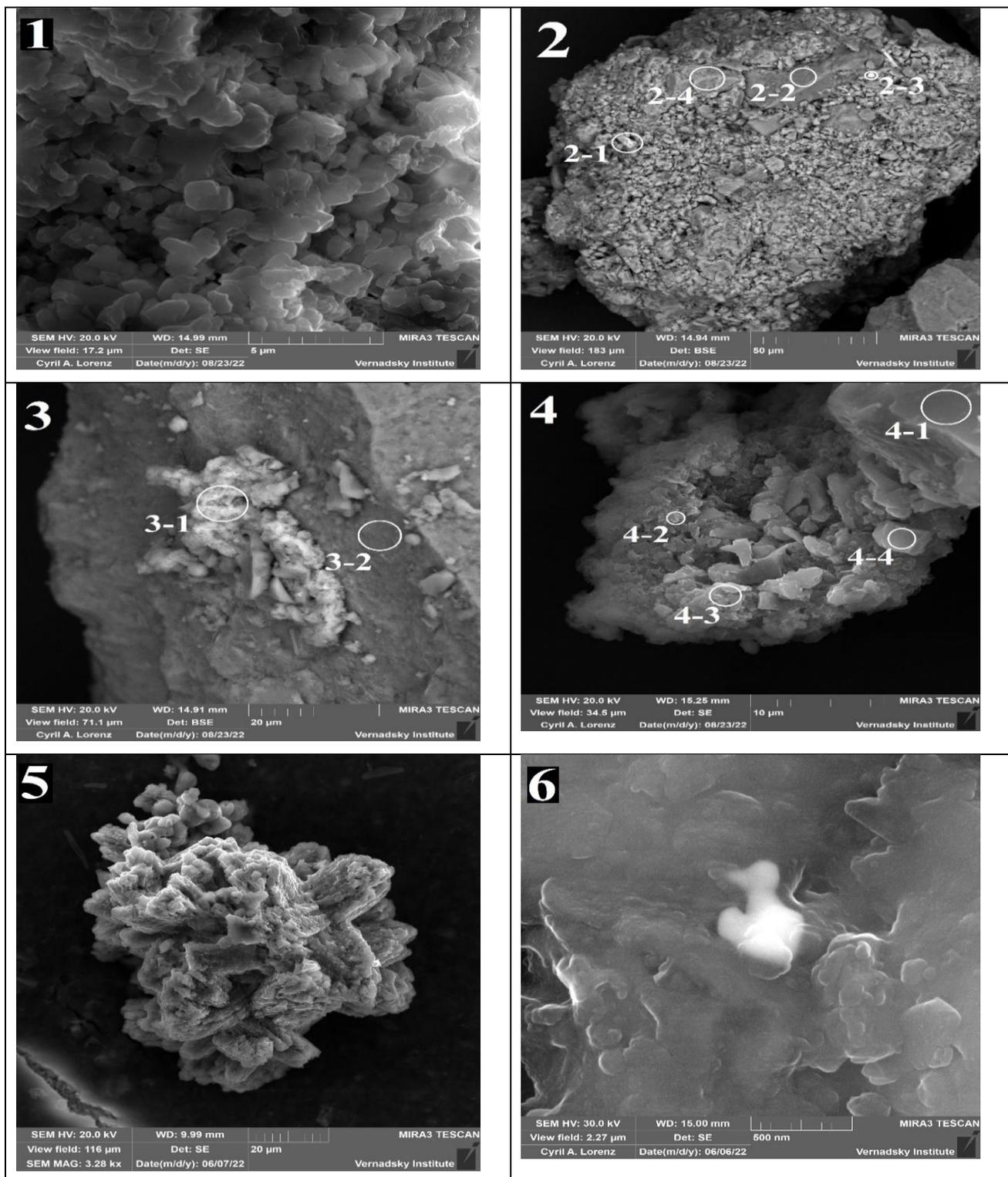
Таким образом, стимулирование биогенных процессов приводит к образованию преимущественно крупных минеральных фаз, агрегированных в микробные полисахаридные биоплёнки, в которых происходит основное накопление урана, тяжелых металлов, редкоземельных элементов.

Таблица 73. Содержание элементов в растворе (А) при вскрытии осадка азотной кислотой после центрифугирования 100 мл пробы 10 минут на 10000g, мг/л и в осадке (Б)

А					Б		
Элемент	СЗ-15	ЧМ-Н9	ЭХ-313	Б2-37	скважина	Th	U
Na	5,8	3,1	1,6	2,8	Н2	1,72	333
Mg	2,2	1,5	2,3	1,1	Н9	0,18	690
Al	2,3	12,2	7,8	3,3	Н10	0,07	1275
Si	18	34,7	54,6	23,8	Н11	< ПО	500
P	28	45,8	8,8	2,9	Н13	0,24	870
S	21	48,7	34,2	11,9	Н3	< ПО	184
K	2,7	1,1	3,1	2,8	Н5	0,17	3647
Ca	13	29,1	33,6	4,9	Н7	0,12	1821
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			
Ba	0,26	0,12	0,22	0,09			
Pb	0,041	0,03	0,04	<0,015			
U	1,4	0,69	0,25	0,17			

Частиц уранинита и оформленных урановых минеральных частиц было мало, что свидетельствует о важном факторе иммобилизации урана в биогенных осадках. Стоит отметить, что на основании полученных результатов можно ожидать минимальный риск стабилизации урана в виде мобильных коллоидных или псевдоколлоидных фаз. Образование

кальцита происходит при связывании кальция за счет углекислого газа, образующегося при микробном дыхании. Кальцит, являясь доминирующей биогенной фазой, может приводить к цементированию суглинистых пород водоносного горизонта, уменьшая фильтрацию, что может замедлять скорость потока загрязнителей и формировать минеральный осадительный барьер в условиях водоносного горизонта. Это может являться важным фактором очистки, поскольку помимо иммобилизации урана и тяжелых металлов будет приводить к более полному удалению азота, снижая нагрузку на микроорганизмы.



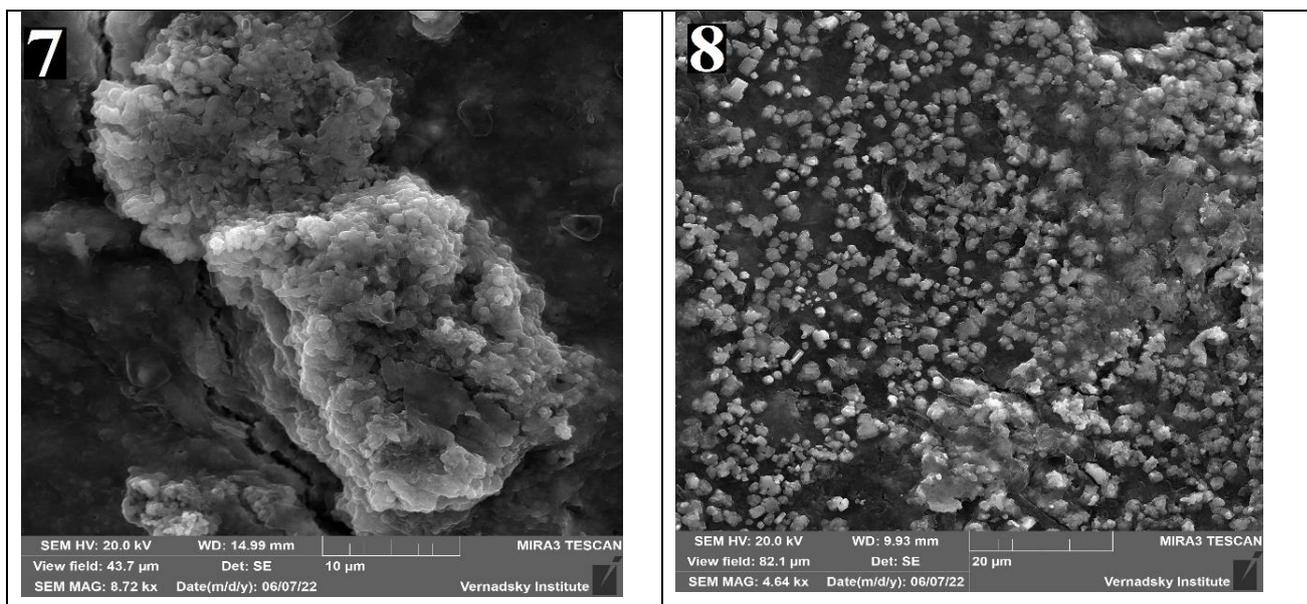


Рисунок 66. Микрофотографии вещества фильтров с диаметром пор 200 нм после фильтрации проб воды через 3 месяца после нагнетания растворов из скважин ЧМ-Н5 и ЧМ-Н9 (спектры приведены в табл. 74).

Таблица 74. Энергодисперсионный анализ фаз, представленных на микрофотографиях (рис. 66)

№ спектра	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	La	Ce	U
1	42,7	8,9	1,0	0,3	0,6	0,4	14,4	5,0	0,7	1,9	-	-	21,1	-	-	-
2-1	20,4	-	-	1,1	5,0	1,2	0,1	-	-	4,1				20,2	36,1	12,9
2-2	47,0	0,4		9,9	31,3				11,0	0,3						-
2-3	24,5			1,8	8,7	2,2	0,2		0,2	5,9				17,6	31,3	9,8
2-4	35,4	0,3	1,4	4,1	10,3				0,7	45,1		0,2	2,5			-
3-1	43,6			2,0	7,4	0,3	16,0		0,2	2,5		0,4	27,7			0,2
3-2	53,0			0,6	46,0				0,2				0,2			
4-1	51,2	0,5	0,5	1,5	34,3	0,4	5,2		0,2	1,6			4,7			
4-2	43,6		1,1	3,5	9,5	0,5	3,9		0,3	2,8	29,7		5,2			
4-3	45,7		0,6	1,5	3,6	0,4	20,9			1,9			24,9			
4-4	39,2			0,2	1,2	22,0		2,3		35,0						1,2
5	44,5	6,9	1,0	0,3	0,6	0,5	16,1	3,3	0,7	1,9			21,1			
6	29,8	2,7	0,6	0,2	0,1	0,5	2	1,3	0,2	48,6			4,1			9,7
7		2,3	1,7	2,9	3,4	2,9	3,1			46,1						40,5
8	5,6			0,7	0,9		43,3						49,5			

Анализ содержания урана и тория на фильтрах с диаметром пор 0,22 мкм при его растворении после фильтрации литра раствора показал 3 мг/л урана в скважине ЧМ-Н5 после стимулирования микробных процессов. Определить некоторые минеральные фазы стало возможным при анализе поверхности фильтров с диаметром пор 1,2 мкм после фильтрации 5

мл пробы ЧМ-Н9 (рис. 66 табл. 74).

На микрофотографиях 1 и 2 (рис. 66) можно обнаружить агрегации в полисахаридном матриксе, КПШ, минералов группы плагиоклаза и глины содержащие аутигенные фазы биогенного кальцита. Обнаруженное на образце 2 накопление редкоземельных элементов и урана скорее всего связано с образованием их фосфатных фаз при нагнетании фосфатов. На микрофотографии 3 приведено зерно кварца, покрытое глинистой пленкой с образованной на его поверхности полисахаридной биопленкой, в которой накапливаются Fe и S в форме сульфида и возможно оксида железа. В данной органической фазе обнаружено присутствие урана.

Фазы на микрофотографии 66 (4) представляют собой агрегат из глины, окиси железа, сульфида железа и фосфата кальция на кварце. На спектре 4.4 наблюдается накопление фосфатных фаз, содержащих кальций и уран. На микрофотографии 5 представлена фаза биогенного карбоната кальция, образовавшегося из-за избытка CO₂ в процессе дыхания. В данной фазе обнаружены также примеси фосфатных фаз, содержащих U и сульфидно-железистых фаз, содержащих Zn, As и Pb (спектр 5.1). На микрофотографии 6 (рис. 76) приведен биогенный кальцит с частицей диоксида урана. На микрофотографии 7 приведена биогенная частица диаметром более 20 мкм, представленная конгломерированным в биопленке достаточно высоко кристаллизованным кальцитом, глинистыми частицами, фосфатами, ураном.

На микрофотографии 8 (рис. 66) приведены фазы биогенного кристаллического сульфида железа, вероятно в виде пирита, сформировавшегося в пробе ЧМ-Н9 после трех месяцев от нагнетания органического вещества.

7.6. Оценка размеров биогенных урановых частиц методом фильтрации и оценка рисков образования коллоидных и псевдоколлоидных форм в процессе биоремедиации

При оценке распределения основных коллоидообразующих элементов в фильтрате пробы ЧМ-Н9 до и после биоремедиации при последовательной фильтрации установлено, что происходит формирование крупных частиц всех элементов и содержание частиц размером менее 50 нм значительно снижается (рис.67).

Для исследования распределения урана пробы пластовой воды после лабораторного эксперимента на ЧМЗ пропускали через мембранные фильтры с различным диаметром пор. Результаты спектрометрического анализа содержания урана в фильтрате представлены в таблице 75.

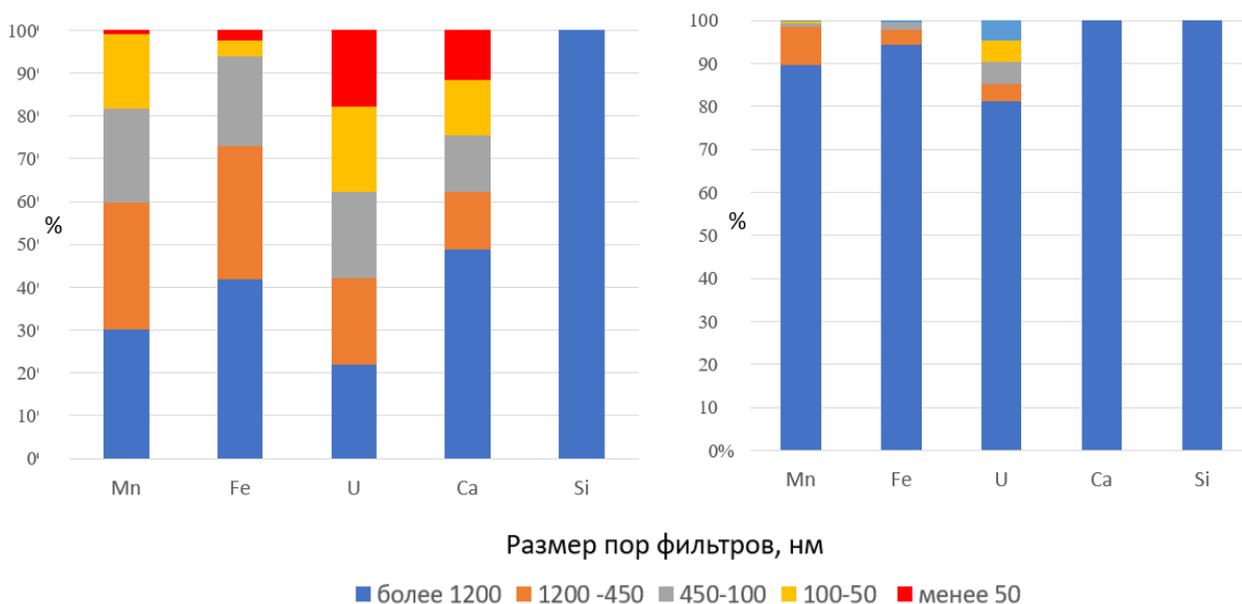


Рисунок 67. Оценка распределения форм коллоидобразующих элементов до и после образования барьера на примере скважины ЧМ-Н9.

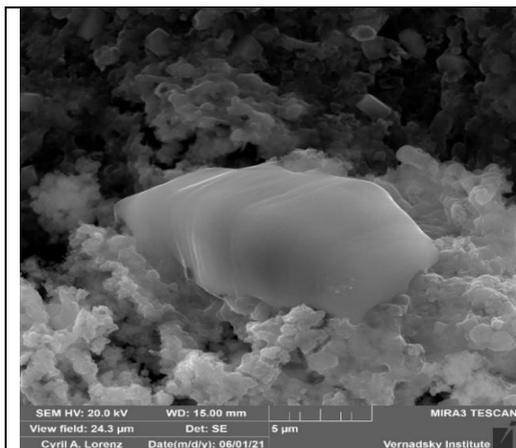
Таблица 75. Распределение урана в фильтрате, %

Мембрана, мкм	Содержание урана в фильтрате, %		
	Проба В-2	Проба Н-13	Контроль
До фильтрации	91,8	92,9	80
1,2 мкм	4,9	4,0	79
0,1 мкм	3,3	2,9	79

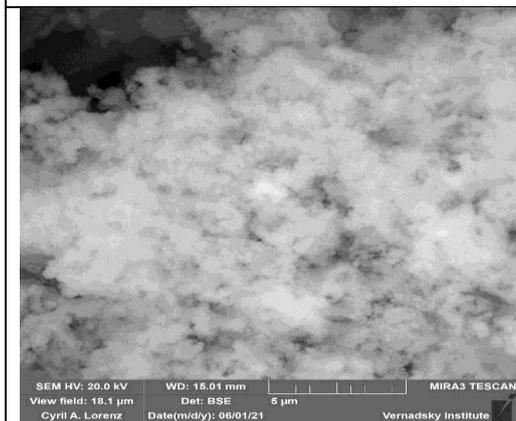
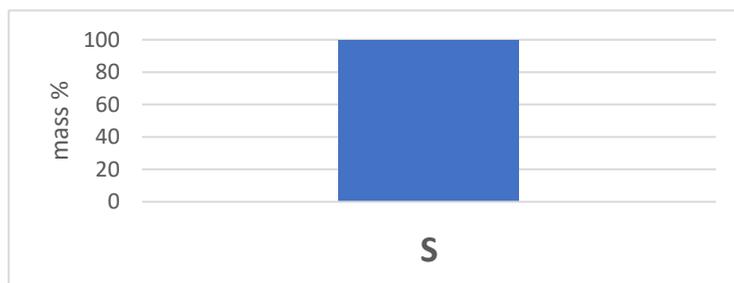
При последовательной фильтрации проб после микробной активации через мембраны с уменьшающимся диаметром пор уровень α -активности значительно снижается, при этом в фильтрате после мембраны 0,1 мкм исходной пробы содержание урана остается высоким. Стоит отметить, что при добавлении урана в пробу до микробного процесса в окислительных условиях доминирует растворимая форма окисленного иона уранила, а после микробных процессов вероятно большая часть урана задерживается фильтром с диаметром пор 1,2 мкм, вероятно, в виде восстановленного диоксида или форм, сорбированных на биомассе или биогенных осадках с размерами частиц более 1,2 мкм. Таким образом, риск формирования подвижных коллоидных урановых частиц является незначительным.

При анализе фильтрационных мембран методом сканирующей электронной микроскопии было установлено, что на фильтрах с самыми крупными размерами пор (рис. 68 а-в) основным веществом были аморфные осадки в микробных полисахаридных биопленках, содержащие атомарную серу, которая образовалась при окислении сульфидных железистых осадков, сульфиды железа и кальцит.

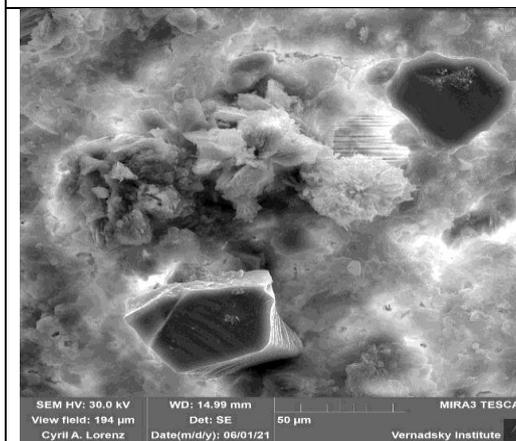
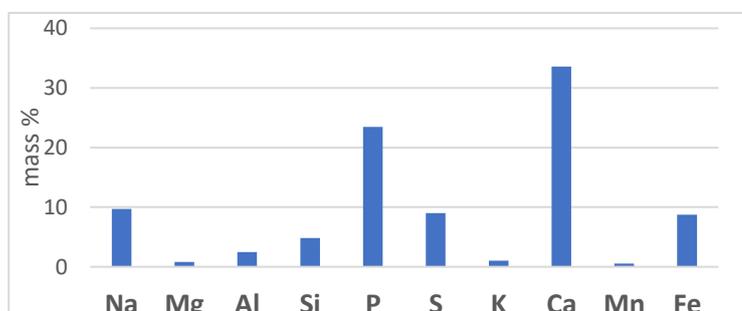
Частицы крупнее 4,5 мкм



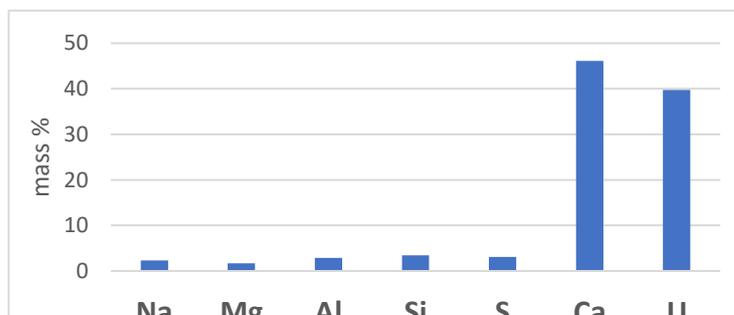
Частица атомарной серы в биопленке. Образовалась в результате окисления сульфида железа при пробоподготовке



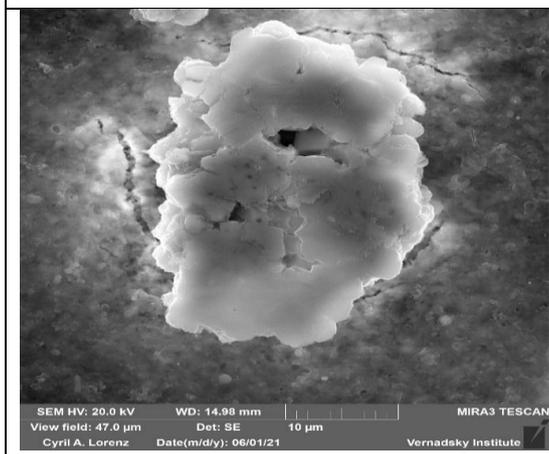
Основное вещество фильтра – микробная биопленка +сульфид железа+кальцит



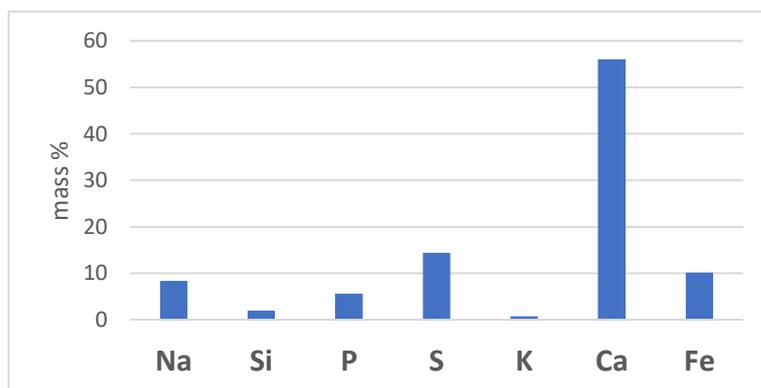
Микробная биопленка с включением кальцита, содержащая уран

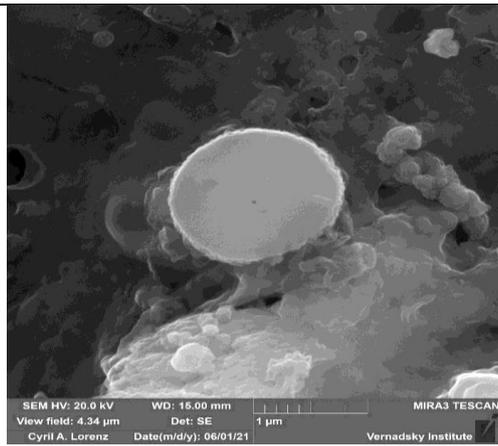


Частицы на фильтрах с размером пор 4,5 - 220 нм

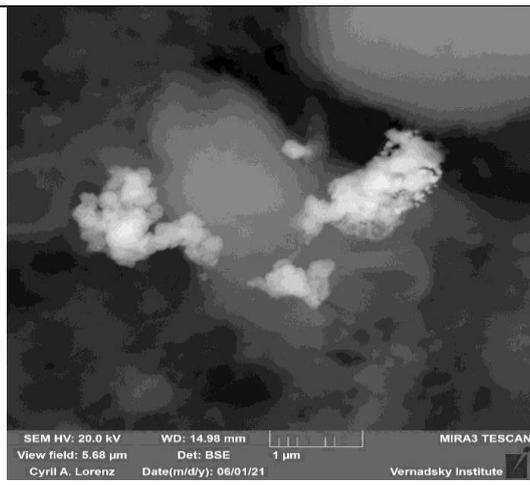
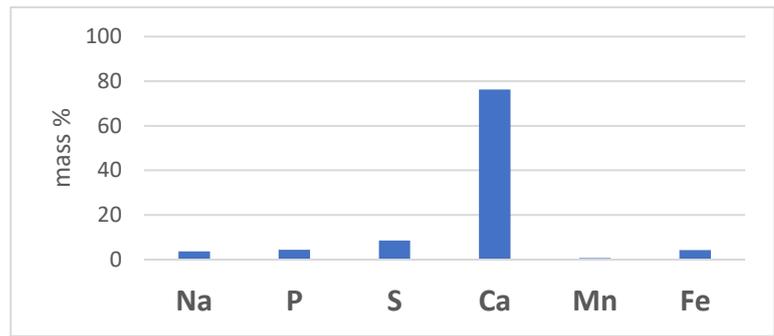


Биопленка с кальцитом, сульфидом железа, фосфатами

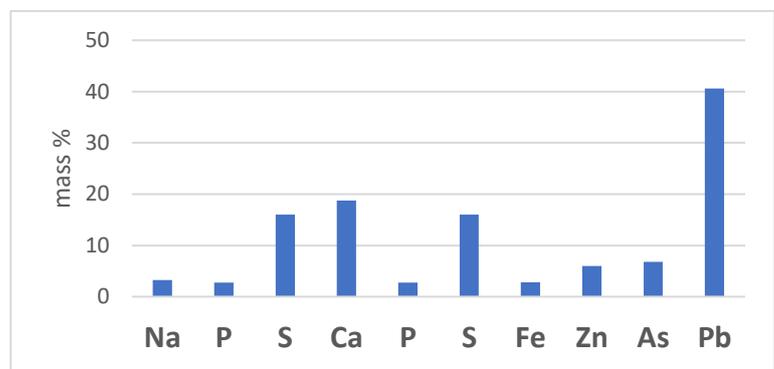




Биопленка с кальцитом, включающим сульфид железа и марганца



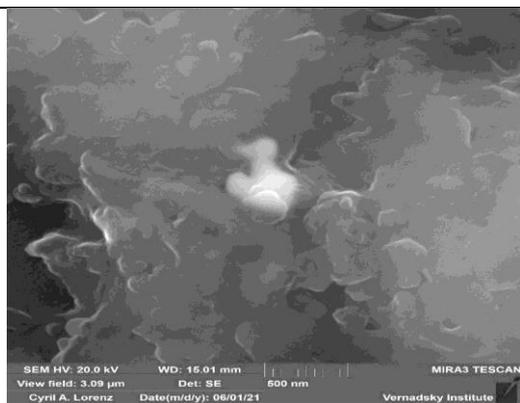
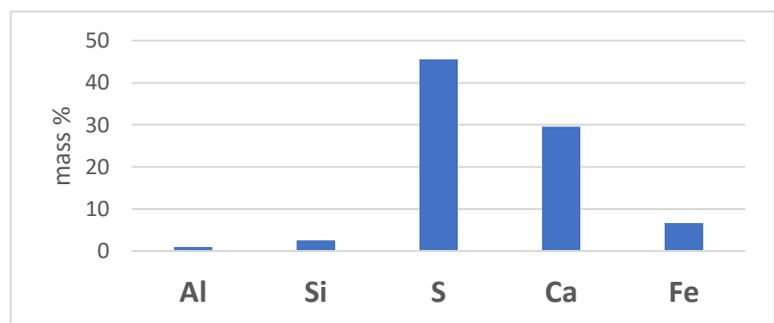
Частицы тяжелых металлов, сконцентрированные в биопленке в присутствии фосфата, сульфида железа



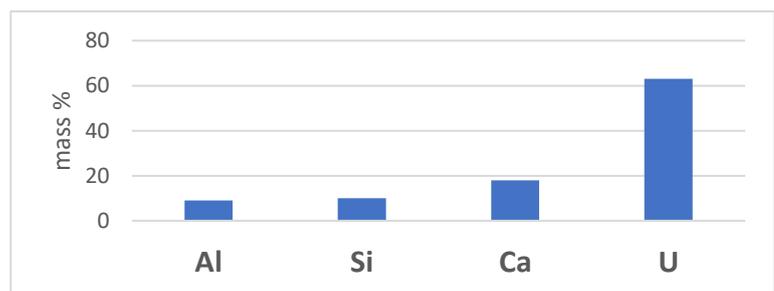
Частицы на фильтрах с размером пор 220 - 100 нм



Основное вещество фильтра: аморфный сульфид железа, глина, кальцит



Биопленка с глинистыми частицами, кальцитом и урановой частицей



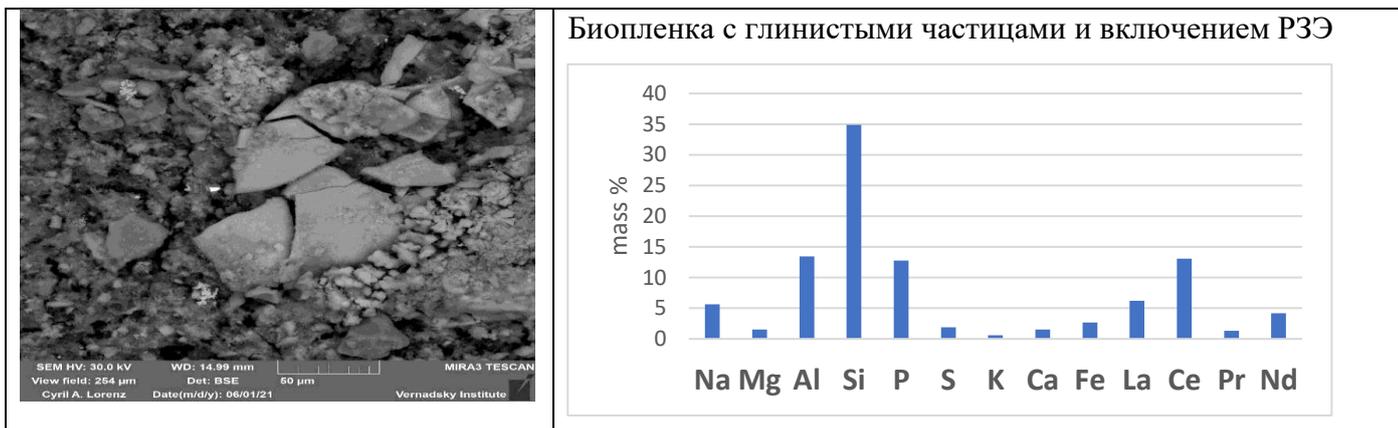


Рисунок 68. Анализ фильтрационных мембран методом сканирующей электронной микроскопии с элементным анализом.

Подобные включения содержали уран в виде крупных частиц (вероятно, уранинит), основное содержание урана в осадках было несформированным в частицах ниже предела чувствительности энергодисперсионного зонда. Можно предположить, что уран входил в состав фосфатных фаз. На фильтрах с размерами пор 0,22 нм (рис. 67 г, д, е) содержались также полисахаридные биопленки, содержащие кальцит, сульфид железа, фосфаты. На данном фильтре обнаружены частицы тяжелых металлов и редкоземельных элементов.

На фильтрах с размерами пор 100 нм основным веществом был также аморфный сульфид железа, глина, кальцит. На поверхности встречались оформленные частицы урана.

В результате каскадной фильтрации пробы пластовой воды из скважины НЗ-15, после стимулирования микробиоты добавлением молочной сыворотки, установлен факт осветления раствора за счет уменьшения в нем взвешенных и коллоидных частиц (рис.69).

Большая часть железа (92%), марганца (87%) и урана (98%) в пробе перешла в крупные частицы (крупнее 2.4 мкм), не формирующие устойчивых взвесей. Доля растворенного урана была не более 1%. Таким образом, формирование микробных метаболитов способствовало удалению урана из раствора за счет формирования крупных агрегатов более 2,4 мкм, что снижает риск миграции урана в коллоидных и псевдоколлоидных формах.

Важным фактором образования актинидных псевдоколлоидов являются наличие природных железистых, глинистых и органических почвенных частиц. Для оценки каждого из этих факторов были проведены модельные эксперименты с использованием микробного сообщества пробы Б2-38. В экспериментах были использованы актиниды (^{233}U , ^{237}Np , ^{239}Pu) в концентрациях 10^{-9} – 10^{-8} М. Для стимулирования микробного комплекса использовали органические добавки, содержащие по 1 г/л ацетат натрия и глюкозы. В ряд проб с модельной водой были добавлены 100 мг/л глины (месторождения 10-й хутор респ. Хакассия) и 100 мг/л FeCl_3 . В модельную воду было добавлено 0,5 мл природной воды с микробным сообществом подземных вод верхнего водоносного горизонта (Б2-38).

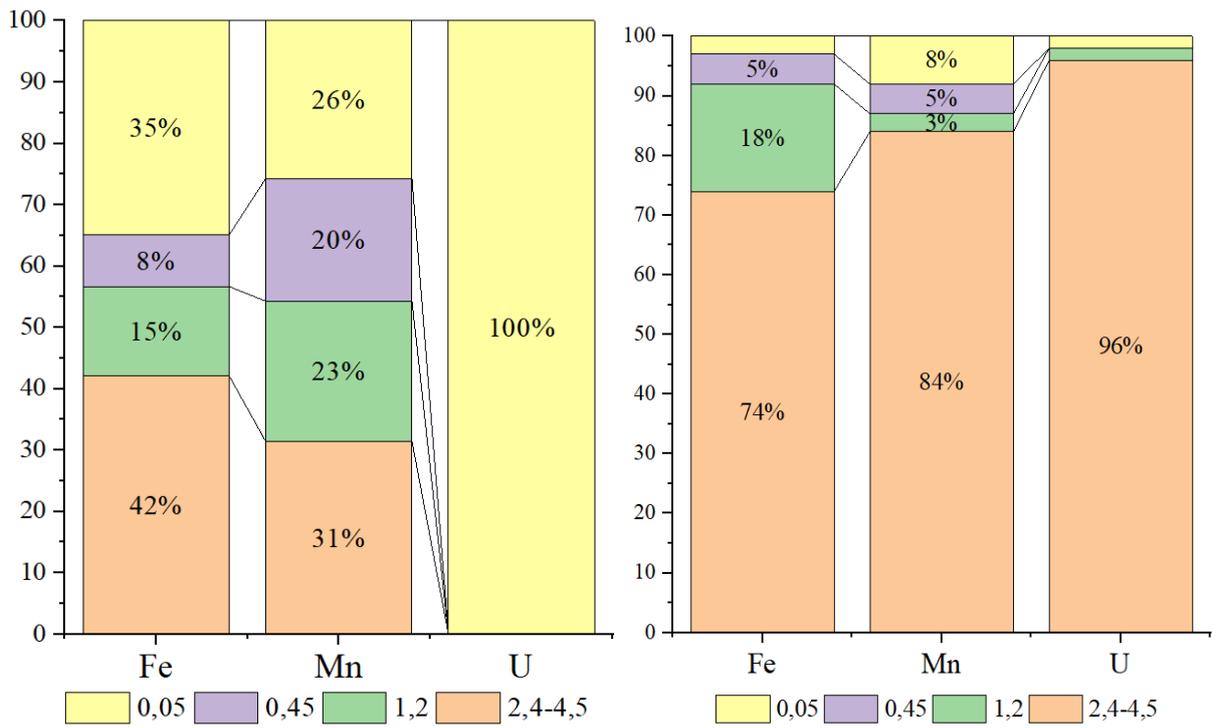


Рисунок 69. Распределение элементов фильтрате пробы НЗ-15 до (а) после (б) биологического процесса *Погрешность измерения не превышала 2%.

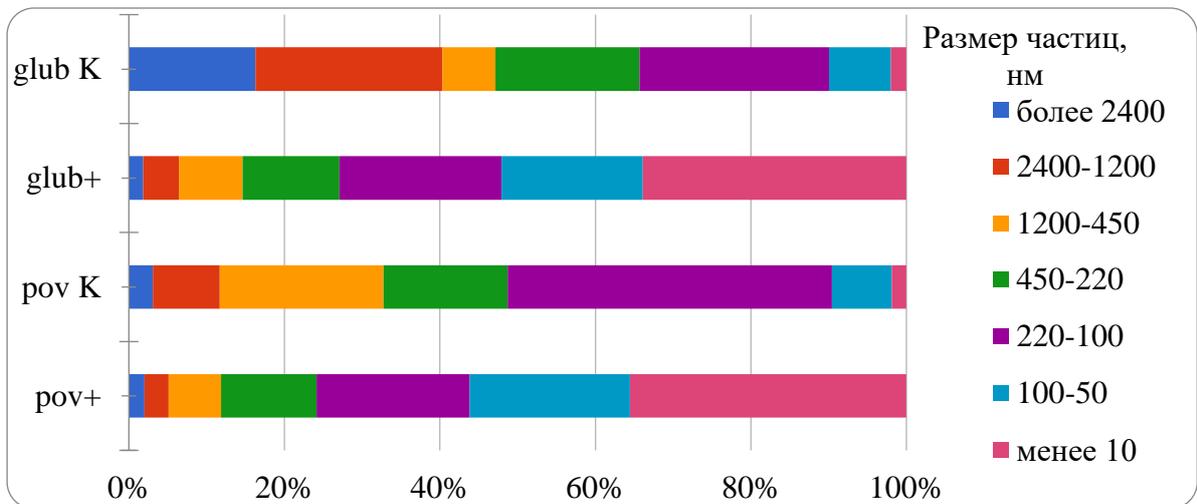


Рисунок 70. Нормированное распределение органического вещества по размеру частиц (нм) в глубинной Р-21 (glub) и приповерхностной Б2/32 (pov) после микробной активации (+) и без нее (К).

Как показали фильтрационные исследования (рис. 70) самое низкое содержание органического вещества было в исходной глубинной пробе, около 100 мг/л. Более половины из него относилось к частицам крупнее 1200 нм. Это могут быть клетки бактерий, и другие крупные частицы. В исходной приповерхностной пробе содержание органического вещества достигало 200 мг/л, при этом количество крупных фракций было сопоставимо с глубинной

пробой, а основное отличие было в содержании органических частиц размером 220-100 нм, к которым могут относиться гуматные и фульватные комплексы.

Микробные процессы в пробе пластовой жидкости через 14 суток привели к уменьшению содержания крупных частиц 100-2400 нм (глинистых и железистых взвесей) за счет их агрегирования и соосаждения и увеличению содержания частиц менее 100 нм, относящихся к биогенным коллоидам. Особенно увеличивается содержание частиц менее 10 нм (биогенные поли- и олигомеры). Нормирование полученных при фильтровании данных позволяет сравнить вклад каждой из фракций до и после биологического процесса. Для глубинной пробы после микробной активации увеличился вклад частиц с диапазоном размеров 100-50 нм и 450-220 нм. При этом значительно уменьшается вклад крупных органических частиц (псевдоколлоидов и клеток) за счет их частичного микробного потребления или за счет увеличения в размерах и дестабилизации, или налипания на клетках.

Для пробы из приповерхностного горизонта также отмечается увеличение вклада истинных органических коллоидных частиц (размером 100-50 нм), при этом доля частиц 220-100 нм (возможно гуматно-фульватного комплекса) заметно уменьшается, возможно по причине их агрегирования в более крупные фракции. При этом, доля всех крупных фракций уменьшилась.

Стоит отметить, что в исходных пробах фракция частиц размером 100-220 нм может включать и так называемые нано- или ультрамикробактерии – клетки особо мелких форм, которые могут увеличиваться в размерах при поступлении органических веществ или так же оставаться мелкими. Был проведен анализ размера частиц с использованием метода динамического рассеивания света (рис. 71). В пробе из глубинного горизонта максимальную интенсивность давали частицы размера 450-220 нм (возможно глинистые агрегаты или железистые коллоидные частицы). После микробной обработки доля остальных частиц возросла, максимальный вклад в светорассеяние стали давать частицы самого крупного размера – возможно клетки или агломерировавшие глинистые частицы. Данные ДРС образцов фильтрата из приповерхностного горизонта позволяют предположить, что до микробной активации доминировали частицы размером 1200-450 нм (возможно глинистые и железоглинистые агрегаты), после наблюдалось увеличение интенсивности коллоидных частиц всех размеров, доминировали опять же частицы размером 1200-450 нм, значительный вклад в увеличение которых дали микробные клетки средних размеров. Данные по изменению средних гидродинамических радиусов представлены в таблице 76.

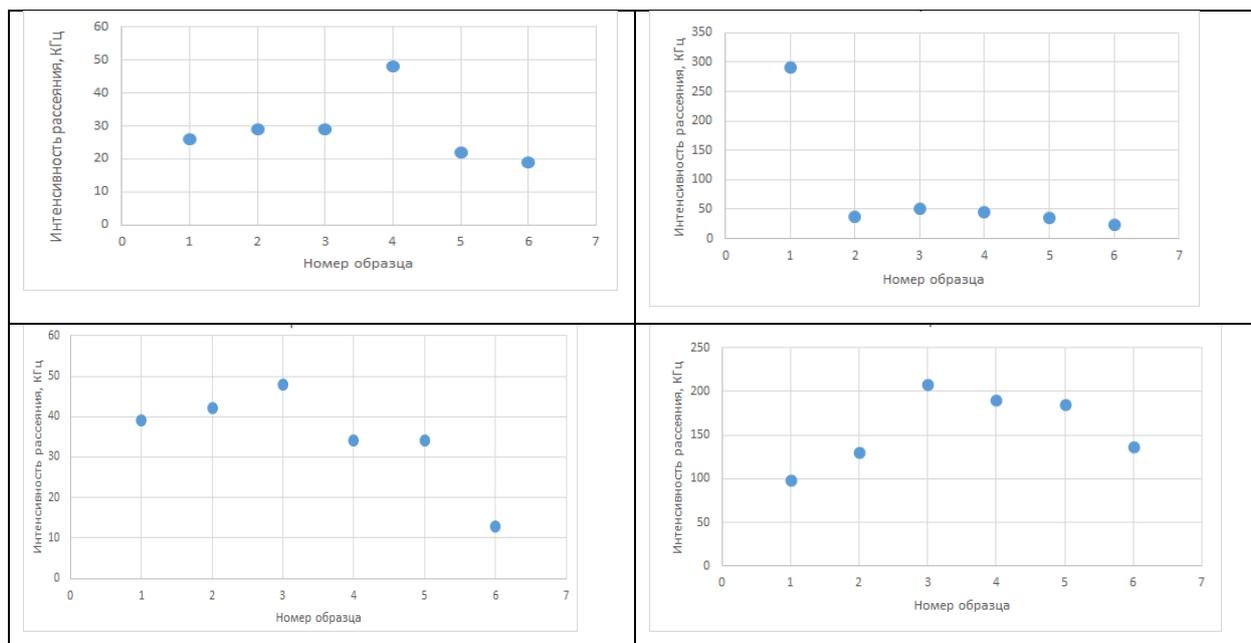


Рисунок 71. Интенсивность рассеяния света (кГц) образцами фильтрата глубинной и поверхностной жидкости (К-без микроорганизмов) + после микробных процессов (2 недели) Номера образцов нм.: 1-крупнее 2400, 2- 2400-1200, 3-1200-450; 4- 450-220; 5- 220-100, 6- 100-50; 7- менее 10.

В модельной воде без добавления органики не происходило образования коллоидных частиц, только к концу эксперимента наблюдали образование частиц, возможно связанных с преобразованием коллоидного вещества, попавшего из аликвоты природной воды, добавленной для внесения микроорганизмов.

Таблица 76. Изменение гидродинамических радиусов частиц в растворе, нм

образец	сутки				
	3	7	14	21	28
ВМ	-	-	-	-	23
ВМО	92	123	72	38+169	113
ВМГ	132	83	92	94	160
ВМГО	128+25	125	95	98	110
ВМЖ	128	125	95	98	110
ВМЖО	104	150	160	92	-
ВП	75	97	122	121	140
ВПО	50	74	87	169	395

При добавлении глюкозы к модельной воде уже на третьи сутки наблюдали образование коллоидной фазы и постепенное укрупнение частиц. Средние стабильные гидродинамические

радиусы частиц были в районе 100 нм. При добавлении глины к модельной воде произошло образование стабильных коллоидов со средними гидродинамическими радиусами 80-90 нм, укрупнение частиц на последнем этапе возможно связано с медленно протекающими из-за нехватки донора электронов биологическими процессами. В результате стимулирования глюкозой микробных процессов произошло укрупнение частиц и возможно их седиментация.

Добавление железа к модельной воде привело к образованию частиц с гидродинамическими радиусами в районе 100 нм, стимулирование биологических процессов приводило к укрупнению частиц и образованию новых (к 21 суткам) к 28 суткам произошла полная седиментация частиц.

В пробах природной воды без добавления органики наблюдали разнообразие размеров частиц и их постепенное равномерное укрупнение. При микробных процессах укрупнение частиц происходило неравномерно и к концу эксперимента наблюдали достаточно крупные стабильные частицы (395 нм).

Таким образом, протекание микробных процессов может существенно сказаться на образовании и стабильности частиц. Со временем эксперимента роль органического биогенного вещества возрастает: увеличивается содержание белка и клеток в растворах, в конце эксперимента количество органического вещества изменяется за счет его дополнительного выхода при гибели клеток (рис. 72).

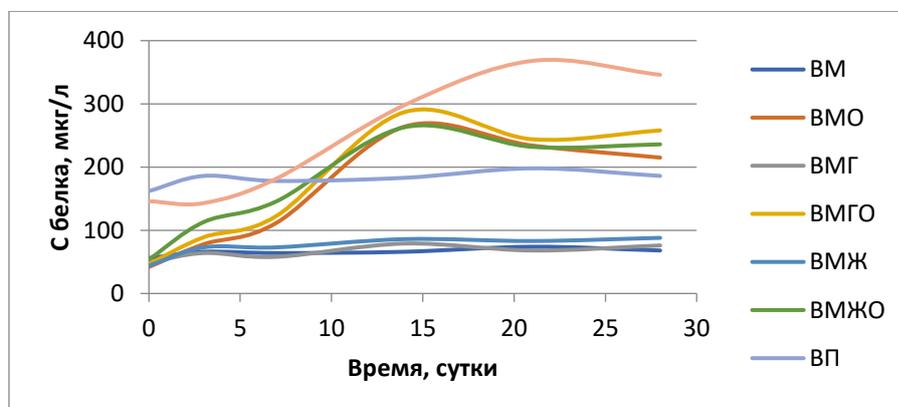


Рисунок 72. Концентрация белка в пробах, мкг/л.

Таблица 77. Значения дзета-потенциалов систем, мВ

образец	Время, сут		
	0	15	28
ВМО	-10,09	-7,57	-10,32
ВМГ	-6,48	-6,48	-6,48
ВМГО	-10,02	-10,02	-10,02
ВМЖО	-1,121	-1,121	-1,121
ВПО	-0,49	-11,79	-5,16



Рисунок 73. Распределение актинидов по размеру коллоидных частиц в растворах различной природы в зависимости от времени выдержки модельных растворов при фильтрации через мембраны с различным диаметром пор, нм

Кинетика развития биомассы в пробах позволяет прогнозировать два временных пика образования органического вещества: на этапе интенсивного развития 10-15 сутки и на этапе интенсивного отмирания клеток - 20-30 сутки. Не в одном из случаев не происходило снижения заряда частиц ниже -12 мВ, что говорит об отсутствии процесса их стабилизации.

На рисунке 73 представлены диаграммы распределения актинидов по размеру коллоидных частиц в растворах различной природы в зависимости от времени выдержки модельных растворов. В табл. 81 представлены данные по изменению величин рН и Eh в процессе коллоидообразования и включения актинидов в состав ассоциативных и возможно, истинных коллоидных частиц.

Таблица 78. Величины рН и Eh (мВ) в зависимости от времени выдержки модельных растворов

Тип модельного раствора	рН			Eh		
	0 дней	7 дней	21 день	0 дней	7 дней	21 день
ВМ	7,86	7,92	7,89	125	103	105
ВМО	7,75	8,34	8,32	106	-30	-102
ВМГ	8,03	8,08	8,11	75	35	31
ВМГО	7,86	8,86	8,46	76	-22	-83
ВМЖ	8,1	8,15	8,21	25	2	13
ВМЖО	7,94	8,54	8,3	109	-20	-128
ВП	8,88	8,62	8,7	141	39	0
ВПО	8,65	8,68	8,58	146	-43	-136

Наиболее сильно значения рН и Eh изменяются при присутствии в модельном растворе микробиоты. Величина рН несколько возрастает, а величина Eh переходит в отрицательные значения, что потенциально создает условия для смещения форм окисления актинидов в низшие состояния окисления. Учитывая, что Ac(IV) - наиболее сорбируемая форма актинидов, это может способствовать их ассоциации с коллоидным веществом различной природы.

Таким образом, в модельной воде плутоний (IV) в результате глубокой гидролитической полимеризации образует истинные коллоидные ассоциаты (до 50%). Нептуний(V) за счет небольшого диспропорционирования (на 10%) также частично адсорбирован. Уран(VI) стабильно находится в составе растворимых карбонатных комплексов. В составе модельной воды с микробиотой в результате роста значения рН и уменьшения значения Eh (табл. 78) в составе крупных коллоидных частиц находится 99% плутония, 30% нептуния и 10% урана. К сожалению, ультрафильтрация не дает возможность оценить вклады возможного восстановления актинидов и биосорбции в процесс коллоидообразования. Микробиота и глина способствуют стабилизации плутония и урана, но не нептуния, в крупных коллоидных частицах.

Добавление железа без микробиоты не повлияло на коллоидообразование актинидов, в присутствии микробиоты наблюдалось существенное увеличение коллоидообразования нептуния. В природной воде для всех актинидов отмечается более значительный вклад коллоидных (и псевдоколлоидных) форм, чем в модельной воде. В природной воде с микробиотой наблюдалась самая высокая степень включения актинидов в коллоидное вещество.

7.7. Изменение сорбционно-осадительной емкости пород

Формирование биогенных осадков происходит на породах водоносного горизонта, которые являются естественным барьером для радионуклидов, что может изменить их параметры. Кроме того, растворение железистых и некоторых глинистых минералов может также разнонаправленно повлиять на их барьерные свойства. Особенно это важно для Cs, который практически не участвует в биогеохимических процессах. Поэтому была проведена оценка сорбционных свойств пород и характера их минеральных изменений при протекании микробных процессов (табл. 79).

Таблица 79. Коэффициенты распределения ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{233}U , ^{239}Pu , ^{237}Np , ^{241}Am и ^{99}Tc на грунте Б2-37 до, после и во время микробного стимулирования молочной сывороткой (3 месяца), мг/мл

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	$2,6 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^2$

Значения K_d для ^{137}Cs на образцах были высокими, что можно объяснить наличием глинистой фракции (до 20 % от общего объема) песка, после биообрастания обнаружено снижение коэффициентов распределения ^{137}Cs на 20-30 % вероятно за счет частичного преобразования глинистых минералов и перекрытия сорбционных центров биопленкой. Значения K_d для Sr до микробного обрастания были невысокими, в условиях микробного развития отмечено четырехкратное увеличение их значений, вероятно, за счет образования карбонатных фаз.

Для актинидов наблюдали полуторакратное увеличение значений K_d на породах после биообрастания и двукратное в процессе роста клеток. Изначально высокие значения K_d для актинидов можно объяснить высоким содержанием в грунте глинистой фракции с примесью Fe(II). Увеличение сорбции актинидов может быть обусловлено образованием новых типов взаимодействий с полисахаридными комплексами, в первую очередь, с гидроксильными и карбоксильными функциональными группами. Сорбция Tc до и после биообрастания была

незначительной, однако в процессе биообрастания значения K_d выросли до 10^2 , что можно объяснить его микробным восстановлением в анаэробных условиях.

Применение поэтапной десорбции по методики Тессье (рис. 74) для актинидов показало, что микробная трансформация привела к увеличению содержания форм, связанных с фазами Fe, карбонатами и органической фракцией биопленок. Наблюдалось уменьшение вклада физической и обменной сорбции.

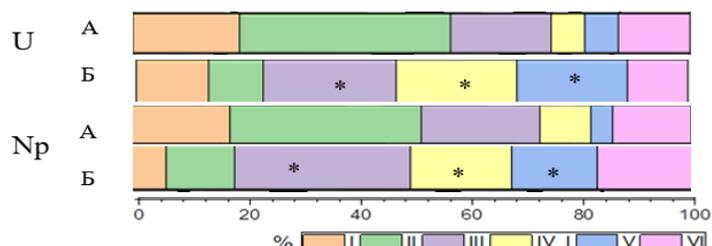


Рисунок 74. Распределение сорбционных форм радионуклидов на грунте Б2-32 до и после биообрастания, определенных методом последовательной экстракции. I, пластовая вода с нитратом; II, 1М $MnCl_2$; III, 0,4М NH_2OH ; IV, $NaClO_3$; V, HF, VI, остаток.

Вклад нерастворимых форм изменился незначительно. В целом, вклад сильно фиксированных форм (стадии III-VI) увеличился во всех образцах. Для U наиболее значительно увеличивается вклад фаз, связанных с органической фракцией и алюмосиликатами и сильно уменьшается вклад обменных форм. Для Np наблюдается увеличение вклада фракций, связанных с органическим веществом, алюмосиликатами и оксидными формами Fe/Mn, в то время как вклад обменных форм значительно уменьшается. Для Am, несмотря на незначительные различия в общей эффективности сорбции, наблюдаются значительные изменения в формах иммобилизации. Наибольшие изменения происходят для фаз алюмосиликатов, уменьшается вклад водорастворимых форм. Таким образом, увеличение вклада прочнофиксированных форм за счет микробной трансформации, наблюдаемое для всех актинидов, указывает на важную роль этого процесса в поведении актинидов в геологической среде.

Коэффициент распределения U на пробах грунтов из разных предприятий до и после их биообрастания (таблица 80) зависит от содержания глинистой фракции больше, чем от содержания железа. При этом биообрастание пород не всегда зависит от содержания глинистой фракции, большая корреляция наблюдается между биообрастанием и содержанием железа. Наиболее ярко выделяется положительная корреляция площади обрастания грунта и K_d урана. Важно отметить, что значения K_d урана во всех случаях были выше при обрастании породы, после добавления молочной сыворотки, чем после добавления сахара, что можно объяснить накоплением фосфатов в биопленке. Роль фосфатов хорошо заметна в эксперименте при биообрастании породы в присутствии сахара и гидрофосфата калия, в котором наблюдали максимальный коэффициент распределения.

Таблица 80. Коэффициент распределения урана до и после биообрастания (б/о) с использованием молочной сыворотки, см³/г. Среднеквадратическое отклонение между повторностями не превышало 7%

Проба	Общее сод глин.фракции	Общее сод Fe	Дых акт	S б/о, %	До б/о	После б/о + сыв
Б2-32	30	2,75	2,08	20	391	518
Б2-38	30	2,15	1,18	17	445	589
ЧМ-В2	15	4,37	7,9	39,5	338	497
ЧМ 22	10	1,76	5,3	30,7	431	698
АЭ-3-21	35	2,9	7	37	589	633
АЭ-5-16	30	5,6	8,1	51	345	599
ЭХ-1-1	25	2,63	5,9	43,7	679	817
НЗ-13	20	2,8	13	41	377	703
НЗ-15	15	3,3	5,2	28	489	671
СЗ-13	5	1,2	1,4	22	254	564

При анализе сорбции урана на грунтах из разных объектов при использовании различных составов было установлено, что использование смеси органического вещества с фосфатами приводит к максимальному увеличению его иммобилизации. Добавление сахара не приводило к снижению иммобилизации урана, несмотря на возможное образование его растворимых форм. Добавление фосфатов в концентрации 200 мг/л в виде гидрофосфата положительно сказывается на иммобилизации урана.

7.8. Оценка изменения минерального и элементного состава пород при биообрастании

На основании лабораторных и полевых экспериментов проведен анализ изменений элементного и минерального составов грунтов водоносных горизонтов до и после протекания микробных процессов.

7.8.1. Накопление органического вещества

Добавление глюкозы к двум пробам песчаника отобранных из зоны загрязнения (В) и незагрязненной зоны (А) подземного горизонта в районе ПАО АЭХК, привело к стимулированию микробного комплекса и развитию на них микробных биопленок (рис.75). На обеих пробах грунта исходный уровень дыхательной активности микробного комплекса отличался незначительно несмотря на то, что на пробе А наблюдали изначально более высокое содержание органического вещества. Меньшее содержание органического вещества на пробе Б

возможно, связано с его частичным потреблением в условиях загрязнения нитратом. В условиях культивирования более интенсивное накопление органического вещества биопленки происходило на породе В (0,26 масс.%). В обеих пробах максимум развития биопленки приходился на 7 сутки. Значения интенсивности микробного дыхания в пробе В были несколько выше, чем в пробе А в течении всего эксперимента.

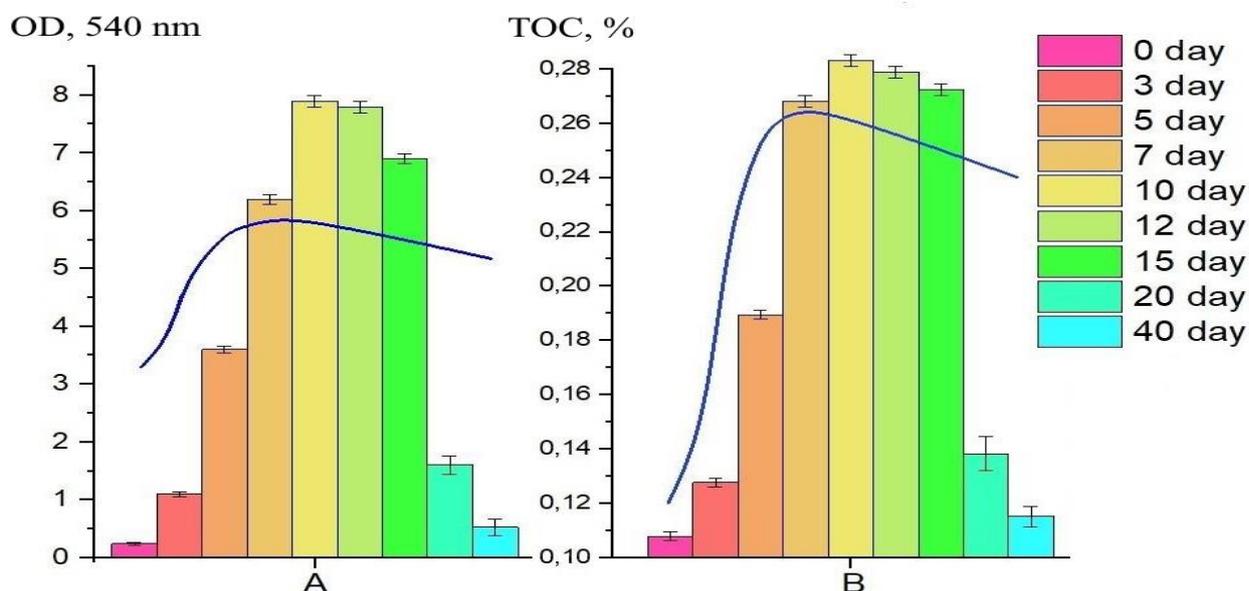


Рисунок 75. Дыхательная активность прикрепленных сообществ по данным МТТ теста (OD = 540 nm) и образование органического вещества на породах из незагрязненного (А) и загрязненного участка подземных вод вблизи АЭЖК.

Визуализация микробных биопленок методом конфокальной лазерной микроскопии позволила получить серию микрофотографий (рис. 76) и получить данные о содержании белков, нуклеиновых кислот (клетки) и полисахаридов в биопленках на разных сроках эксперимента (таблица 81).

Таблица 81. Общая площадь биопленки на пробах, а также содержание белка (P), нуклеиновых кислот (NA) и полисахаридов (S) и общей биопленки (Bf), %

проба	0				20 сутки				40 сутки			
	P	S	NA	Bf	P	S	NA	Bf	P	S	NA	Bf
A	0,05	0,3	1,3 ±0,3	4,1 ±0,6	2,03	1,8	3,8 ±1,8	37,3 ± 9,3	3,2	0,7	1,8 ±0,9	12,3 ±3,9
B	0,05	0,4	3 ± 0,5	14± 0,8	1,8	2,2	13,7 ±9,6	51,7 ± 23,6	2,8	1,08	7,1 ±3,4	42,9 ±14,6

P – содержание белка, г/л; S содержание сахаров, г/л; NA – площадь нуклеиновых кислот, %; Bf – общая площадь биопленки, %

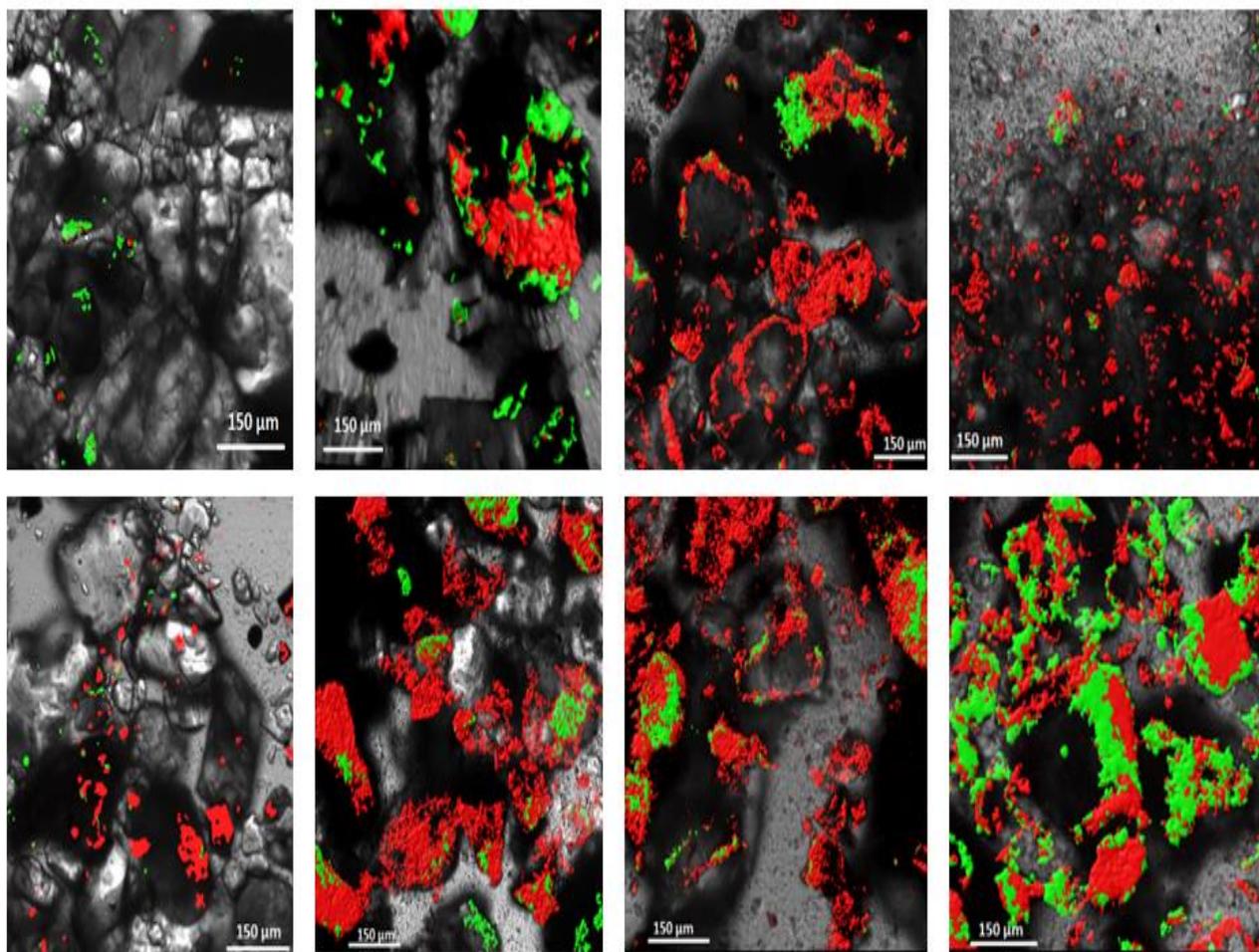


Рисунок 76. Микрофотографии образцов А (верхний ряд) и В (нижний ряд), полученные на конфокальном сканирующем микроскопе (0, 10, 20, 40 суток).

Установлено, что в пробе В до начала эксперимента общая площадь биопленки, содержание клеток и полисахаридов было больше, чем в пробе А. Таким образом, основное органическое вещество в пробе А, было представлено не биопленкой. Длительный контакт пробы Б с техногенными растворами привел к ее повышенному микробному биообращению.

Важно отметить, что при лабораторном стимулировании общая площадь биопленок на пробе Б была в 1,5-3 раза выше, чем на пробе А, и к 20 суткам покрывала около 50 % всей площади образца, к 40 суткам на пробе А была более значительная деградация биопленки, чем на пробе Б. Интересно отметить, что биохимический состав биопленок двух проб песчаника значительно отличался. Так, на пробе А в составе биопленки присутствовало гораздо больше белков, а на пробе Б полисахаридов. Судя по количеству нуклеиновых кислот, общая численность клеток при однократной интенсификации микробного комплекса глюкозой была больше на пробе грунта из загрязненного участка (В). Возможно высокое содержание

полисахаридов на пробе Б можно объяснить защитой от токсического стресса при высоком содержании нитратов в пробе.

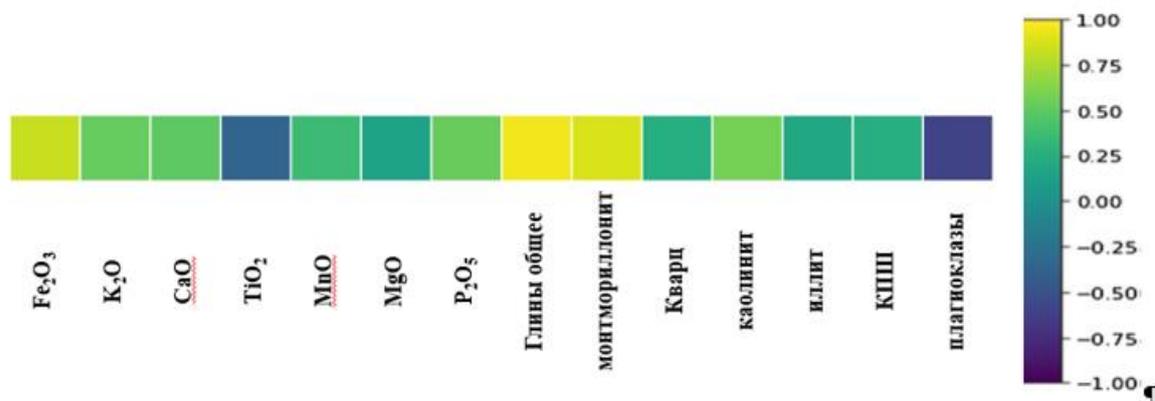


Рисунок 77. Корреляция площади биообрастания грунтов и их минерального и элементного составов.

Проведена оценка площади покрытия полисахаридным матриксами пород из различных объектов и установлено, что максимальное биообрастание характерно для пород с высоким содержанием железа и глинистой фракции, в первую очередь, минералов типа монтмориллонита, например на АЭХК ЭХЗ и НЗХК (рис.77).

Роль микробных биопленок в иммобилизации урана. Образование микробных биопленок на поверхности пород может изменить механизмы иммобилизации радионуклидов на них. Для оценки возможных механизмов иммобилизации урана на биопленке был выделен О-полисахарид денитрифицирующей бактерии *Pseudomonas veronii* A-6-5, типичного обитателя микробных биопленок и проведена оценка его структуры с использованием методов 1D и 2D ¹H а также ¹³C ЯМР спектроскопии.

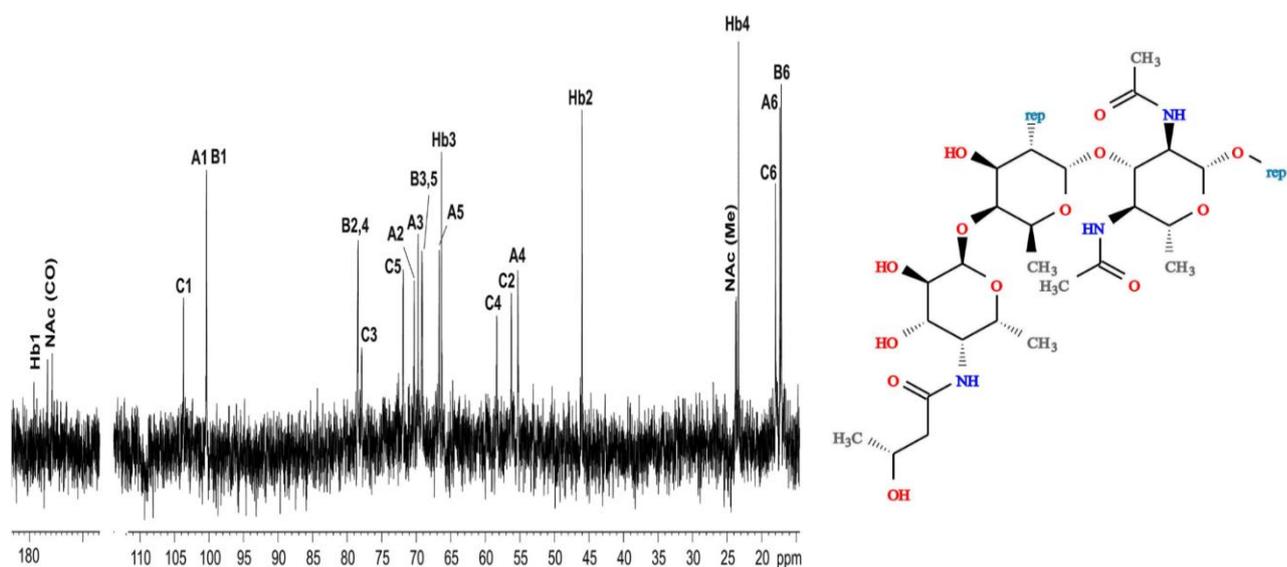


Рисунок 78. Спектр ЯМР ¹³C О-полисахарида *P. veronii* A-6-5 и схема структуры мономера о-полисахарида.

Установлено, что в составе мономера о-полисахарида *P. veronii* A-6-5 присутствует 3 сахаридных остатка, один из них содержит N-ацетильную группу и один 3-гидроксibuтанольную (рис. 78б)

Проведен анализ взаимодействия химических групп олигосахаридов с уранил-нитратом с использованием методов ЯМР и ИК-спектроскопии. В спектре ЯМР ¹³C в присутствии нитрата уранила обнаружены смещения сигналов в слабое поле для C-1 и C-3.Hb (d 0,1), C-2 NAc (d 0,06) и C-3 остатка A (d 0,07) (рис.79).

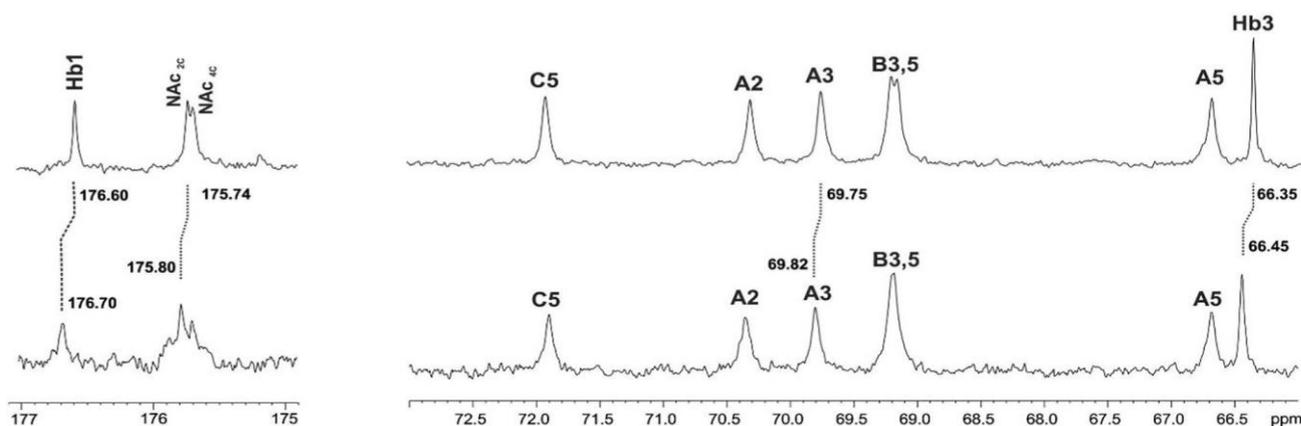


Рисунок 79. Фрагменты спектров ЯМР ¹³C полисахарида в отсутствие нитрата уранила (вверху) с UO₂(NO₃)₂ (внизу). 1. NAc2C и NAc4C относятся к СО-сигналам групп NAc при C-2 и C-4 остатка С. Спектры записывали при 50°C и рН 2.

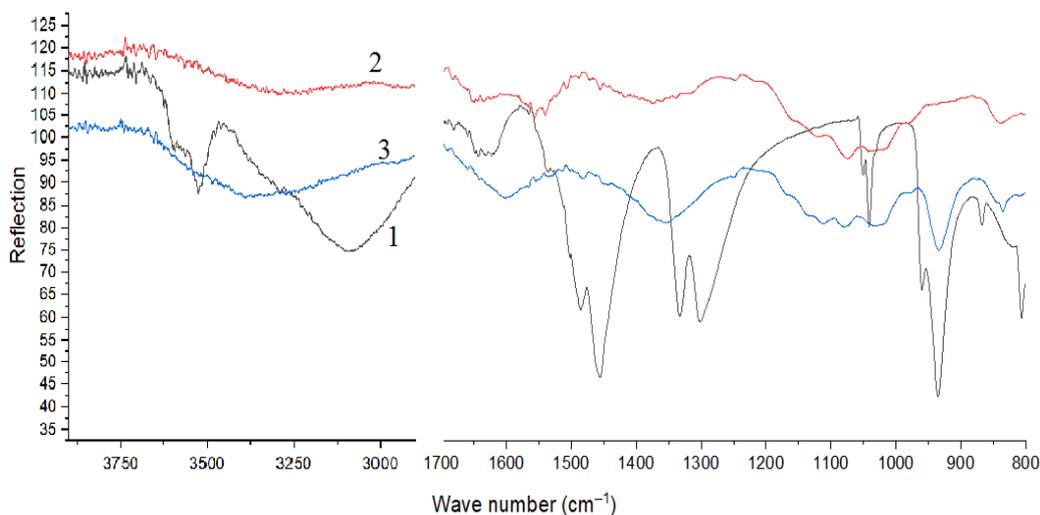


Рисунок 80. ИК-Фурье НПВО спектры раствора полисахарида *Ps. veronii* A-6-5, уранил-иона и комплекса уранила с полисахаридом.

Смещение полосы колебаний карбонильной группы в ИК-НПВО спектре ($\nu(\text{C}=\text{O})$) на 40 cm^{-1} указывает на образование новой координационной связи между уранилом и полисахаридом. Также на спектре присутствует пик поглощения свободного нитрат-аниона при

1384 cm^{-1} , что позволяет предположить, что при координации полисахарида происходит вытеснение нитрат-аниона во внешнюю сферу комплекса.

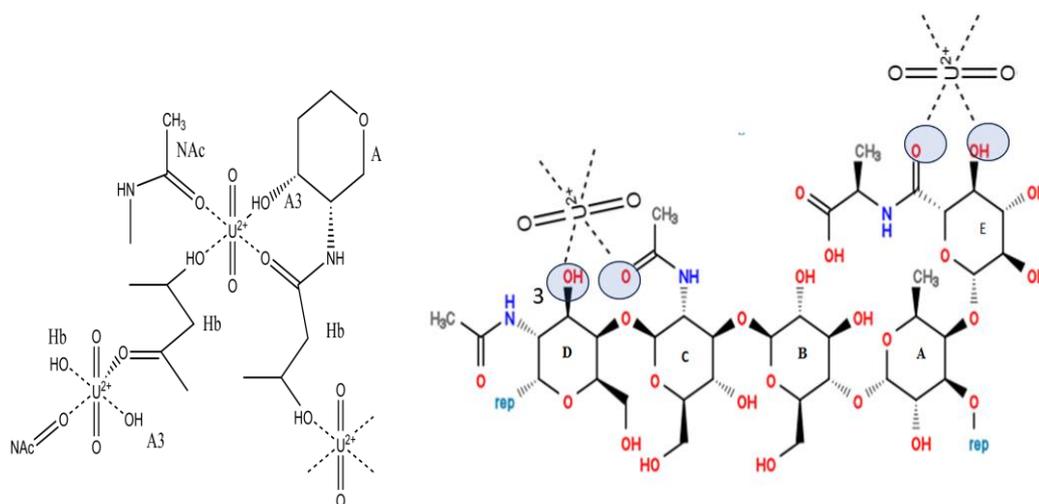


Рисунок 81. Схема хелатирования уранила с функциональными группами полисахарида *Ps. veronii* A-6-5. (A) *Shewanella xiamenensis* DCB 2-1(Б)

Таким образом, на основании совместного анализа данных ИК и ^{13}C ЯМР спектров можно заключить, что хелатирование иона уранила происходит преимущественно за счет карбонильных, гидроксильных групп полисахарида. При этом, донорные атомы кислорода некоторых карбоксильных и гидроксильных групп О-полисахарида вытесняют атомы кислорода бидентатных нитрат-ионов из координационной сферы U(VI) во внешнюю сферу. Атомы кислорода полисахарида располагаются в экваториальной плоскости уранил-катиона, при этом аксиальная симметрия UO_2^{2+} сохраняется, поскольку в ИК-спектре присутствует нерасщепленная полоса при 934 cm^{-1} . Образование таких структур может существенно влиять на миграцию уранила в подземных водах путем его иммобилизации на микробных биопленках, покрывающих породы.

Роль микробных биопленок в иммобилизации технеция. Несмотря на то, что пертехнетат является анионом, и имеет мало возможностей для взаимодействия с органическими биоплёнками, в некоторых случаях возможно его взаимодействие по ионному механизму с протонированными амино-группами, а также, за счет формирования водородных связей. На примере биомассы *Spirulina Platensis* установлено взаимодействие перрената (химического аналога пертехнетата) с клетками за счет карбонильных и амидных групп на их поверхности (рис. 82). Полосы поглощения в области $1600\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$ указывают на присутствие COO^- ($\text{vas}(\text{COO}^-)$ и $\text{vs}(\text{COO}^-)$), а также амидных групп. Контрольный FTIR-спектр (рис. 81 а) биомассы спирулины показал присутствие в спектре широких интенсивных полос поглощения в области $1200\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$, отвечающих колебаниям групп C-O, C-O-C, P=O. Спектр биомассы

после добавления перрената (рис.81b) показал появление полосы валентных колебаний Re-O перренатной группы в спектре в области 900cm^{-1} .

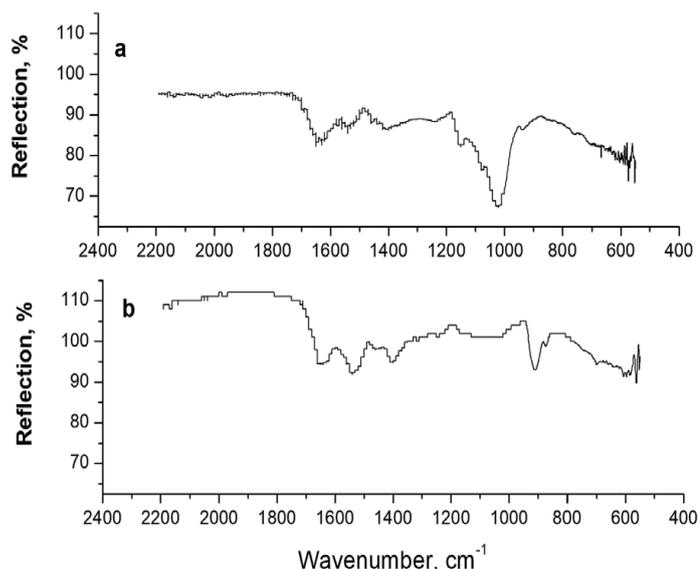


Рисунок 82. ИК-Фурье НПВО спектры перрената аммония с клетками *Spirulina platensis*

Наблюдается смещение полосы Re-O из $\nu 900\text{cm}^{-1}$ в высокочастотную область и ее расщепление на две части $909\text{-}911$ и 870 cm^{-1} . Это свидетельствует о снижении симметрии перренат-иона вследствие его взаимодействия с органическими лигандами.

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 (рис.82). 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 $2,942\text{ \AA}$, в комплексе с гуанианом четыре связи с межатомными расстояниями $2,879$, $3,057$, $2,772$ и $3,053\text{ \AA}$ (рис 82).

Таким образом, водородные связи при взаимодействии пертехнетата с азотом в гетероциклических молекулах, входящих в состав белков и нуклеиновых кислот поверхности клеток играют важную роль в его иммобилизации (рис.83). В этом случае, водородные связи могут образовываться как с гетероатомом азота в самом цикле, так и с азотом аминогрупп вне цикла. Кроме того, слабые невалентные взаимодействия могут происходить между пертехнетатом и карбоксильной группой гистидина.

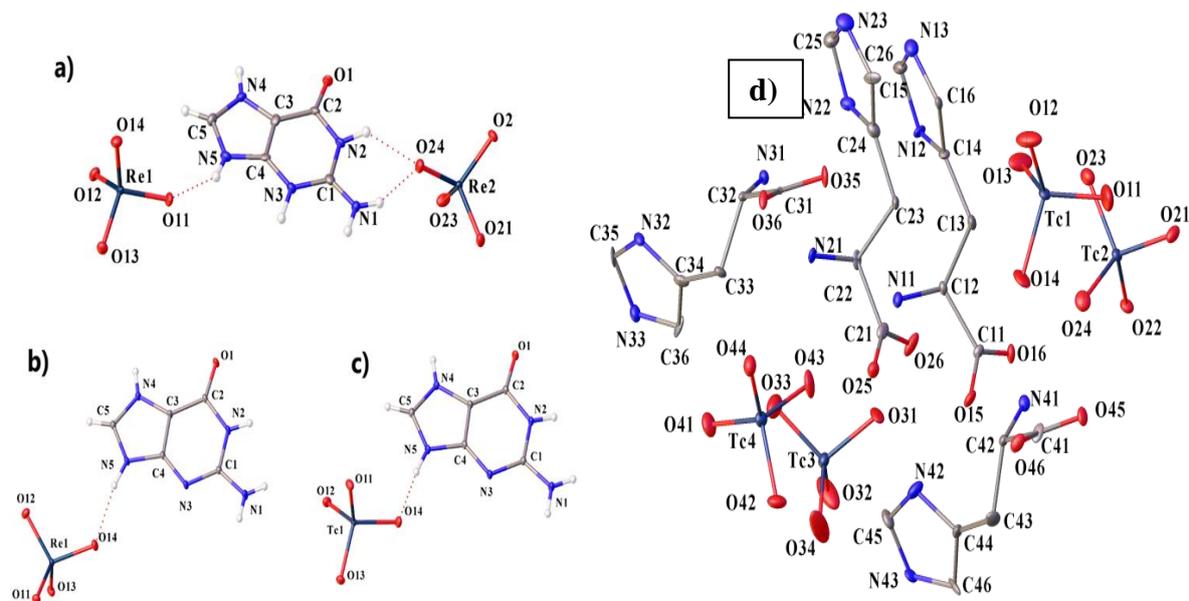


Рисунок 83. Молекулярная структура (a) $\text{H}_2\text{Gua}(\text{ReO}_4)_2$, (b) HGuaReO_4 , (c) HGuaTcO_4 и (d) NHisTcO_4 при 100 К, включая названия атомов. Эллипсоиды смещения нарисованы с 50% вероятностью, атомы водорода в NHisTcO_4 опущены для ясности.

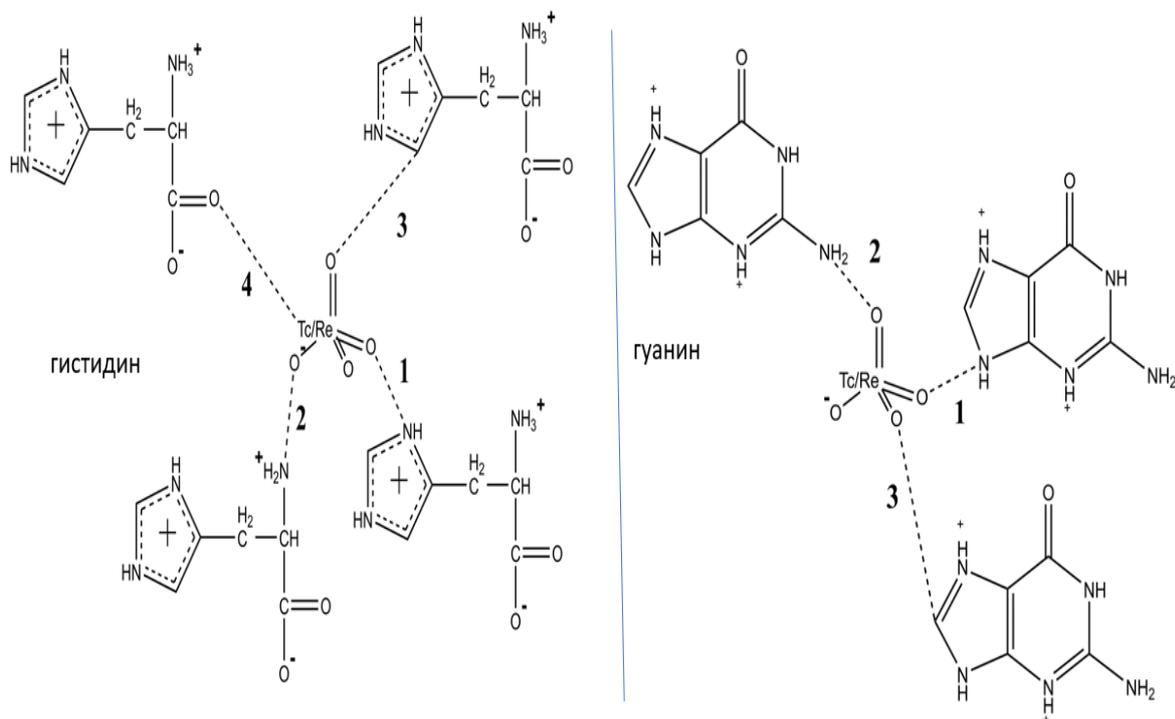


Рисунок 84. Схема взаимодействия пертехнетата с гистидином а гуанином 1. N-H...O с ароматической аминогруппой; 2. N-H...O с аминогруппой; 3. C-H...O с CH или CH_2 группой; 4. анион...анионное C-O...Tc с карбоксильной группой.

Для анализа роли органического вещества биопленки в восстановительной иммобилизации радионуклидов из подземных вод были выделены чистые культуры микроорганизмов, с которыми были проведены эксперименты по восстановлению технеция и урана чистыми культурами.

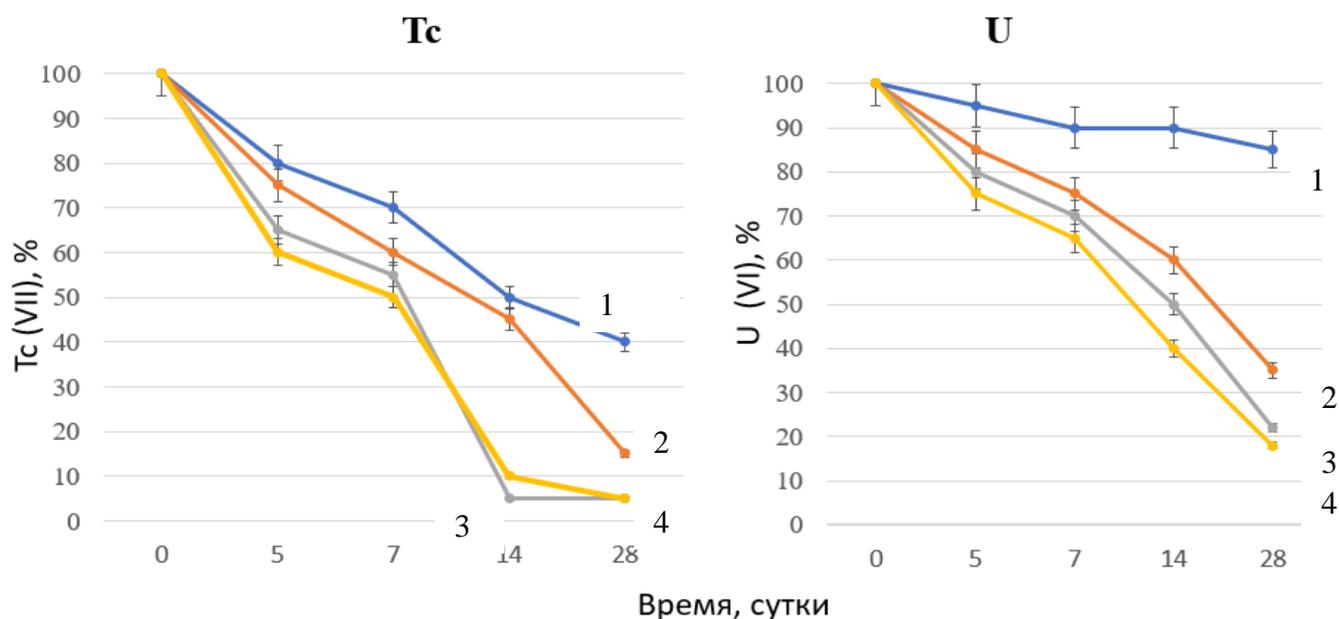
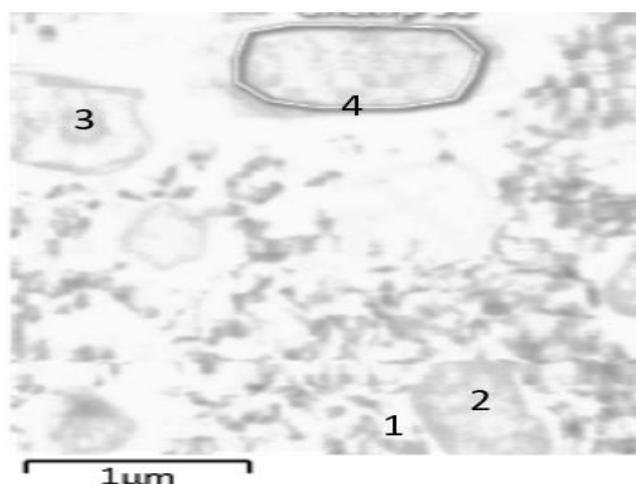


Рисунок 85. Восстановление технеция и урана чистыми культурами и микробным сообществом биопленок *Paenibacillus jamilae* (1), *Pseudomonas veronii* (2), *Shewanella xiamenensis* DCB 2-1 (3), Сообщество (4).

Установлено, что культуры родов *Paenibacillus*, *Bacillus* и *Shewanella* были способны восстанавливать и технеций, и уран при исходной в концентрации 10^{-3} Моль/л (рис.85). Линия 5 показывает восстановление металлов сообществом биопленки на породе В2-37, Эффективность восстановления технеция штаммом *S.xiamenensis* была выше, чем сообществом пород.



	Локализация пучка	U масс. %
1	вокруг клетки	0.97
2	клетка целиком	0.87
3	центр клетки	0.38
4	клеточная стенка - периплазма	1.16

Рисунок 86. Микрофотографии срезов. клеток *Pseudomonas veronii* а-6-5 и содержание урана в различных участках масс. %

На микрофотографии (рис.86) приведены микросрезы клетки штамма *Pseudomonas veronii* а-6-5 после суточной инкубации с уранил нитратом, показано, что уран

преимущественно накапливается в периплазматическом пространстве около клеточной стенки, где расположены фосфолипиды клеточной мембраны и о-полисахариды клеточной стенки.

7.8.2 Образование аутигенных минеральных фаз

После стимулирования микробного сообщества образовались благоприятные условия для осаждения биогенных фаз. В результате в ряде проб образовался черный сульфидный осадок (рис. 87).



Рисунок 87. Фотографии флаконов после протекания процесса биоочистки пробы. Слева направо: сахар+молочная сыворотка, Сахар+меласса+сыворотка, Сахар+меласса+сыворотка+ацетат натрия, проба без добавок.

При оценке изменения состава грунтов после микробного воздействия в лабораторных и полевых экспериментах (табл. 82) установлено накопление S, P, Mn. Для Fe наблюдали разнонаправленную тенденцию: в лабораторных экспериментах в пробах ЭХ-1/1 и СЗ-15 происходило восстановительное растворение железа и его выщелачивание из твердой фазы, в полевых экспериментах во всех случаях наблюдали увеличение содержание железа в твердой фазе, вероятно в результате реокисления или образования сульфидных и карбонатных фаз. Увеличение потерь при прокаливании говорит об образовании карбонатного или органического углерода и увеличении содержания гидратной воды. Снижение содержания Na и K свидетельствует о вероятном растворении минеральных фаз (альбит, КПШ и др.).

Поведение Са в водах при биологической активации было разнонаправленно: для проб ЭХ-1-1 и СЗ-15 в лабораторных и полевых условиях наблюдается увеличение его содержания, вероятно за счет отложения кальцита. В пробе АЭ-321 в лабораторном эксперименте концентрация Са снизилась, возможно, за счет частичного растворения Са монтмориллонита или растворения кальцита. Важно отметить, что во многих пробах и в лабораторном и полевом экспериментах наблюдается снижение содержание Si, что может быть связано с растворением глинистых и силикатных минералов. На основании анализа ДСК в процессе микробной трансформации грунта Б2-32 отмечено полиморфное превращение α -кварца в β -кварц и его частичное растворение. Обнаружено растворение смешанослойного минерала смектит-иллит и уменьшение в межпакетном пространстве катионов Са и Mg. Обнаружено увеличение содержание гетита, образование сидерита и аморфного кремнезема.

Таблица 82. Изменение состава пород до и после микробного воздействия в лабораторных и полевых экспериментах (на примере Б2-37 и ЭХ-1/1)

Фазы	Б2-37			АЭ-321		ЭХ-1/1			СЗ-15	
	до	после	поле	до	после	до	после	поле	до	после
ППП1000	1,5	2,0	2,2	2,2	3,0	2,0	2,6	3,1	5,8	6,7
Na ₂ O	2,0	1,5	2,1	1,2	0,8	1,9	0,7	1,2	3,9	3,7
MgO	0,7	1,0	0,9	1,4	1,5	1,1	0,8	1,4	1,2	1,5
Al ₂ O ₃	10,2	8,4	9,1	13,4	8,7	14,4	15,9	12,2	14,9	11,9
SiO ₂	81,1	76,1	78,1	75,7	64,5	67,3	57,6	56,3	61,7	55,2
K ₂ O	2,1	1,8	1,3	2,9	3,2	3,8	3,4	2,2	3,3	2,1
CaO	1,6	1,8	1,7	1,5	0,7	3,5	2,1	4,3	3,9	4,1
TiO ₂	0,5	0,4	0,6	0,8	0,8	0,8	0,7	0,8	0,7	0,8
MnO	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,28	0,1	0,1
Fe ₂ O ₃	2,3	3,4	3,8	2,9	3,3	5,6	5,1	6,4	4,0	3,1
P ₂ O ₅	0,1	0,1	0,1	0,1	0,21	0,1	0,34	0,41	0,2	0,3
S общ	<0,02	0,1	0,2	<0,02	0,6	1,7	2,1	2,5	0,3	1,6

*Погрешность измерения не превышала 10%

*среднеквадратическое отклонение между проворностями не превышало 7%

Установлено накопление в результате биологических процессов ряда элементов, включая S, P, Mn (табл.82). Для железа наблюдали разнонаправленную тенденцию: в лабораторных экспериментах в пробах ЭХ-1/1 и СЗ-15 происходило восстановительное растворение железа и выщелачивание его из пробы, в полевых экспериментах во всех случаях наблюдали увеличение содержание железа, вероятно в результате реокисления или образования сульфидных и карбонатных фаз. Увеличение во всех случаях потерь при прокаливании говорит об отложении карбонатного или органического углерода и увлечении содержания гидратной воды. Снижение содержания Na и K говорит о вероятном растворении минеральных фаз (альбит, КПШ и др.). Поведение Ca в водах при биологической активации также было разнонаправленно: для проб ЭХ-1-1 и СЗ-15 в лабораторных и полевых условиях наблюдается увеличение его содержания вероятно за счет отложения кальцита. В пробе АЭ-321 в лабораторном эксперименте концентрация Ca снизилась, возможно, за счет частичного растворения Ca монтмориллонита или растворения кальцита. Важно отметить, что во многих пробах и в лабораторном и полевом экспериментах наблюдается снижение содержание Si, что может быть связано с растворением глинистых и силикатных минералов.

Оценка изменения минерального состава грунтов в результате протекания микробных процессов была проведена с использованием ряда методов. На основании анализа ДСК в процессе микробной трансформации грунта Б2-32 отмечено полиморфное превращение α -кварца в β -кварц и его частичное растворение. Обнаружено растворение смешанослойного минерала смектит-иллит и уменьшении в межпакетном пространстве катионов Ca и Mg аллофана, а также увеличение содержание гетита, образование сидерита и аморфного кремнезема.

7.8.3. Изменение состава глинистой фракции

Минеральный состав фоновой пробы (А) (рис. 88) отражает довольно типичную картину для терригенных пород изучаемой области с высоким содержанием кварца, полевых шпатов, примесью карбонатов и довольно невысоким содержанием глинистых минералов с преобладанием смектита.

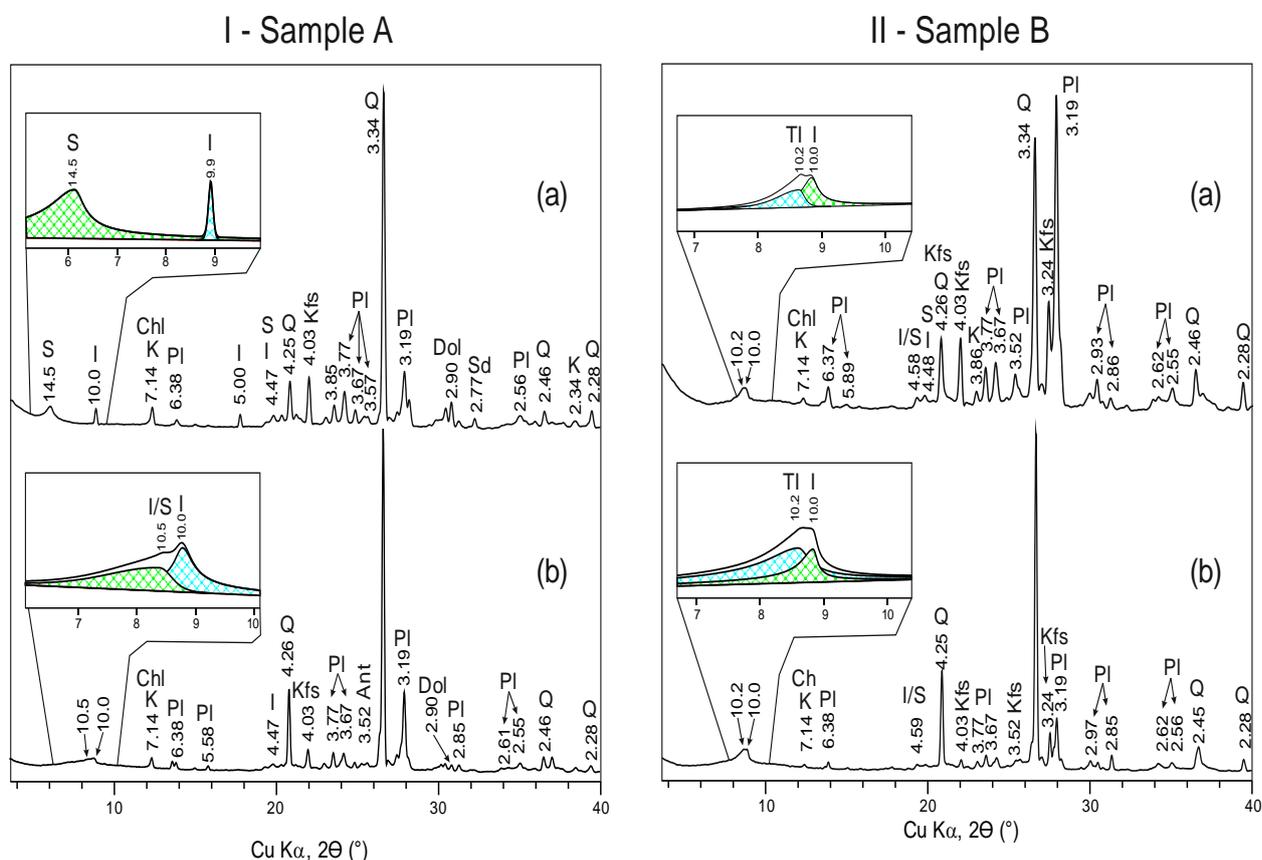


Рисунок 88. Рентгеновские дифракционные картины изученных образцов: а – до микробного воздействия, б – после микробного воздействия, I – образец фоновый песчаника (А), II – образец техногенно-измененного песчаника (В). Минеральный состав – S – smectite, I – illite, TI – technogenetic illite, K – kaolinite, Ch – chlorite, Q – quartz, Kfs – K-field spars, Pl – plagioclase, Dol – dolomite, Sd – siderite. Во врезках показаны увеличенные фрагменты дифракционных картин в области изменений основных отражений глинистых минералов. Межплоскостные расстояния даны в ангстремах.

Техногенное воздействие на песчаники пробы В привело к значительному преобразованию минерального состава, выраженном в виде трансформации смектитовых (набухающих) глинистых минералов с формированием новой фазы, названной в работах В. В. Крупской «техногенный иллит» [Krupskaya и др., 2020]. В остальном, состав техногенных песчаников был довольно близок к фоновым, за исключением отсутствия карбонатов, видимо растворенных вследствие влияния техногенных вод.

В результате микробного воздействия можно отметить два направления в изменении минерального состава. 1 – растворение карбонатов; 2 – изменения в составе глинистой компоненты. Наиболее яркие изменения в составе глинистых минералов отмечены для фоновых песчаников (А) и проявляются в виде преобразования набухающих смектитовых минералов в слабо-набухающие иллито-подобные фазы со смещением основного дифракционного рефлекса на 14Å до 10.5Å (Рис 87 -a,b). Кроме того, в фоновых песчаниках наблюдается уширение профиля линии отражения (001) иллита после микробного воздействия, что может возникать в результате деструкции структуры с уменьшением размеров кристаллитов.

В виду того, что эксперименты проводились на очень небольшом количестве материала, в изучаемый обр. техногенного песчаника В попали относительно крупные кристаллы плагиоклаза, что привело к увеличению его содержания. При этом отчетливо видно, что значимых изменений в профилях глинистых минералов и в содержании других минералов не отмечено.

При анализе грунтов до и после микробного преобразования методом ДСК/ДТГ установлено, что по термическим кривым наблюдаются следующие изменения, связанные с минеральным составом и изменением свойств минералов (рис. 89). Содержание монтмориллонита в пробе становится меньше, о чем свидетельствует уменьшение потери массы на термогравиметрической кривой в интервале температур $450\text{--}650^\circ\text{C}$ с 0,84 до 0,26%, а также уменьшение интенсивности эффектов, подтверждающих кальциево-магнезиальную природу монтмориллонита.

Содержание аморфной фазы в образце увеличивается. Об этом можно судить по увеличению потерь массы в низкотемпературном интервале. Количество гетита и сидерита уменьшается с 1,8 до 0,9%. Скорее всего, железо также переходит в аморфное состояние. Это подтверждает максимум при температуре 198°C на кривой ДСК образца, снятого после насыщения этиленгликолем. На кривых ДСК фиксируется эндоэффект при температуре 571°C в исходном образце, при 579°C – в модифицированном, отвечающий полиморфному превращению α -кварца в β -кварц. На кривой ДСК образца Б-2-М эффект менее интенсивный и «размытый», что свидетельствует о растворении кварца в процессе эксперимента.

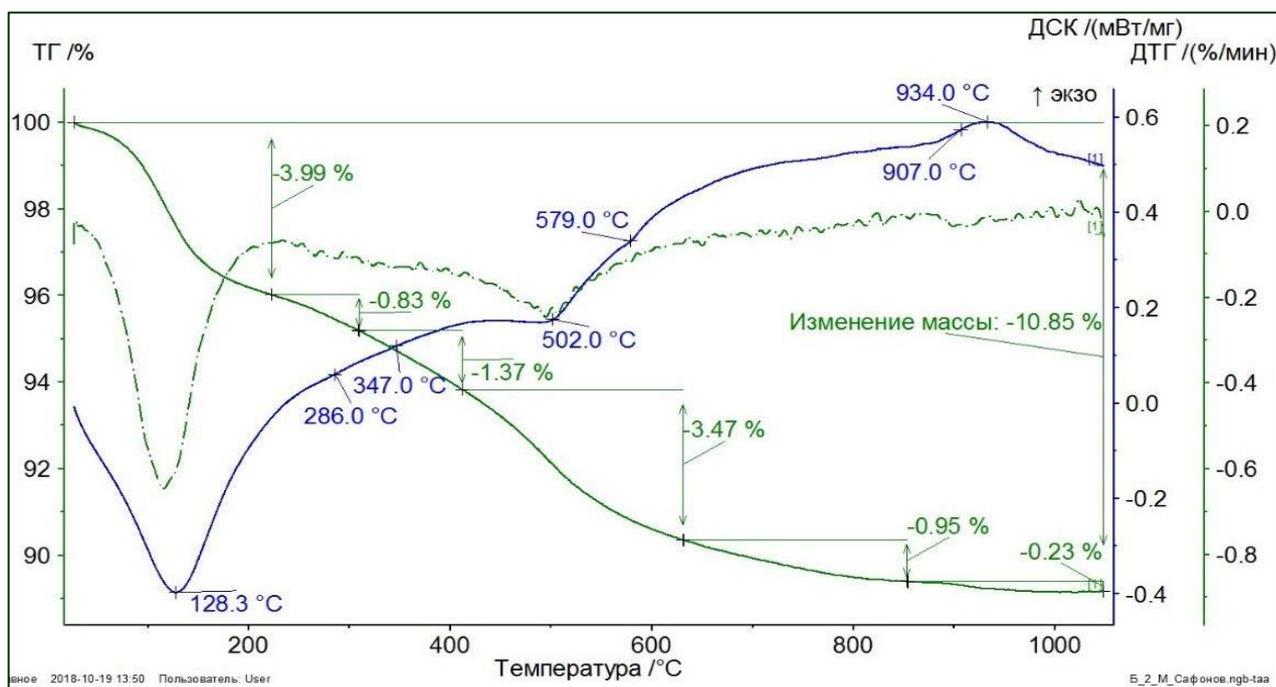
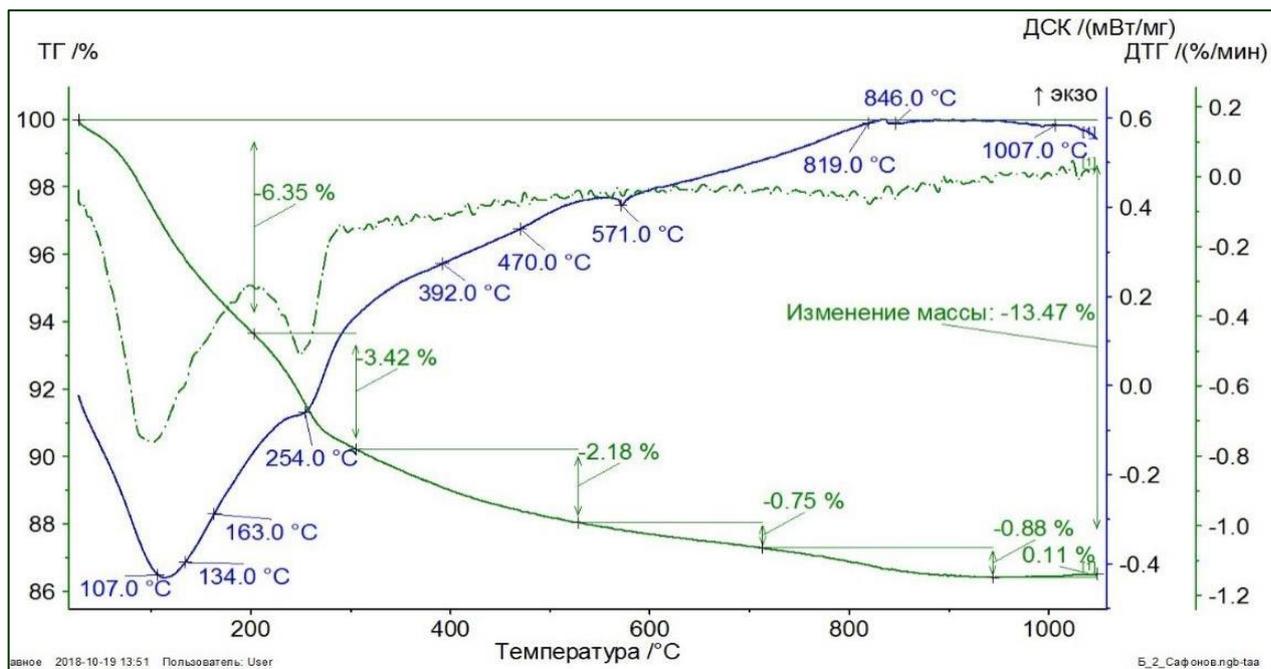


Рисунок 89. Термические кривые образца Б-2 и Б-2-М до и после микробного преобразования соответственно.

На кривой ДСК исходного образца первый эндоэффект, отвечающий за дегидратацию физически связанной воды в минерале, раскладывается на три составляющие с максимумами при 107, 134 и 163°C. Первые два отвечают за дегидратацию смешанослойного минерала смектит-иллит, второй – за преимущественно Ca-Mg состав обменных катионов в межпакетном

пространстве монтмориллонита. На кривой модифицированного образца, эндоэффект в температурном интервале 30-220°C имеет другую форму, практически не осложнен перегибами. По термогравиметрическим кривым установлено, что в этом интервале потеря массы уменьшается с 6,35 до 3,99%, что свидетельствует о растворении глинистого минерала и уменьшении в межпакетном пространстве катионов Са и Mg.

На кривой ДСК исходного образца в интервале температур 220-300°C наблюдается эндоэффект, связанный с дегидратацией аллофана. Его идентификация подтверждается четким пиком с максимумом при 254°C на кривой ДТГ (дифференциальной термогравиметрии). Аллофан также характеризуется экзоэффектом при температуре 846°C. На кривой, снятой с модифицированного образца, эндоэффект аллофана практически исчезает. Это можно объяснить переходом его в каолинит, который идентифицируется на кривой ДСК образца Б-2-М эндоэффектом в интервале температур 400-600°C с максимумом при температуре 502°C.

Небольшое содержание гетита в пробе идентифицируется по температурному интервалу 300-370°C. Его количество увеличивается в модифицированной пробе. Возможно, в пробе Б-2-М произошло образование сидерита (его диссоциация накладывается на процесс дегидроксилизации каолинита).

Сидерит идентифицируется в образце Б-2-М по четкому, немного выположенному экзоэффекту при температуре 934°C и потерям массы в этом интервале на термогравиметрической кривой (0,23%). Как видим, на кривых исходного образца этих эффектов не наблюдается.

7.8.4 Оценка микробного преобразования железистых минералов

Поскольку одним из наиболее важных элементов является железо, его преобразованию уделено большое внимание. По данным ряда методик химического анализа форм железа, используемых в почвоведении, в лабораторном эксперименте с грунтом Б2-32 после микробного воздействия в течение года отмечается семикратное уменьшение содержания общего (валого) железа и значительное перераспределение форм железа (табл. 83). Поскольку до конца эксперимента наблюдались восстановительные условия, при этом из-за невысокого содержания сульфатов в пробе не образовалось значимых количеств сульфида, значительного переотложения аутигенных железистых минералов не наблюдалось. Значительное уменьшение содержания общего железа позволяет говорить о восстановительном растворении первичных и вторичных железистых минералов, включая глинистые минералы. Отмечен переход от окристаллизованных форм к аморфным минеральным формам железа.

Таблица 83. Распределение несиликатных форм железа и Fe^{2+}/Fe^{3+} до и после микробного воздействия на образец Б2 в водной среде, %

	формы	До м/о	после м/о	г	п
	Fe^{2+}	0,16	0,16	-	-
	Fe^{3+}	2,61	0,26	-	-
1	валовое (общее)	2,78	0,42	2,45	0,32
2	силикатное	2,10	0,19	2,10	0
3	несиликатное	0,68	0,22	0,53	0,15
4	окристаллизованное	0,31	0,00	0,06	0,25
4а	несиликатных сильноокристаллизованных соединений	0	0	0	0
4б	несиликатных слабоокристаллизованных соединений	0,31	0,00	0,10	0,21
5	несиликатных аморфных соединений	0,37	0,22	0,35	0,02
5а	связанное с органическим веществом	0,37	0,08	0,33	0,04
5б	минеральных аморфных соединений	0	0,14	0,00	0

Таким образом, в пластовых условиях после снижения активности микробных процессов при исчерпании субстрата ожидаем переход редокс-потенциала в окислительную область, что приведет к образованию окисленных железистых аутигенных минеральных фаз, способствующих дополнительной иммобилизации радионуклидов. При этом важным фактором образования железистых минеральных фаз при протекании микробных процессов является повышенное содержание сульфат-ионов, при восстановлении формирующих сульфидные железистые фазы.

Эксперименты микробного преобразования пирита, сидерита и гематита в течение 40 дней при комнатной температуре в герметично закрытых флаконах приведены на рисунке 90.

Наибольшая интенсивность выщелачивания железа наблюдается при микробных процессах при добавлении пирита и гематита, наименьшая при окислении сидерита. Это можно объяснить большим количеством железовосстанавливающих микроорганизмов в пластовой воде. При этом железо, которое вышло в раствор из минерала, будет преобразовываться, откладываясь в виде вторичных минеральных фаз, поскольку соединения железа +3 имеют меньшую растворимость, чем двухвалентного.

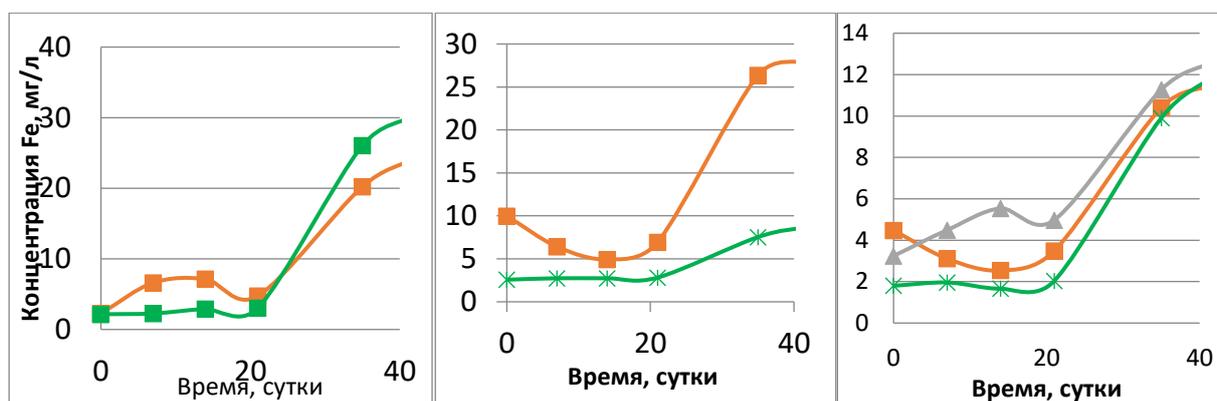


Рисунок 90. Выщелачивание железа из пирита (а) и биотита (б) сидерита (в) микробным сообществом Б2-32* Погрешность измерения не превышала 2% *среднеквадратическое отклонение между повторностями не превышало 7%.

Железо, выщелоченное из минералов, будет подвергаться дальнейшим преобразованиям. Наиболее интенсивно протекают процессы восстановления железа, которые приводят к образованию новых минеральных фаз, которые в большинстве рентгеноаморфны и трудно поддаются инструментальным методам анализа. Ниже приведены данные спектрального ^{57}Fe мессбауэрского анализа (таблица 84, рис. 91). Показано, что в образце присутствовала фаза трех и двухвалентного железа.

Таблица 84. ^{57}Fe hyperfine parameters of sample #3 at $T = 295\text{ K}$

спектр	фаза	d , mm/s	e^* , mm/s	H_{hf} , kOe	I , %
Fe(1)	Fe^{3+}	0.35(2)	-0.11(2)	509(6)	9(1)
Fe(2)	Fe^{3+}	0.37(1)	0.30(1)	-	57(4)
Fe(3)	Fe^{3+}	0.37(1)	0.98(1)	-	8(4)
Fe(4)	Fe^{2+}	1.11(1)	1.32(1)	-	20(3)
Fe(5)	Fe^{2+}	1.00(4)	1.10(5)	-	6(4)

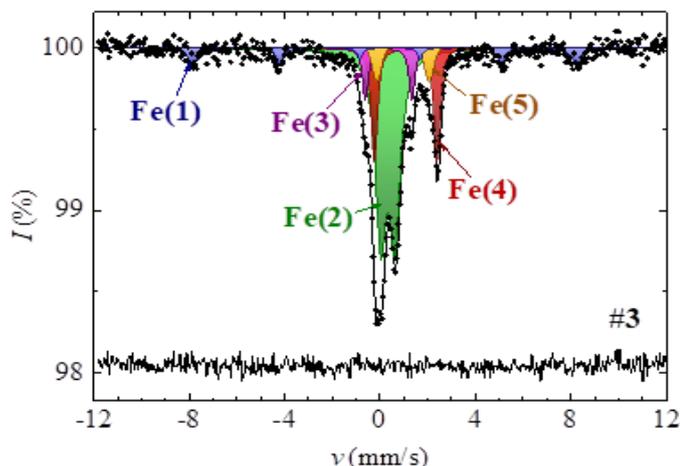


Рисунок 91. Спектр образца железистого осадка после восстановления ^{57}Fe .

Был проведен термодинамический расчет микробного преобразования минеральных фаз в программном коде PREEQC (таблица 85). В основе расчета лежали данные изменения еН полученные в эксперименте выщелачивания минералов. На основании расчета, установлено, что в результате микробного растворения железосодержащих минералов могут образовываться новые минеральные биогенные фазы, пирита, пирротина и троиллита.

Таблица 85. Значения индекса насыщения ($SI \geq 0$ фаза образуется) биогенных форм железа для верхнего горизонта

Eh, мВ	Fe(OH) ₂	Fe(OH) ₃	Hematite,	Pyrite	Pyrrhotite,	Troilite,
100	2,18	15,94	0,20	2,52	-4,04	11,38
0	2,10	15,78	-1,14	2,96	-6,74	11,81
-50	1,77	15,11	-2,03	2,97	-8,50	11,82
-200	-0,67	10,21	-4,71	2,97	-13,8	11,82
-300	-1,70	8,16	-8,37	2,97	-17,4	11,82
-400	-3,45	4,67	-22,60	2,97	-20,95	11,82

В результате сорбционных экспериментов установлено, что образцы, подвергшиеся микробному воздействию, по-разному изменяют сорбционные параметры, по сравнению с необработанными (таблица 86).

Таблица 86. Коэффициенты распределения радионуклидов на минералах до и после микробного выщелачивания, см³/г

минерал	Pu		Np		U	
	до	после	до	после	до	после
сидерит	5,4*10 ³	1*10 ³	6*10	4*10	5,1*10	3,3*10 ²
пирит	1,0*10 ³	4*10 ³	1*10 ²	2*10 ²	2,3*10	2*10 ²
биотит	1,1*10 ³	2*10 ³	2*10	6*10	2,1*10	4*10 ²

*среднеквадратическое отклонение между проворностями не превышало 7%

Сорбционная емкость сидерита падает в 5 раз для плутония, для нептуния остается без изменения, а для урана значительно возрастает (в 66 раз). Для пирита наблюдается четырехкратное увеличение сорбции плутония и 10 кратное увеличение сорбции урана. Для биотита происходит значительное увеличение сорбции по урану, и двухкратное по плутонию, для нептуния коэффициент распределения также вырастает, но не столь значительно. Для установления механизмов связывания было проведено последовательное выщелачивание по

методике Тесье (рис. 92). В случае пирита изменения в распределении форм нахождения сорбированного радионуклида по фракциям последовательного выщелачивания практически не наблюдалось. Вследствие высокого содержания пирита объем реагентов, необходимых для V фракции был увеличен, а также было увеличено время контакта, обработка на V стадии последовательного выщелачивания проводилась до прекращения реакции, которая бурно протекала практически до полного растворения исследуемых образцов как необработанного пирита, так и пирита после микробной обработки. Наибольшее количество сорбированного радионуклида на всех образцах выщелачивалось в ходе второй и третьей стадии обработки. Согласно литературным данным, это соответствует поверхностной сорбции или обменному механизму сорбции и аморфным фазам железа соответственно.

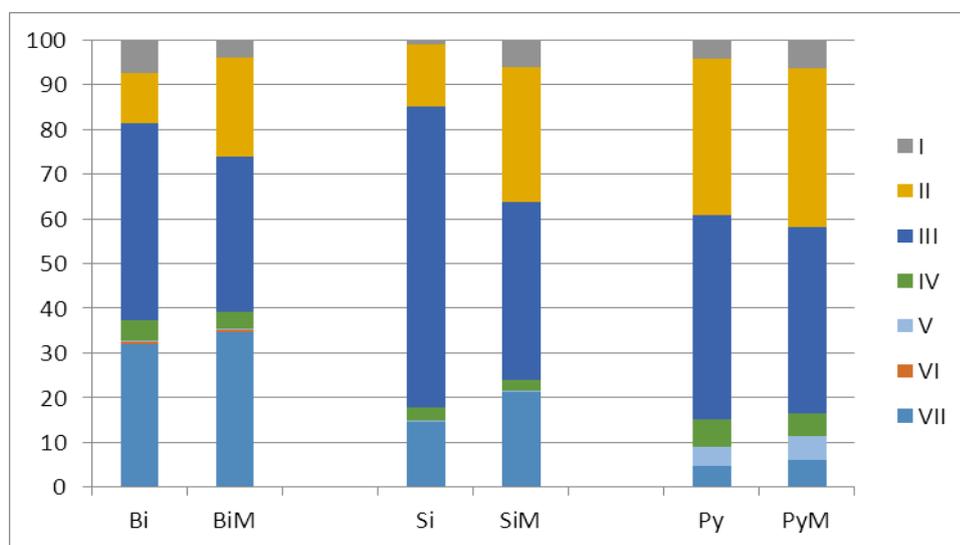


Рисунок 92. Распределение сорбированного плутония по формам нахождения на образцах минералов без обработки и после микробной обработки образцов.

Микробиологическая обработка образцов биотита и сидерита приводит к заметному перераспределению форм нахождения сорбированного плутония, при этом наблюдается значительное увеличение доли радионуклида, выщелачиваемой на второй стадии, а доля третьей фракции уменьшается. В случае нептуния степень сорбции на всех образцах была ниже соответствующих значений для плутония. Наибольшая степень сорбции наблюдалась на пирите. При этом микробиологическая обработка незначительно снижала долю сорбированного радионуклида, а доля более подвижных форм нептуния увеличивалась. В случае сидерита также можно отметить снижение доли сорбированного радионуклида для образцов после микробиологической обработки. При этом доля сорбированного радионуклида, находящегося в более подвижных формах, увеличивается. Биотит обладал более низкой сорбционной активностью по отношению к нептунью сравнительно с остальными исследованными материалами. При этом после микробиологической обработки коэффициент распределения

несколько увеличивается, а доля радионуклида, находящегося в подвижной форме, также увеличивается, как и во всех исследованных образцах минералов.

7.8.5. Образование карбонатных фаз

При потреблении органического вещества в процессе микробного дыхания произошло образование гидрокарбонатов, что привело к осаждению фаз биогенного кальцита на большинстве пород. Поскольку в составе пород методами рентгеновской дифракции из-за высокого содержания силикатных и алюмосиликатных минералов образование кальцита сложно идентифицировать, его образование установлено в эксперименте с пластовой водой с высоким содержанием кальция после добавления сахара.

На рисунке 94 приведена рентгенограмма супеси после микробного преобразования. На рентгенограмме видно, что в результате развития микроорганизмов в образце супеси наблюдается образование кальцита. Стоит отметить, что ранее образование кальцита было показано также методом сканирующей электронной микроскопии как в полевых, так и в лабораторных экспериментах.

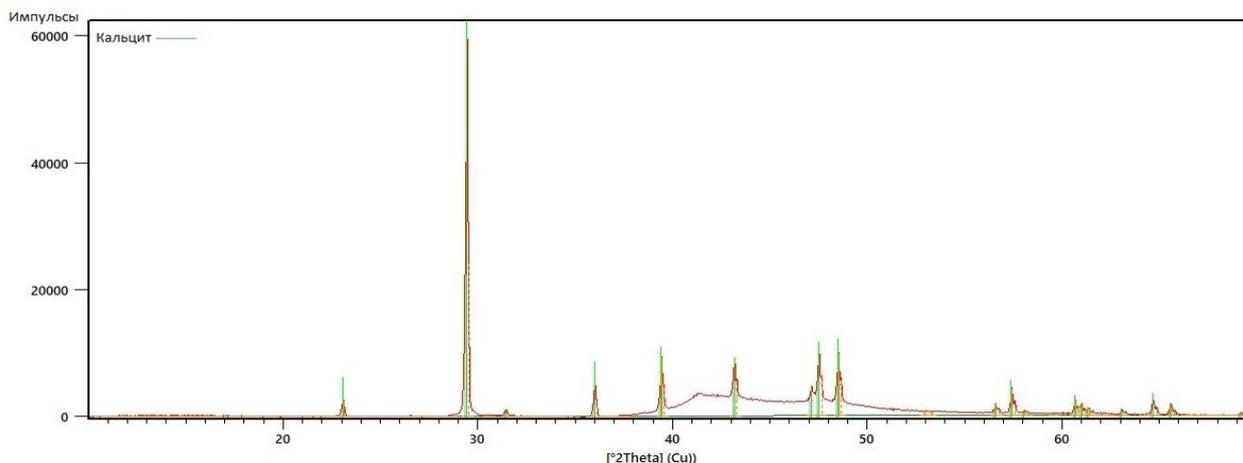


Рисунок 93. Рентгенограмма фазы биогенного кальцита (XRD) на образце супеси. Красный спектр образец, зеленый кальцит из базы данных.

Образование кальцита может повлиять на сорбцию стронция на породах. Для оценки этого процесса образцы глины, суглинка и супеси подвергли микробному обрастанию при добавлении сахара в течение месяца в присутствии нитрата.

В лабораторных исследованиях использованы образцы глин Корниловского месторождения (С), суглинистых (L) и песчаных пород (S), отобранных из глубинного водоносного горизонта (385 м), на территории хранилища жидких РАО Северский АО СХК. Корниловское месторождение глины расположено вблизи одноименного села в Томском районе Томской области. Элементный и минеральный составы исходных образцов представлены в таблице 87. Результаты экспериментальной оценки сорбции стронция горными породами после микробной нитратредукции приведены в табл. 88.

Таблица 87. Характеристика проб (С-глина, Д-суглинок, S-супесь), использованных в эксперименте по сорбции стронция

состав РФА образцов, %											
образец	ППШ	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	S
С	14.1	0.08	1.4	18.5	50.7	1.4	0.7	0.8	11.5	0.1	0.03
L	5.2	0.8	0.6	11.1	72.1	2.9	0.6	0.3	5.4	0.2	<0.02
S	1.7	1.3	0.3	6.4	85.6	1.8	0.9	0.2	1.3	0.05	<0.02
Минеральный состав											
Sample	Кварц	Каолинит	Монтмориллонит	Иллит	КПШ	Плагиоклаз					
С	55	20	18	1	3	2					
L	70	8	9	11	1	0,5					
S	93	1.5	1.5	3	0.5	0,5					

Таблица 88. Коэффициенты распределения Sr на Корниловской глине, суглинке и грунте Н-17 с содержанием глины до 5-10 масс.% до и после восстановления нитратов

Материал	K _d до нитратредукции	K _d после нитратредукции
Кониловская глина	50	57
суглинок	36	55
Грунт супесь	9	15

Некоторое увеличение сорбции стронция после процесса нитратредукции может быть связано с поглощением стронция в процессе углеродной минерализации, при соосаждении с кальцитом. На рис. 94 приведены данные моделирования фронта миграции стронция в колоночном эксперименте в ПК PREEQC за один год. Длина моделирующей колонны 10 м, дисперсия 0-0,3 м. Состав (мг/л) и физико-химические параметры раствора, первоначально заполняющего модельную колонку: Т 25°C; pH 8,16; Na⁺ 73,8; Ca²⁺ 16,54; Mg²⁺ 4,8; K⁺ 10; HCO₃⁻ 195,75; SO₄²⁻ 56,6; Cl⁻ 14. Состав (моль/л) физико-химические параметры перекачиваемого раствора: Т 25°C, pH 7, Na⁺ 1,5·10⁻¹; NO₃⁻ 0,15; Sr²⁺ 3,3·10⁻⁹. ЕКО – 13,7 мэкв/100 г, пористость 0,3. Можно отметить, что фронт миграции стронция в условиях нитратредукции отстает. При этом, основным фактором отставания является образование карбонатных фаз. Расчет, в котором образование карбонатов было отключено, не показал значительного замедления фронта миграции стронция. Эффект соосаждения стронция за счет образования карбонатных минералов типа кальцита или доломита описан в работах

[Vahrenkamp, Swart, 1990; Wassenburg и др., 2020]. Кроме того, развитие бактерий может повлиять на поглощение стронция в процессе образования биопленок [Safonov и др., 2019b].

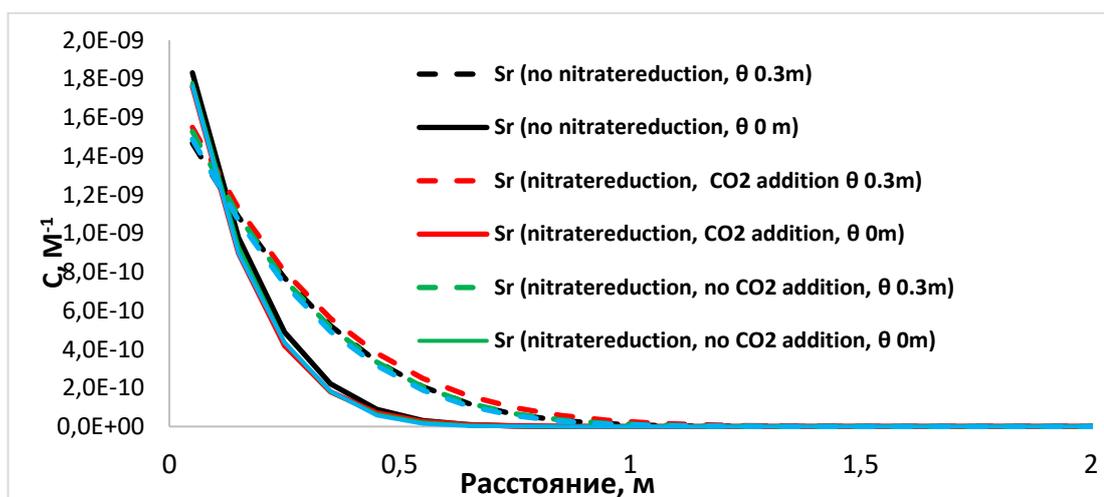


Рисунок 94. Моделирование фронта миграции стронция до и после микробной минерализации.

7.9. Выводы по главе 7

Осаждение урана в виде труднорастворимых форм при биоремедиации может происходить как за счет химических или физико-химических процессов, (соосаждения, ионного обмена, химической адсорбции на минералах и пр.), так и в результате микробных взаимодействий с радионуклидом. Известно, что уран в подземных водах переноситься преимущественно в виде органических или неорганических комплексов в зависимости от присутствующих в растворе соединений. Для первичной оценки механизмов осаждения урана при моделировании биогеохимического барьера в пробы пластовой жидкости вносились органические и неорганические соединения. Результаты анализа содержания урана в жидкой фазе представлены и на рисунке 96.

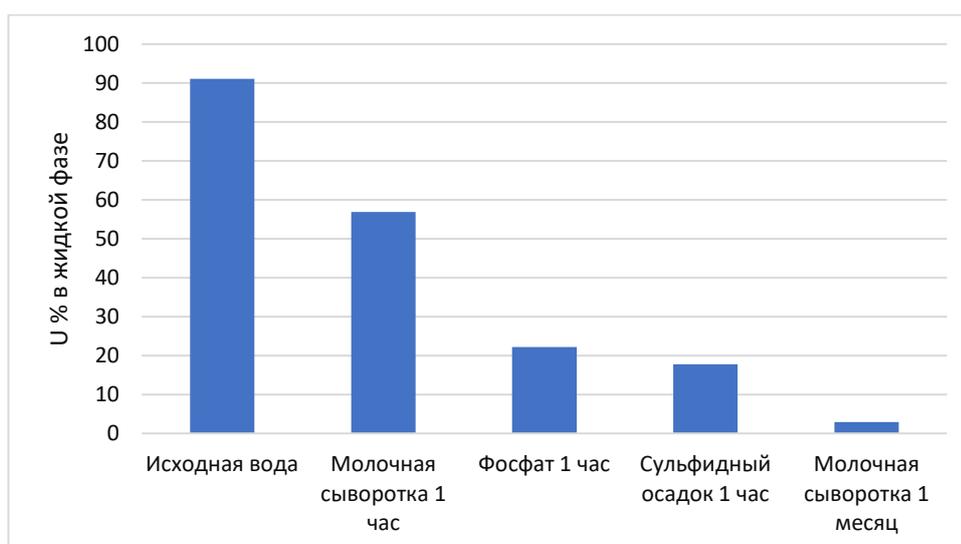


Рисунок 95. Содержание урана в жидкой фазе после добавления добавок

*среднеквадратическое отклонение между проворностями не превышало 7%

Установлено, что внесение сыворотки, фосфата и сульфидного осадка приводит к осаждению урана из раствора. Максимальный эффект наблюдали при внесении биогенного сульфидного осадка. Эффективность удаления урана при добавлении молочной сыворотки и фосфата достигала 43,1 и 73,8%, соответственно. При этом в пробе с предварительно активированной микрофлорой эффективность очистки составила 97,1%, что говорит о комплексном механизме удаления урана как за счет химических, так и биологических процессов. В этом случае развитие микроорганизмов приводило удалению окислителей (O_2 , NO_3^-) и к созданию восстановительных условий, оптимальных иммобилизации урана в малорастворимой форме диоксида урана. Дополнительно образование биогенных осадков приводило к удалению урана из раствора в виде различных минеральных фаз, включающих сульфиды, фосфаты и органическое вещество, что способствует его надежной и долговременной иммобилизации. Проведен анализ роли биогенных сульфидно-железистых и фосфатных фаз, в иммобилизации актинидов на породах (рис.95).

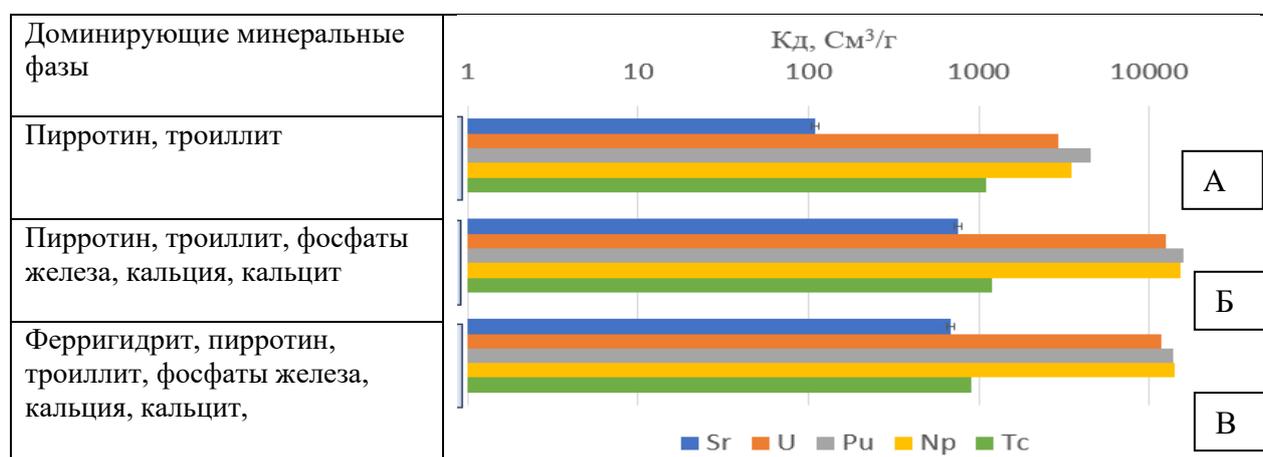


Рисунок 96. Коэффициенты распределения радионуклидов на биогенных осадках без добавления фосфата (А) с добавлением фосфата (Б) и с добавлением фосфата в аэробных условиях (В).

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.

В процессе удаления урана из раствора важную роль играют как химические факторы (состав молочной сыворотки, содержание кальция и других элементов, способных образовывать с ураном малорастворимые соединения), так и биологические, среди которых восстановление, сорбция на клетках и др. Обобщение данных по коэффициентам распределения радионуклидов на породе до и после ее биообрастания, а также на различных фазах, полученных при осаждении из раствора приведено в таблице 89.

Таблица 89. Коэффициенты распределения радионуклидов на породах и различных биогенных фазах, см³/г

сорбент	¹³⁷ Cs	⁹⁰ Sr	²³³ U	²³⁹ Pu	²³⁷ Np	²⁴¹ Am	⁹⁹ Tc
порода	3*10 ³	2*10	4*10 ²	3*10 ²	1*10 ³	1*10 ³	0,1
порода после биопленок при стимулировании Н ₂	2,8*10 ³	5*10	8*10 ²	7*10 ²	4*10 ³	5*10 ³	2*10
порода после биопленок при стимулировании мол.сыв	2,6*10 ³	2*10 ²	3*10 ³	6*10 ³	5*10 ⁴	3*10 ⁴	5*10
полисахарид	0,5	1*10	7*10 ²	1*10 ³	2*10 ³	3*10 ³	5
сульфидные фазы	5*10	1*10 ²	3*10 ³	4*10 ³	3*10 ³	5*10 ⁴	1*10 ³
сульфидно-фосфатные фазы	7*10	7*10 ²	1*10 ⁴	3*10 ⁴	2*10 ⁴	8*10 ⁴	1,2*10 ³

*среднеквадратическое отклонение между проворностями не превышало 7%

Для актинидов наиболее важным фактором при микробном преобразовании пород является иммобилизация на биопленках, на сульфидно-железистых и фосфатно-сульфидно-железистых фазах. Для технеция сульфидные фазы являются наиболее важным фактором иммобилизации.

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.97).

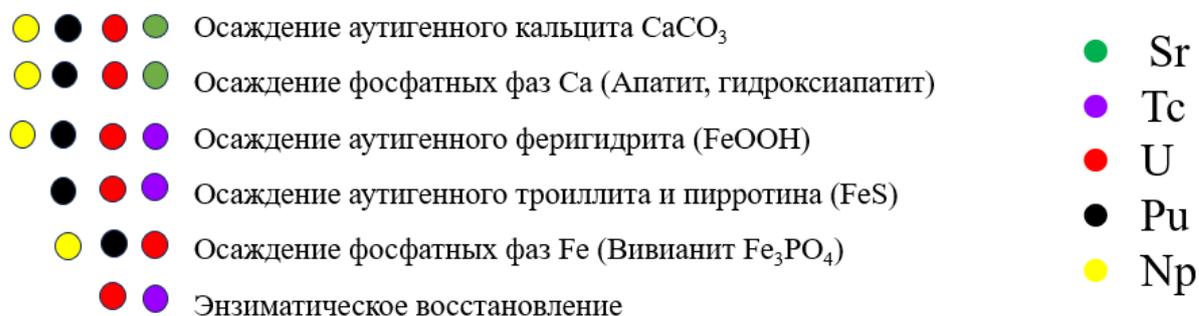


Рисунок 97. Схема механизмов иммобилизации радионуклидов в биогеохимическом барьере.

Таким образом, биопленка является важным фактором, обеспечивающим концентрирование урана, железа, карбонатов, фосфора на начальной стадии в аэробных условиях.

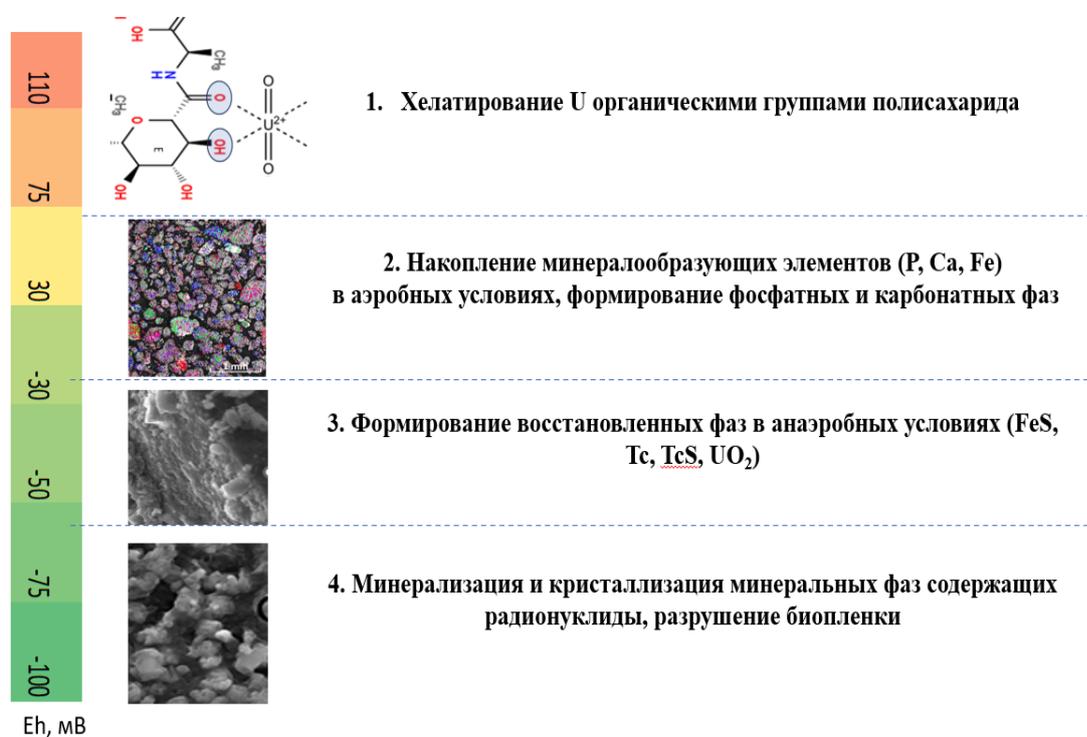


Рисунок 98. Схема процессов формирования биогеохимического барьера в биопленке.

Со снижением редокс потенциала происходит образование и минерализация сульфидных фаз и увеличение размеров кристаллитов, которые остаются после деградации органического вещества биопленки. Последовательная схема роли биопленки при иммобилизации радионуклидов приведена на рисунке 98. Для многофакторной модели миграции радионуклидов необходимо учитывать роль микробных факторов, способных повлиять на процесс как за счёт снижения концентрации, растворенного нитрат-иона, так и за счет образования карбонатных фаз. Кроме того, необходимо существенно пересматривать модели миграции радионуклидов, построенные на модели Кд, которая учитывает только процесс сорбции на специфических сайтах связывания. Современные модели миграции должны включать в расчетах процессы соосаждения, минерализации, биологического восстановления радионуклидов.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

8.1. Описание процесса формирования биогеохимического барьера

На основании серии лабораторных и полевых экспериментов было установлено, что микробные процессы могут приводить к очистке водоносных горизонтов: снижению концентрации нитрат-ионов, аммония, сульфата, а также радионуклидов. При активации микробных процессов происходит значительное преобразование физико-химических условий геологической среды, формируются восстановительные условия, происходит образование аутигенных минеральных фаз и изменение минерального состава грунтов (Таблица 90). Таким образом формируется биогеохимический барьер, способствующий предотвращению миграции комплексного загрязнения в подземных водах вблизи объектов ЯТЦ. Концепция *in situ* биогеохимического барьера в водоносных горизонтах с комплексным загрязнением приведена на рисунке 99. При нагнетании в водоносный горизонт органического вещества в смеси с фосфатом или молочной сывороткой возникает несколько последовательных процессов, определяющих мобильность радионуклидов в подземных водах. Сразу после закачки растворов в пластовых условиях формируется осадительный фосфатный барьер, способствующий осаждению актинидов и стронция. Через 1-2 недели 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, нитратов), что приведет к частичному окислению сульфидных фаз. При этом актиниды ожидаемо останутся в виде фосфатных кристаллизованных фаз, а также в виде оксидных восстановленных форм (например, уранинит). Их еще более надежной иммобилизации будут способствовать осаждение окисленных форм железа в виде аморфных гидроксидов.

Таблица 90. Описание последовательности процессов формирования биогеохимического барьера *in situ*

стадии	Характеристика раствора	аутигенный осадок	Состояние грунта	Состояние микрофлоры	Условия иммобилизации радионуклидов	барьер
Исходная ситуация	высокая концентрация NO ₃ , SO ₄ , Eh 50-150, растворенный уран, технеций и другие актиниды. Fe и глинистые взвеси	Осадка нет	кварц-полевошпатовые частицы с примесью глинистых частиц, гематит, магнетит	численность анаэробной микрофлоры невысока из-за высокой минерализации	сорбция на глинистых минералах, разбавление в процессе движения вод	Естественный геологический сорбционный
1-2 недели	значения Eh снижаются, образуются карбонаты	фосфат кальция, железа	формирование, фосфаты Ca, Fe	Активация органотрофной аэробной микрофлоры	сорбция на глинистых минералах, разбавление, формирование фосфатных фаз актинидов и стронция	Естественный сорбционный, фосфатно-осадительный,
1-2 месяца	снижается концентрация NO ₃ , Eh ниже 0 мВ, избыток карбонатов и CO ₂ , растворяется Fe минералов	Фазы, растворимость которых определяется ОВ потенциалом	образование биопленки, накапливающей фосфатные карбонаты Ca и Fe	развитие органотрофной анаэробной микрофлоры	Восстановление фаз зависящих от ОВ потенциала (Ac, Tc), Ограниченная сорбция на глинистых минералах, сорбция на биопленках, разбавление	фосфатно -осадительный, восстановительный, биопленочно-сорбционный
2 -3 месяца*	Восстановление Fe, SO ₄ , Eh ниже -100 мВ	Сульфиды Fe, Mn, Zn,	Аморфные фазы сульфидов Fe в биопленке	развитие анаэробной микрофлоры циклов серы и железа	Разбавление, сорбция Ac на биопленках, сорбция и соосаждение Ac и Sr на минер. фазах, восстановление Ac и Tc, формирование сульфидов Tc	осадительный, восстановительный, сорбционный, противooksидлительный

3-12 месяца*	Eh -100 -200 микробные метаболиты, способствуют коагуляции коллоидных фаз	Формирование аморфного кремнезема при биогенном растворении алюмосиликаты в	Биопленка частично деградирует, формируются кристаллические фазы пирита, фосфаты, карбонаты Ca, Fe	Анаэробная микрофлора циклов S и Fe использует остаточную органику и микроэлементы пород	As в гидратированных и кристаллизованных фазах фосфата, уранинита в смеси с кристаллизующимися фазами железа и сульфида железа.	Восстановительно осадительный противокислительный сульфидный буфер, предотвращающий окисление редоксчувствительных радионуклидов
1-2 года*	Состав вод постепенно меняется на фоновый, Eh начинает увеличиваться	Fe фазы при окислении формируют аморфные оксигидроксиды	Фосфатные, кальцитные, силикатные, гидроксидно-алюминиевые (продукт растворения глин)	Численность анаэробных микроорганизмов снижается, развиваются железоокисляющие бактерии	As и стронций в виде фосфатных фаз, и в восстановленных частицах (уранинит) и в новых аморфных Fe фазах, окисляются сульфидные фазы,	Восстановительно осадительный противокислительный сульфидный буфер, предотвращающий окисление редоксчувствительных радионуклидов

Схема формирования *in situ* биогеохимического барьера.

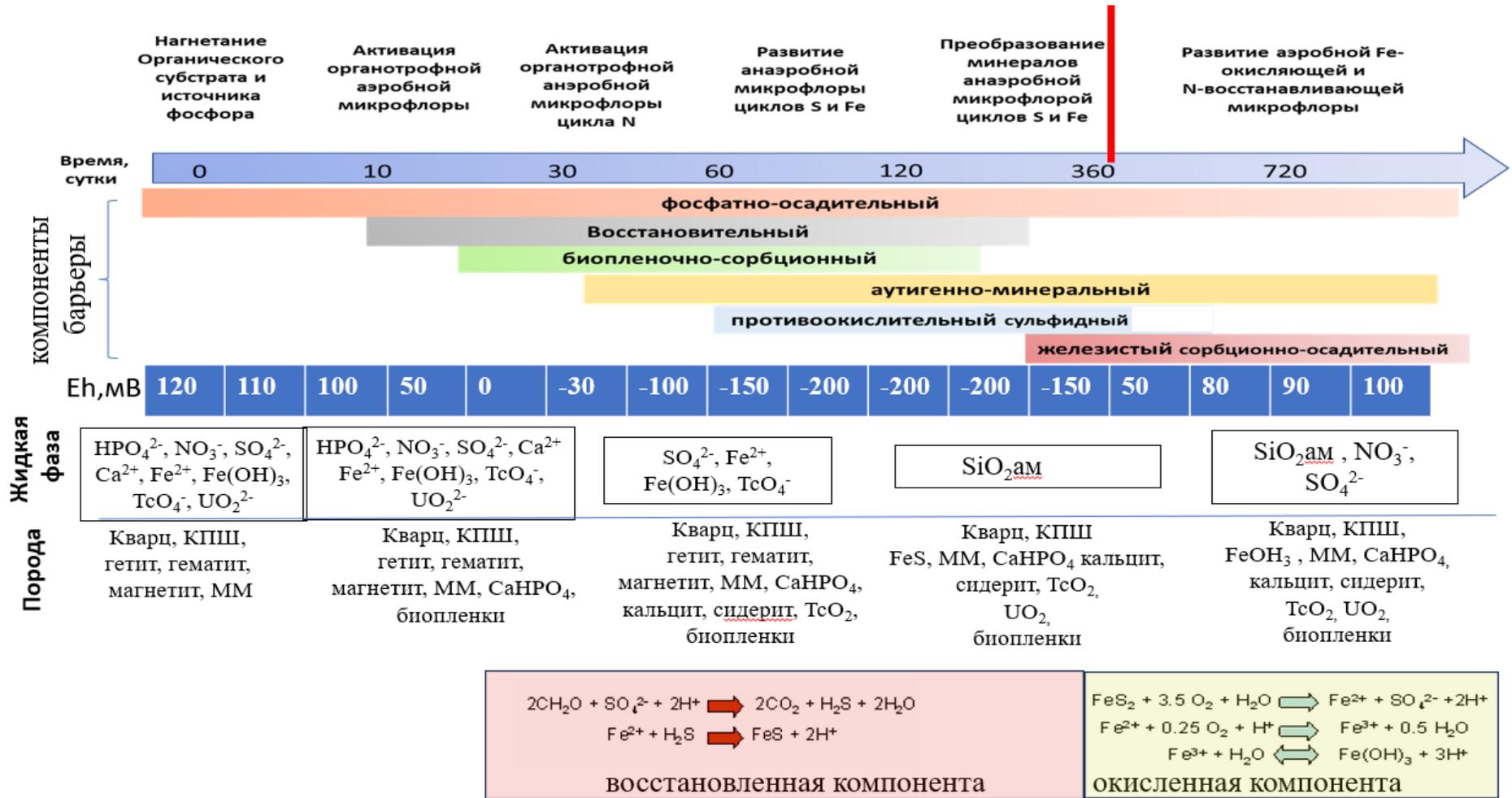


Рисунок 99. Схема формирования *in situ* биогеохимического барьера. Время этапов формирования ориентировочно, поскольку зависит от конкретных геохимических условий и концентрации загрязнителей

Таблица 91. Биогеохимические факторы иммобилизации актинидов

Мобилизация	Иммобилизация
Разрушение глинистых минералов и уменьшение площади сорбционной поверхности породы	Разрушение глинистых минералов и образование аморфных алюмосиликатных сорбционных фаз
Диссимиляционное восстановление марганца, железа и образование псевдоколлоидов	Потребление окислителей (нитрат, кислород, сульфат) и снижение значений Eh
Выделение CO ₂ и образование карбонатных комплексов актинидов	Диссимиляционное восстановление актинидов
образование растворимых органических комплексов с актинидами	Диссимиляционное восстановление марганца, железа – образование новых сорбционных фаз и восстановительных центров
Образование органических биокolloидов и коллоидный транспорт	Образование органических биокolloидов и коагуляция глинистых и железистых коллоидов
Образование биопленок на поверхности пород и перекрывание эффективных сайтов сорбции	Образование биопленок на поверхности пород образование новых органических сорбционных центров
	Увеличение значений pH
	Образование сульфидов железа, восстановительные условия, противокислительный буфер

При создании биогеохимического барьера важным является предварительный этап лабораторных исследований, включающих оценку филогенетического разнообразия микрофлоры, подбор оптимальных субстратов для активации микрофлоры и лабораторное моделирование процесса формирования барьера. Кроме этого, в полевых условиях необходимо проведение гидрогеологических изысканий для оценки скорости движения подземных вод, определение зон разгрузки горизонта, общей пористости слагающих водоносный горизонт грунтов, их минерального и агрегатного состава. На основании данных, полученных на предыдущих этапах работы установлено, что, влияние микробных процессов на миграцию актинидов является многофакторным биогеохимическим процессом (Табл. 94). В результате

протекания микробных процессов в расчетных и экспериментальных данных обнаружено образование карбонатов и гидрокарбонатов двухвалентного железа и выпадение минеральных фаз гетита, пирротита сидерита троилита, ферригидрита, которые могут приводить к дополнительному выходу актинидов из растворов. В модели с использованием пакета геохимического моделирования Phreeqc 2.18 обладающего возможностью моделирования химических равновесий в растворе и твердой фазе, проведено моделирование работы биогеохимического барьера. В моделировании применялось предположение о сорбции радионуклидов на оксигидроксидах железа (3) в рамках модели Дзомбака и Мореля (модели с 2 типами сорбционных центров – с сильным и слабым сорбционным средством [Dzombak, Morel, 1991]. В модели использована колонка длиной 10 м, разбитая на ячейки по 1 м. В 5 ячейке находится биогенный ферригидрит, 600 м²/г. Результаты моделирования представлены на рисунке 100. Наилучшей задерживающей способностью в аэробных условиях обладали: биогенный ферригидрит, троилит (сульфидный осадок) и преобразованный гематит, а анаэробных условиях задерживающая способность повышалась.

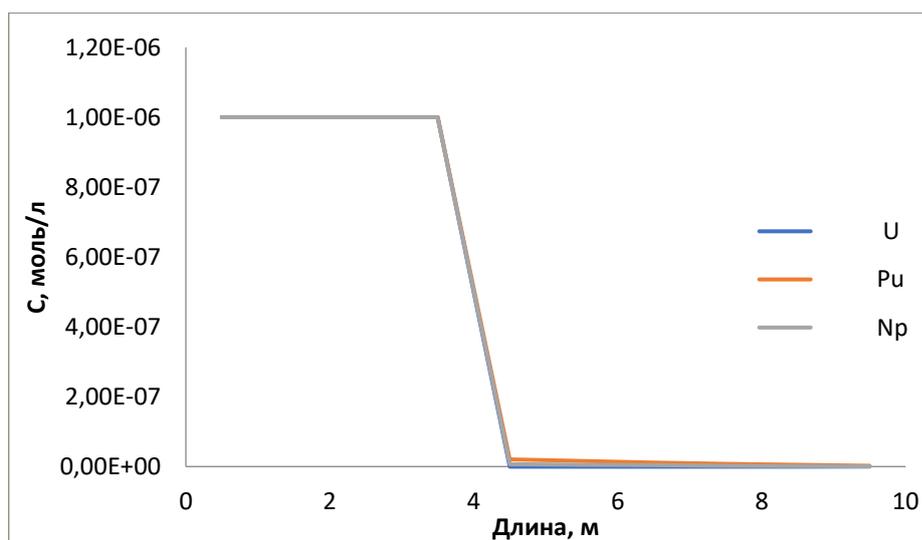


Рисунок 100. Фронты движения U, Pu, Np в моделировании колоночного динамического эксперимента с колонкой, заполненной биогенными железистыми осадками.

Образование сульфидных минералов играет еще одну важную роль, в водоносном горизонте, которая заключается в противокислительных буферных свойствах при попадании новых порций окислителя, за счет чего они будут расходоваться на взаимодействие с ним, а актиниды будут оставаться в восстановленном состоянии. Так, при смене восстановительной обстановки на окислительную в процессе потребления кислорода и нитрат-редукции вначале предпочтительно окисление сульфидов железа и марганца – пирита, FeS₂, макинавита, FeS_{0.9}, алабандита, MnS, чем уранинита [Dullies и др., 2010]. Таким образом, образование сульфидов будет создавать сульфидную восстановительную емкость горизонта, которая может быть описана в пределе как количество моль кислорода, необходимое для окисления сульфидов

металлов (Fe(II), Zn, Pb и др.) до сульфата трехвалентного железа на единицу массы вмещающей породы.

Таблица 92. Результаты колоночного динамического моделирования фильтрации растворов с плутонием ураном и нептунием через колонку с биогенным наполнителем

Наполнитель колонки	Коэффициент задержки колонкой		
	U	Pu	Np
Биогенный ферригидрит аэр.	99,9	99,9	99,9
Троилит (сульфидный осадок) аэр.	99,9	99,9	99,9
Преобразованный гематит	89	95	92
Суглинистый песок аэробно	56	81	34
Суглинистый песок с биопленками аэробно	78	56	59
Суглинистый песок анаэробно	94,6	95	97

Необходимым условиям сульфатредукции являются: образование сульфидного противоокислительного буфера и предварительное удаление другого альтернативного окислителя нитрата. Таким образом, стимулируя развитие микробного сообщества можно существенно усилить иммобилизацию урана и предотвратить неконтролируемое распространение нитратного-, сульфатного и уранового загрязнения.

Работу сульфидного противоокислительного буфера промоделировали в программном коде PREEQC на примере системы, содержащей по 0.005 моль троилита и уранинита (рис. 101 а,б), которую последовательно обрабатывали нитратом натрия.

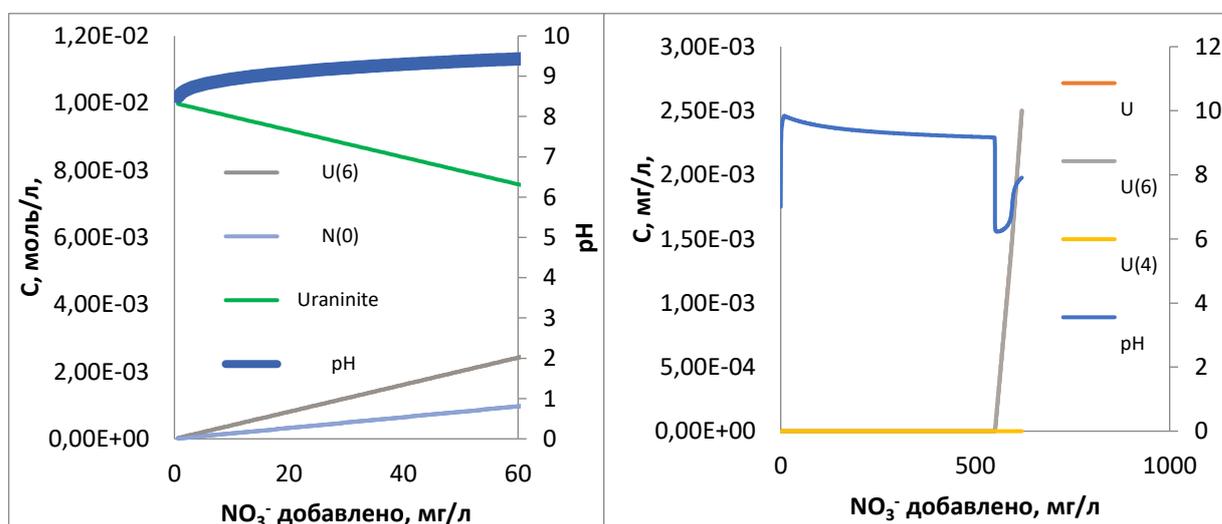


Рисунок 101. Окисление уранинита без троилита. слева и с троилитом справа.

Без троилита окисление урана происходит уже при добавлении 10 мг/л нитрата, тогда как при содержании в той же системе 0.005 моль троилита окисление урана наблюдается при 550 мг/л нитрата. Из 3 грамм сульфат иона при полном восстановлении может получиться 0.031

моль троилита = 2.84 г, которого хватит на окисление 3125 мг NO₃⁻ концентрации нитрат-ионов для пластовой воды.

8.2. Оценка ориентировочной стоимости создания биогеохимического барьера

Проведена ориентировочная оценка стоимости биоочистки на примере полевого эксперимента на ОАО «ЧМЗ», где были использованы ацетат натрия, молочная сыворотка и сахар, которая представлена в таблице 93.

Таблица 93. Оценка стоимости биоочистки (руб.) на примере полевого эксперимента на ОАО «ЧМЗ» в 2020 году

Сахар кг	Стоимость сахара, Руб	Меласса, кг	Стоимость мелассы, руб	Сыворотка Сухая кг	Стоимость сыворотки, руб	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,	Общая стоимость	Всего	Общая стоимость	Всего	Общая стоимость	Общая сумма всех добавок
925,4	21828 руб.	86,3	798 руб.	86,3	2394 руб.	25020 руб.

Ранее при очистке Б2 была использована молочная сыворотка, полученная с молочного завода с нулевой стоимостью. В данном случае сыворотка была куплена на одном из молокозаводов по стоимости 27 руб. за кг. Общая стоимость очистки участка пласта более 600 м³ при однократной закачке составила 25020 руб.

8.3. Оценка основных факторов, определяющих эффективное функционирование биогеохимического барьера

В таблице 94 приведены основные лимитирующие факторы при формировании биогеохимического барьера. Важным лимитирующим фактором является концентрация нитрат-ионов. Процесс нагнетания органических субстратов для оптимальных скоростей очистки следует проводить в зонах с концентрацией нитрат-ионов не более 3-5 г/л. При более высоком содержании нитратов потребуются добавление высоких концентраций органического вещества и существуют риски значительного снижения скорости процесса за счет накопления высоких концентраций нитрита при быстром восстановлении нитрата, а также возможного закисления при использовании органических веществ органотрофными бактериями.

Однако, на примере полевых работ в скважине ЧМ-Н9, где удалось снизить концентрацию нитрат-ионов с 11 г /л до значений ниже ПДК обнаружено, что создание

биогеохимического барьера возможно и в участках пласта с большим уровнем загрязнений. Одним из путей решения очистки участков с высоким нитратным загрязнением может быть дробное внесение субстратов или использование смеси простых и сложных субстратов, что позволит варьировать время удаления нитрата и нитрита.

Таблица 94. Основные факторы, определяющие эффективность биогеохимического барьера, возможные проблемы и пути их решения

Проблема	Пути решения
Гидродинамика (высокая скорость движения подземных вод)	Снижение скорости потока инженерно-геологическими методами (стена-ворота и др.), добавление источника кальция, суспензии глин или жидкого стекла для создания минерального барьера и локального замедления потока. Поиск геологически оптимальных условий для развития биопленок.
Высокая концентрация нитрат-ионов	Оптимальные условия создания барьера в диапазоне концентраций до 5 г/л, Поиск геологически оптимальных условий для развития биопленок. Интродукция биопрепаратов на основе выделенных культур устойчивых к нитратам, многоэтапное дробное внесение субстрата. Выбор состава смеси с использованием медленно окисляемых субстратов, предотвращающих накопление нитрита.
Высокое содержание аммония.	Активация нитрификаторов путем нагнетания воздуха, поиск геологически оптимальных условий для развития биопленок, в том числе анаэробных бактерий. Интродукция биопрепаратов на основе выделенных культур устойчивых к нитратам и аммоний, многоэтапное дробное внесение субстрата. Выбор состава смеси с использованием медленно окисляемых субстратов на этапе после удаления аммония для активации денитрификаторов.
Низкое содержание сульфатов и железа	Нагнетание растворов, содержащих до 500 мг/л по сульфату сернокислого натрия (в пределах ПДК по сульфату), добавление в нагнетаемый раствор сульфата железа или суспензии порошка Fe ⁰ .
Закисление при недостаточной буферности грунтов и подземных вод	Использование органических субстратов, не содержащих быстро потребляемых органических соединений (сахара). Добавление большего количества гидрофосфата калия, нейтрализация кислых отходов пищевых производств.
Формирование коллоидных и псевдоколлоидных фаз радионуклидов	Добавление гидрофосфатов и источников кальция при его низком содержании в подземных водах.
Формирование растворимых органических комплексов актинидов	Добавление гидрофосфатов, возможно источников кальция при его низком содержании в подземных водах, использование органических субстратов, не содержащих быстро потребляемых органических соединений (сахара).

Десорбция радионуклидов с пород	Добавление гидрофосфатов и источников кальция при его низком содержании в подземных водах, добавление до 500 мг/л по сульфату сернокислого натрия, раствора сульфата железа или суспензии порошка Fe ⁰ для формирования минеральных фаз.
---------------------------------	---

Использование биопрепаратов из органотрофных культур денитрификаторов, выделенных из проб того же водоносного горизонта, также является перспективным для очистки участков с высоким уровнем нитратного загрязнения.

Таблица 95. Чистые культуры, выделенные из различных водоносных горизонтов с антропогенным загрязнением, перспективных в качестве интродуцированных штаммов

культура	Объект выделения
<i>Pseudomonas mandelii</i> Б2/38-Q-III	Б2 АО «СХК»
<i>Shewanella xiamenensis</i> DCB 2-1	Б2 АО «СХК»
<i>Rhodococcus erythropolis</i> C-78-I	АО «АЭХК»
<i>Nocardia shimofusensis</i> C-78-8-1	АО «АЭХК»
<i>Nocardia fluminea</i> C-78zI-2	АО «АЭХК»
<i>Peribacillus acanthi</i> C53N2-III-11	АО «АЭХК»
<i>Bacillus paralicheniformis</i> C53N2- IV-11	АО «АЭХК»
<i>Rhodococcus erythropolis</i> C78N2-II-9	АО «АЭХК»
<i>Cytobacillus oceanisediminis strain</i> C78N2-II-9_2	АО «АЭХК»
<i>Bacillus proteolyticus</i> I-16-d	Б2 АО «СХК»
<i>Paenibacillus glucanolyticus</i> II-2181-a	Б2 АО «СХК»
<i>Microbacterium flavescens</i> II-25-m	АО «ПО ЭХЗ»
<i>Acidovorax facilis</i> 2Б-ф-3-III	АО «ПО ЭХЗ»
<i>Sphingobium hydrophobicum</i> 12-X-III	АО «ПО ЭХЗ»
<i>Arthrobacter oryzae</i> C531-III-II	АО «ЧМЗ»
<i>Castellaniella defragrans</i> 2ПР-Д-II	АО «ПО ЭХЗ»
<i>Halomonas titanicae</i> II 2 (1570)-M	АО «ЧМЗ»
<i>Kocuria rosea</i> C531-R-II	АО «ЧМЗ»
<i>Pseudomonas fluorescens</i> A6-5	Б2 АО «СХК»
<i>Pseudomonas putida</i> C-49-2	Б2 АО «СХК»
<i>Pseudomonas mandelii</i> Б2/38-Q-III	Б2 АО «СХК»
<i>Pseudomonas mandelii</i> SHC-B-1	Б2 АО «СХК»
<i>Pseudomonas putida</i> C-49-2	Б2 АО «СХК»
<i>Pseudomonas veronii</i> SHC-8-1	Б2 АО «СХК»
<i>Pseudomonas asplenii</i> SHC-1-17	Б2 АО «СХК»

<i>Pseudomonas chloritidismutans</i> П2(1570)-N	Б2 АО «СХК»
<i>Pseudomonas extremaustralis</i> Б2/37-9	Б2 АО «СХК»
<i>Pseudomonas veronii</i> Б2/42-10	Б2 АО «СХК»
<i>Pseudomonas marginalis</i> Б2/45-11	Б2 АО «СХК»
<i>Pseudomonas mandelii</i> С-53-1	АО «АЭХК»

В данной работе из водоносных горизонтов была выделена коллекция культур, перспективных для использования в качестве биопрепаратов и исследованы их физиологические свойства (табл. 95). Все культуры были способны восстанавливать нитрат, некоторые штаммы восстанавливали уран и пертехнетат. Культуры были выделены на жидких средах с использованием глюкозы или сахарозы, способны потреблять широкий спектр органических субстратов, в том числе, использованные в полевых экспериментах простые и сложные субстраты, включая мелассу, молочную сыворотку, барду и др. Штаммы имели широкий температурный диапазон роста и были способны расти при солесодержании до 10 г/л.

Еще одним ограничивающим фактором для создания 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 данном случае может быть эффективен инженерно-геологический подход создания фильтрационного или полунепроницаемого барьера из различных материалов для снижения скорости потока. Возможным путем решения является добавление источника кальция для образования дополнительных минеральных фаз, снижающих скорость потока.

При невысоком уровне загрязнения возможно использование органических быстро потребляемых субстратов. Удаление аммония является сложнореализуемым процессом, т.к. высокие концентрации аммония приводят к снижению разнообразия микробного сообщества, что негативно сказывается на эффективности очистки. Для удаления аммония с использованием нитрифицирующих бактерий требуются доступ кислорода.

Нитрификация может быть запущена на участках с высоким аммонийным и низким нитратным загрязнением путем нагнетания воздушной смеси, что может привести к развитию анаэробной денитрифицирующей микрофлоры после активации нитрификаторов.

Обнаружение в пробах анаммокс бактерий в нашем случае является большой удачей и значительно увеличивает шанс эффективного удаления аммония и нитрита. Однако, известно, что для создания благоприятных условий для процесса анаммокс требуются анаэробные условия, при этом высокое содержание органического вещества может достаточно негативно сказаться на активности этой группы бактерий. Кроме того, их рост протекает преимущественно в виде биопленки, и для ее развития необходимы подходящий минеральный,

агрегатный и химический состав вмещающих пород. В данной 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. Результаты приведены на рисунке 102.

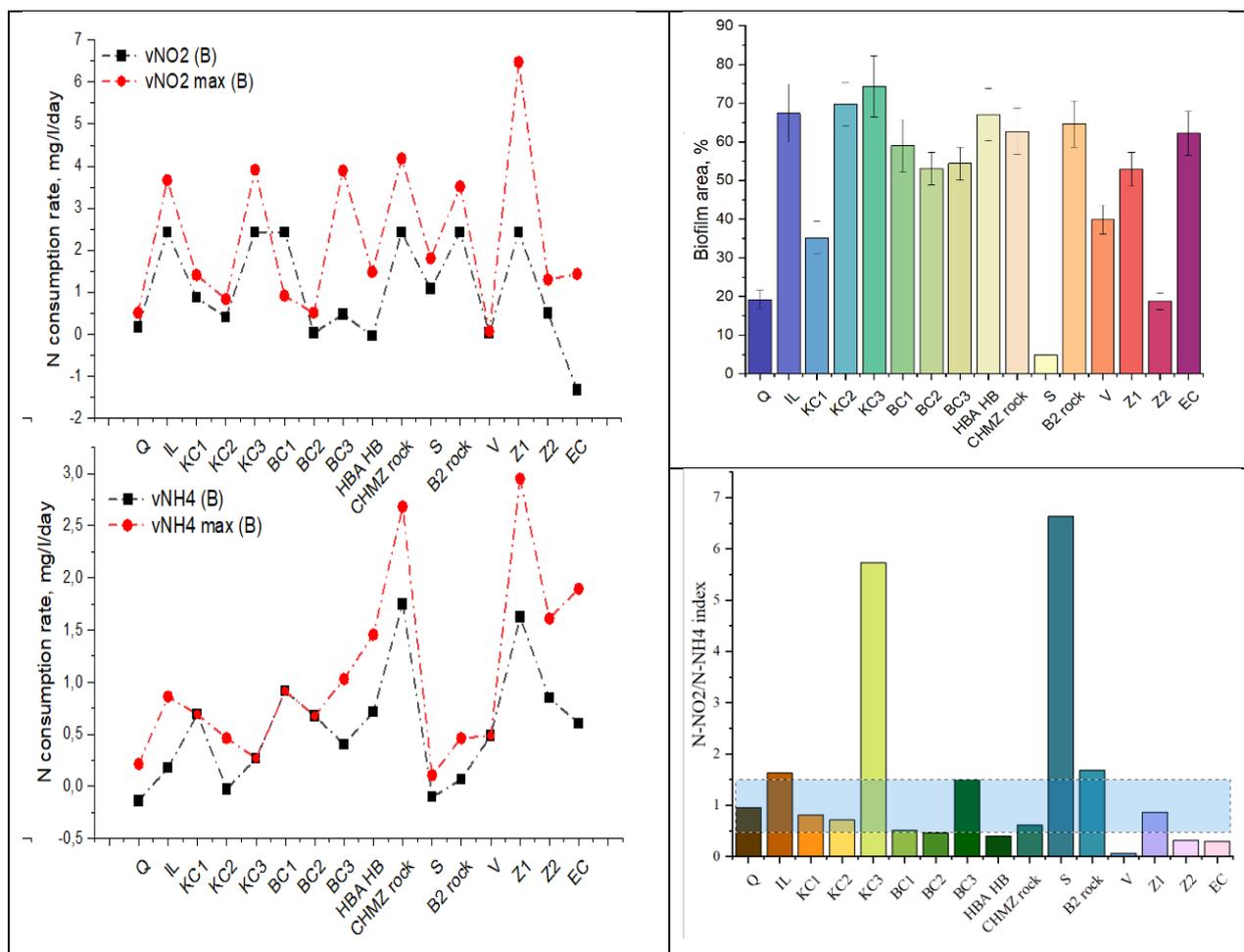


Рисунок 102. Скорости потребления азота и площадь развития биоплёнки при добавлении смеси проб ЧМЗ-Н5,-Н7 на минеральных носителях.

Максимальная дыхательная активность наблюдалась на глинах HB, KS3 и KS1, на цеолите Z1 и иллите. По сравнению с этими материалами, дыхательная активность на полиминеральных породах была значительно ниже. При оценке общей площади полисахаридной биопленки минимальное биообрастание наблюдалось на кварце, цеолите (Z1), песке, цеолите 2 и каолиновой глине (KC1). На других материалах биообрастание составляло более 50%. Скорость потребления аммония и нитритов, согласно каноническому уравнению процесса анаммокс, $N-NO_2/N-NH_4$ составляет 1,32 - 1,14. Таким образом, на кварце, каолиновых глинах (KC1-2), породе ЧМЗ, некоторых бентонитовых глинах, согласно азотному индексу,

процесс, скорее всего, осуществлялся анаммокс-бактериями, на остальных вероятно в результате обрастания денитрифицирующими и нитрифицирующими бактериями.

Для формирования устойчивого сорбционно-осадительного и противоокислительного сульфидного барьера необходимо наличие сульфат – ионов. В исследованных объектах не всегда соблюдалась необходимая концентрация сульфатов техногенного происхождения, в естественных водах, концентрация сульфата не превышала 100 мг/л. Сульфат натрия можно дополнительно закачивать вместе с питательными растворами для стимулирования микроорганизмов в концентрации до 500 мг/л, что не превышает установленные предельно-допустимые концентрации.

Таким образом, присутствие фосфатов значительно снижает риск образования растворимых комплексов актинидов, повторное добавление органического вещества для активации биогеохимического барьера не должно приводить к ремобилизации радионуклидов.

8.4. Перспективы реализации биогеохимического барьера в различных условиях

8.4.1. Оценка возможности очистки верховодных аэрированных вод с радионуклидным и нитратным загрязнением

В работе основное внимание уделялось водоносным горизонтам на глубинах более 10 метров с ограниченным доступом кислорода. В случае загрязнения верховодных участков зоны аэрации создание биогеохимического барьера может быть затруднено из-за доступа кислорода. В этих условиях можно обеспечить аэробное удаление аммония с использованием процесса нитрификации, однако создание сульфидно-железистых фаз будет затруднено. В этом случае, возможно создание проницаемого барьера путем траншейной закладки с использованием различных недорогих носителей. Активное развитие биопленок на поверхности материалов может создать локальные анаэробные условия в зоне барьера. В работе был проведён скрининг доступных материалов относительно их биообрастания и сорбционных свойств (табл. 96). На основании лабораторных исследований было установлено, что при биообрастании керамзита, апатита и вермикулита для U и Pu сорбция увеличивается, однако цеолит (клиноптиллолит) с изначально высокими сорбционными характеристиками для актинидов после обрастания ухудшает свои свойства. Для оценки эффективности использования барьерных материалов в поверхностных водоносных горизонтах необходимо учитывать роль биологического фактора. Для оценки изменения распределения форм нахождения сорбированных радионуклидов проведено их последовательное выщелачивание с материалов до и после биологического воздействия (рис.103-105).

Таблица 96. 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	35	$2,6 \cdot 10^3$	412	241	181	301	$1.1 \cdot 10^3$	416	$1.0 \cdot 10^3$
Вермикулит	180	$1.1 \cdot 10^3$	$1.4 \cdot 10^3$	$2.1 \cdot 10^4$	296	$3.1 \cdot 10^3$	$2.0 \cdot 10^5$	997	$2.8 \cdot 10^3$
Керамзит	35	271	357	$2.3 \cdot 10^4$	26	$1.7 \cdot 10^3$	306	35	985
Перлит	64	121	243	158	292	618	$1.0 \cdot 10^3$	544	37
Клиноптиллолит	64	149	171	$2.8 \cdot 10^4$	163	460	$1.6 \cdot 10^3$	158	$1.2 \cdot 10^3$

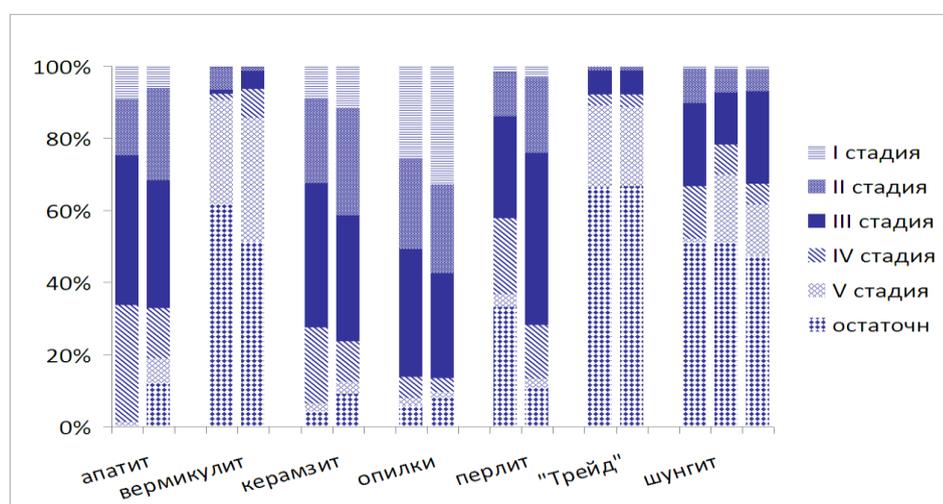


Рисунок 103. Распределение форм нахождения цезия на барьерных материалах (левая колонка – до микробиологического преобразования, правая – после).

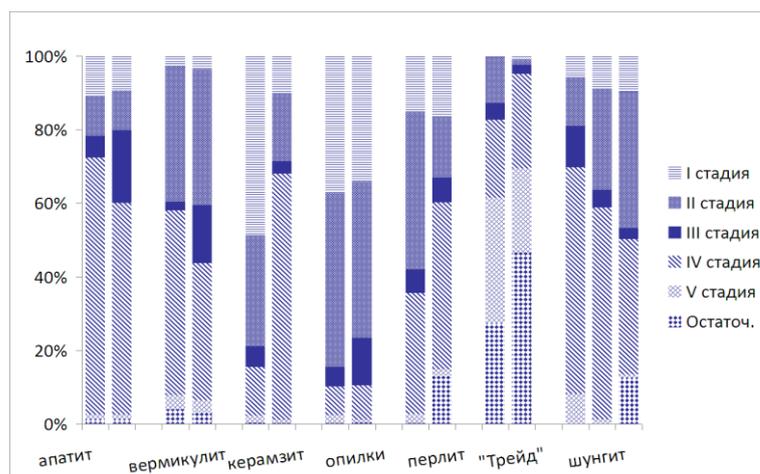


Рисунок 104. Распределение форм нахождения стронция на барьерных материалах (левая колонка – до микробиологического преобразования, правая – после).

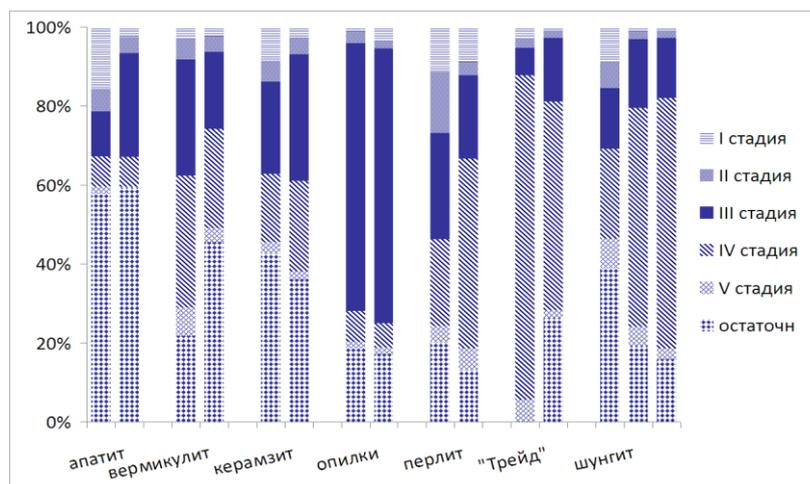


Рисунок 105. Распределение форм нахождения урана на барьерных материалах (левая колонка – до микробиологического преобразования, правая – после).

Большая доля цезия находится в прочно фиксированных формах на вермикулите и цеолите, а также шунгите, несмотря на невысокую степень сорбции на этом материале. После микробиологического воздействия перераспределение форм нахождения незначительное, даже на подвергшемся биодеструкции вермикулите. С керамзита и опилок цезий извлекался преимущественно в легкоподвижную форму.

Стронций наиболее прочно фиксирован на цеолите, в то время как для апатита, шунгита, и перлита преобладали кислоторастворимые формы. Доля легкофиксируемых форм была больше для опилок. Стоит отметить, что для керамзита после микробиологического преобразования породы доля прочнофиксируемых форм возросла, что позволяет рассматривать этот материал для использования в качестве носителя микроорганизмов при создании биогеохимического проницаемого барьера.

Сорбированный на материалах уран был представлен большей частью прочнофиксируемыми формами, за исключением опилок, для которых преобладала органическая форма. По-видимому, высокая степень сорбции на опилках, объясняется наличием большого числа доступных функциональных групп на поверхности материала, в первую очередь гидроксильных групп полисахаридов, и фосфатных групп. Значительная доля урана на шунгите находилась в прочнофиксируемой форме, несмотря на низкую степень сорбции. Для цеолита «Трейд» эта величина была максимальна среди всех исследованных материалов.

Поэтому был предложен вариант двухсекционного барьера, в котором цеолитовая загрузка с низкой биообрастаемостью будет обеспечивать иммобилизацию актинидов, а вермикулитовая секция, с высоким биообрастанием будет обеспечивать удаление нитратов и после биообрастания являться дополнительной зоной иммобилизации актинидов в биогенных минеральных фазах (рис. 106).

На примере заболоченной поймы реки вблизи шламохранилища на ПАО НЗХК проведена серия натуральных экспериментов, моделирующих проницаемый барьер, основой которого служил керамзит с различными добавками. Источником органического вещества служил крахмал (табл. 97).

В результате полевого эксперимента в течение года удалось создать несколько локальных зон с активными микробными процессами, способствующими удалению нитрата и иммобилизации урана. При микроанализе материалов установлено формирование мелкокристаллической сульфидной фазы железа с высоким содержанием урана.

Таблица 97. Результаты сооружения фильтрационного барьера в условиях болота в пойме реки 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. %
A	Керамзит, крахмал, Fe ⁰	89	89,62	0,34
B	Керамзит, крахмал	95	71,99	0,11
C	Вермикулит, Fe ⁰	69	66,03	0,22
D	Вермикулит	33	41,41	-
E	Вермикулит, крахмал, Fe ⁰	94	86,15	0,25

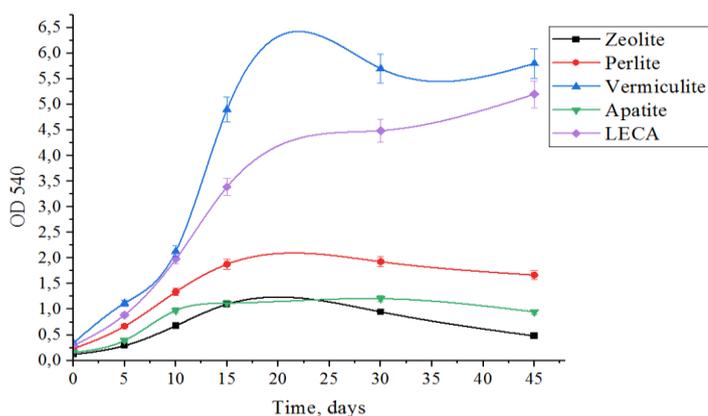


Рисунок 106. Кинетика биообрастания материалов на основании данных МТТ теста.

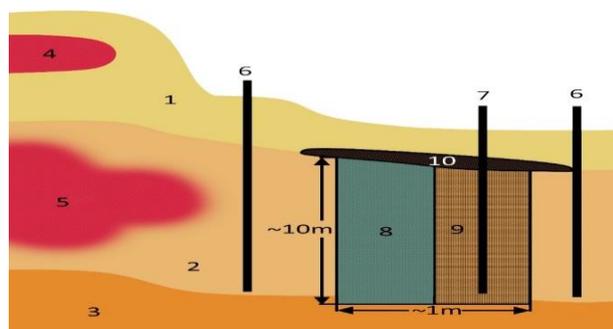


Рисунок 107. Принципиальная схема барьера в участке водоносного горизонта в зоне аэрации (справа). 1 - зона аэрации, 2 - водоносный горизонт, 3 - водоупор, 4 - хранилище РАО, 5 - шлейф загрязняющих веществ, 6 - наблюдательные скважины, 7 - нагнетательная скважина, 8 - цеолитовый участок проницаемого барьера, 9 - вермикулитовый участок проницаемого барьера (зона нитратредукции).

8.4.2. Оценка возможности создания биогеохимического барьера в глубинных горизонтах

Ранее нами был проведен анализ микробного разнообразия сообществ глубинных хранилищ РАО полигон Северный Горно-химического комбината и полигон Северский Сибирского химического комбината на разном удалении от зоны инъекции. Было установлено, что максимальная численность денитрифицирующих и сульфатвосстанавливающих бактерий наблюдалась в зоне дисперсии РАО с подземными водами. Данные о филогенетическом разнообразии генов 16S рРНК микроорганизмов представлены в таблице 98.

Таблица 98. Филогенетическое разнообразие генов 16S рРНК подземных вод в районе СХК

Физиологическая группа	Скважина		
	P-21	A-46	C-49
Сульфатредуцирующие бактерии	<i>Desulfobacca</i> , <i>Desulfobacteraceae</i> , <i>Desulfovibrio</i> , <i>Desulfotomaculum</i> , <i>Desulfosporosinus</i>	<i>Desulfomonile</i> <i>Desulfobacca</i> ,	<i>Desulfobacca</i> , <i>Desulfobacteraceae</i>
Метаногены	<i>Methanoregula</i> , <i>Methanospirillum</i>		<i>Methanoregula</i>
Денитрифицирующие бактерии	<i>Pseudomonas</i>	<i>Pseudomonas</i>	<i>Pseudomonas</i> , <i>Denitratisoma</i>
Нитрифицирующие, 1 фазы	<i>Nitrosococcus</i>		<i>Nitrosomonadaceae</i>

Нитрифицирующие, 2 фазы	<i>Candidatus Nitrotoga</i>	<i>Candidatus Nitrotoga</i> , <i>Nitrobacter</i> , <i>Nitrospina</i>	<i>Candidatus Nitrotoga</i> , <i>Nitrospira</i> , <i>Nitrospiraceae</i>
Железоредактирующие бактерии		<i>Shewanella</i>	
Тионовые бактерии	<i>Thiobacillus</i> , <i>Sulfuriferula</i> , <i>Sulfuricurvum</i> , <i>Simplicispira</i>	<i>Thiobacillus</i> , <i>Acidiferrobacter</i> , <i>Sulfuritalea</i> , <i>Simplicispira</i> , <i>Sulfuricella</i>	<i>Sulfuritalea</i> , <i>Simplicispira</i>

В пробах нижнего горизонта обнаружены бактерии рода *Thiobacillus*. В состав рода входят облигатно аэробные хемолитоавтотрофные, окисляющие сульфид, бактерии *Sulfuriferula plumbophilus*, и факультативно-анаэробные бактерии *Sulfuriferula multivorans*, способные расти автотрофно за счет окисления тетрагидрата, тиосульфата и элементарной серы, восстанавливая нитрат до нитрита. Второй по представленности группой были *Sulfuricurvum* (19%). Представители этого рода являются факультативно-анаэробными сероокисляющими хемолитоавтотрофными бактериями. Последовательности генов 16S рРНК сульфатвосстанавливающих бактерий располагались в кластерах генов бактерий родов *Desulfobacca*, *Desulfovibrio*, *Desulfotomaculum*, *Desulfosporosinus*, *Desulfomonile* и некультивируемых представителей семейства *Desulfobacteraceae*.

В серии лабораторных экспериментов по добавлению органического вещества (глюкозы, лактата и ацетата натрия 1:1:1) в пробы пластовой жидкости, содержащие повышенные количества сульфата была оценена потенциальная скорость сульфатредукции. Данные приведены на рисунке 108.

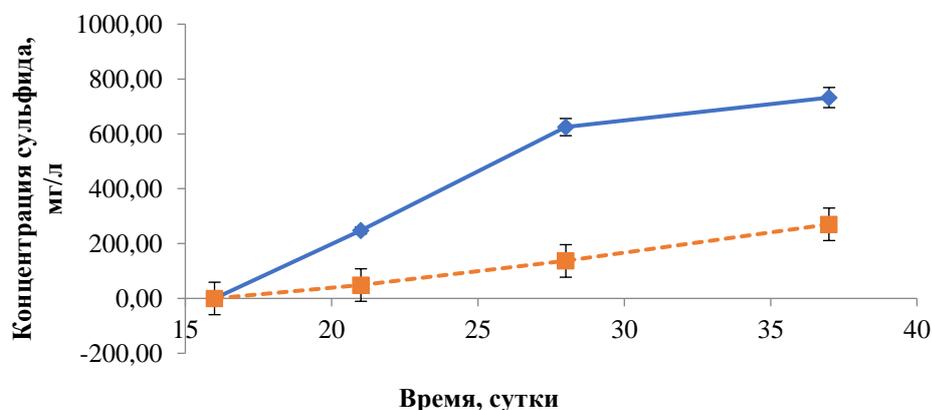


Рисунок 108. Динамика накопления сульфид-ионов в пробах С-49 и А-46.

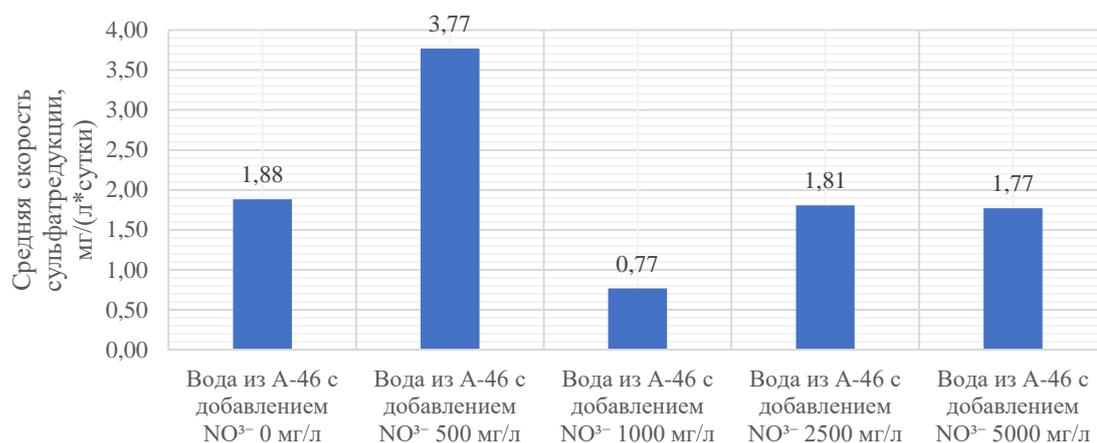


Рисунок 109. Сравнительная диаграмма средних скоростей сульфатредукции на воде из скважины А-46 при разных концентрациях нитрата.

Было установлено, что скорость сульфатредукции в пробах из верхнего горизонта была выше 19,8 мг/л/сутки, чем из глубинных проб (7,3 мг/л/сутки), что коррелирует с данными, полученными по определению численности сульфатредуцирующих бактерий в горизонтах (рис.109).

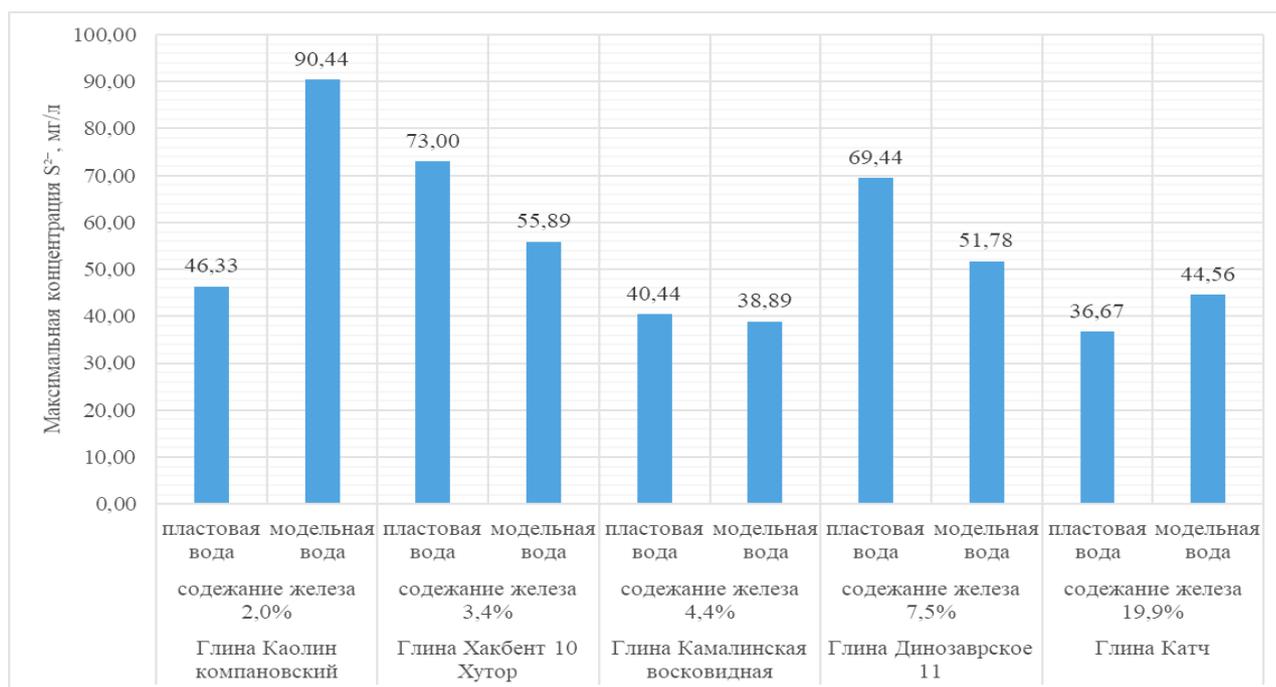


Рисунок 110. Сравнительная диаграмма максимальных достигнутых концентраций сульфида в результате сульфатредукции, протекавшей в присутствии разных видов глин.

Было установлено, что с увеличением концентрации нитрата в пробах с нижнего горизонта скорость уменьшалась: при концентрации нитрата 500 мг/л скорость сульфатредукции была в два раза выше, чем при полном отсутствии нитрата в среде; далее скорость уменьшалась в - 2,5 раза при 1000 мг/л, в 1,04 раза при концентрации 2500 мг/л и в 1,06 раз при 5000 мг/л (рис.110).

Результаты оценки скоростей сульфатредукции в присутствии глин показывают, что интенсивность процесса значительно зависит от типа образца. Для каолиновой глины скорость сульфатредукции была выше, чем для других образцов, для камалинского бентонита и бентонита Катч скорость сульфатредукции была сопоставима. Меньше всего сульфида образовалось в пробах с глиной, содержавшей максимальное содержание железа (Катч), а максимальное в образцах с минимальным содержанием (Кампановский каолин). Мы полагаем, что это можно объяснить конкуренцией в восстановлении сульфата и железа, возможно важную роль играют морфология и другие особенности глин. Таким образом, при джет закачке глинистого материала, например, на основе хакасского или динозаврового бентонитов добавление легкорастворимого субстрата, например, молочной сыворотки может привести к формированию стены в грунте, обладающей высокой восстановительной емкостью, что важно для иммобилизации радионуклидов в подземных водах. Подобный подход может быть использован и при консервации глубинных хранилищ.

При консервации полигонов глубинной закачки требуется создание защитных барьеров безопасности, обеспечивающих долговременную иммобилизацию радионуклидов и макрокомпонентов в отведенной зоне недр. На основании лабораторных исследований 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 глин в смеси с органическими веществами и источниками фосфора может способствовать кольматации пласта для снижения скорости движения вод и локализации компонентов РАО.

8.4.3. Оценка возможности создания барьера в донных отложениях в водоемах с радионуклидным загрязнением

Загрязненные радионуклидами естественные водоемы и водоемы-хранилища РАО необходимо изолировать от окружающей среды. При этом, одним из подходов к ремедиации и консервации может быть, создание биогеохимического барьера в донных отложениях. Физиологическое и таксономическое разнообразие сообществ фитопланктона водоёмов, включающее зеленых одноклеточных водорослей, цианобактерий, нитчатых водорослей и др. представителей способствует протеканию комплекса биогеохимических процессов, приводящим к самоочищению водоёма в летний период. С использованием дополнительных источников фосфора, серы и азота можно интенсифицировать развитие фитопланктона и

микробиоты донных отложений. При этом можно ожидать очистку водной фазы от радионуклидов при развитии биомассы и ее последующим осаждении в донный осадок. С использованием методов термодинамического моделирования была установлена возможность создания биогеохимического барьера в донных отложениях и проведена оценка его стабильности. Схема накопления радионуклидов донными отложениями с участием альгопланктона представлена на рис. 111.

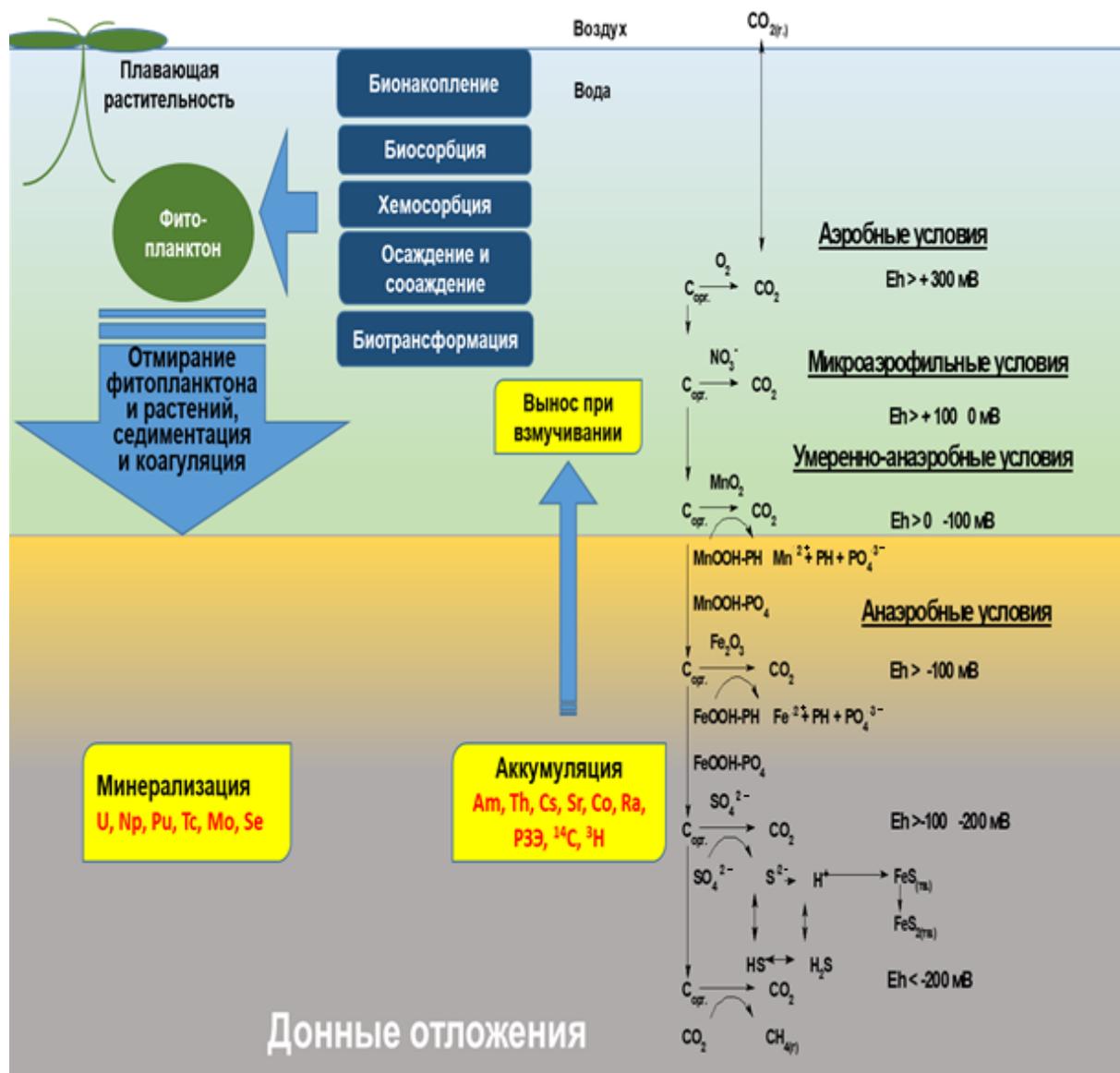


Рисунок 111. Схема накопления радионуклидов донными отложениями с участием альгопланктона [Safonov и др., 2022b].

При создании 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 и их попадания в водоносные горизонты. Использование подобных подходов является перспективным для консервации и окончательной ремедиации водоёмов-хранилищ РАО и прудов со значительным уровнем радиоактивного загрязнения, например, ТКВ.

8.4.4. Оценка возможности создания биогеохимического барьера вблизи полигонов ТКО

Комплексное загрязнение сточных вод анионами неорганических кислот, тяжелых металлов и органических соединений вблизи полигонов ТКО является значимой проблемой и может быть решено путем создания биогеохимического барьера на глубинах 10-20 м путем инъекции органических соединений и источников фосфора или в системе проницаемого анаэробного барьера в зоне аэрации (рис. 112). Однако высокая нагрузка по ХПК требует тщательного выбора условий активации микрофлоры. Был проведен выбор носителей для создания проницаемого барьера и проведён расчет иммобилизации различных тяжелых металлов в условиях биогеохимического барьера.

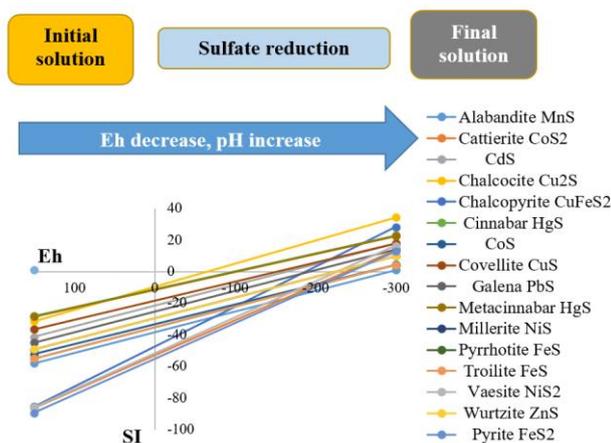


Рисунок 112. Результаты термодинамического моделирования формирования нерастворимых фаз металлов в условиях сульфатредукции.

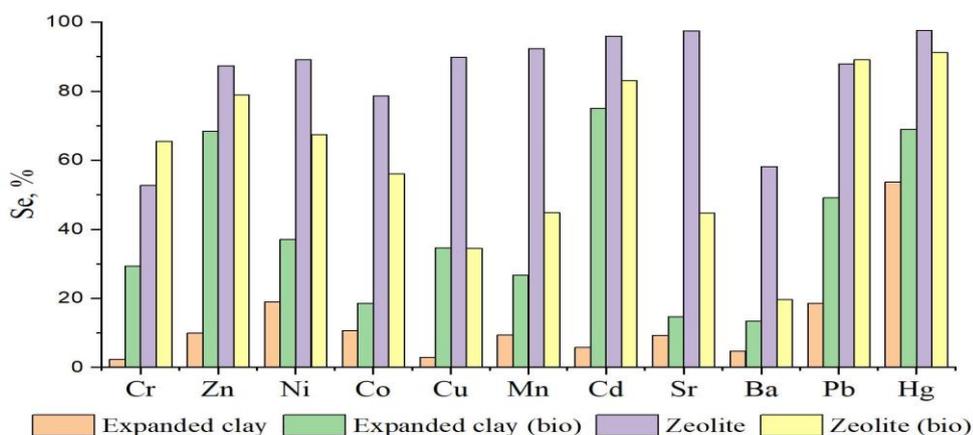


Рисунок 113. Иммобилизация металлов на керамзите и цеолите до и после покрытия биопленкой.

Лучшими носителями для биогенного осаждения металлов были цеолит, обладающей высокой естественной сорбционной емкостью для многих металлов и керамзит после биообрастания. Наиболее важными биогенными фазами для иммобилизации многих металлов (Cu, Hg, Pb, Ni, Zn и др.) в данном случае будут являться сульфиды (рис. 113).

Таким образом, реализация биогеохимического барьера для тяжелых металлов возможна в верхних водоносных горизонтах вблизи полигонов ТКО, что является недорогой и легкорезализуемой альтернативой непроницаемых барьеров.

9. 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

Основные результаты, положения и выводы диссертации опубликованы в 47 научных работах, в том числе в 35 публикациях в журналах, входящих в международные базы данных, общим объемом 28,2 усл. печ. л. Личный вклад автора в совместных публикациях основополагающий.

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. — V. 103, № 3. — P. 199-203. (WoS, JIF 1,4; 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. — V. 23, № 4. — P. 401-412. (WoS, JIF 2,5; 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. (ИФ РИНЦ 0,739; 0,6 п.л./70%) (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. — V. 59. No. 4 — P. 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. — V. 74. — P. 149-154. (WoS, JIF 1; 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. — V. 192. — P. 334-341. (WoS, JIF 1,9; 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. — V. 229, No 3. — art. number 82. (WoS, JIF 3,8; 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. — V. 46, № 7. — art. number 1700576. (WoS, JIF 1,5; 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. — V. 9, — art. number 1985. (WoS, JIF 4; 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. (ИФ РИНЦ 1,224; 0,4 п.л./50%) (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. — V. 57, № 6. — P. 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. (ИФ РИНЦ 0,739; 0,6 п.л./75%) (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. — V. 61, № 1. — P. 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. — V. 21, № 14. — P. 1442–1448. (WoS, JIF 3,4; 0,4 п.л./70%)
 12. Новиков А.П. Биотрансформация нептуния в модельных подземных водах / А.П. Новиков, А.В. Сафонов, Т.Л. Бабич, 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. (ИФ РИНЦ 1.224; 0,4 п.л./70%) (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. — V. 58. № 2. — P. 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. — V. 265. — art. number 105381. (WoS, JIF 6,9; 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. — V. 119. — art. number 104598. (WoS, JIF 3,1; 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. — V. 165. Part B, — P. 2197–2204. (WoS, JIF 7,7; 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. — V. 13, № 19. — art. number. 4462. (WoS, JIF 3,1; 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. — V. 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. — V. 237. - art. number 106716. (WoS, JIF 1,9; 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. — V. 504. art. number 108306. (WoS, JIF 2,4; 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. (ИФ РИНЦ 0,739; 0,6 п.л./70%) (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. — V. 63, № 5— P. 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. Zinicovskaia // Environmental Science and Pollution Research. — 2021. — V. 28. — P. 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. — V. 11, № 6. — art. number 2875. (WoS, JIF 2,8; 1,5 п.л./50%)
23. Zinicovskaia I. Zinc-containing effluent treatment using *Shewanella xiamenensis* biofilm formed on zeolite / I. Zinicovskaia, N. Yushin, D. Grozdov, D. Abdusamadzoda, A.V. Safonov, E. Rodlovskaya // Materials. — 2021. — V. 14, № 7. — art. number 1760. (WoS, JIF 3,1; 1,1 п.л./60%)
24. Zinicovskaia I. Bio-zeolite use for metal removal from copper-containing synthetic effluents / I. Zinicovskaia, N. Yushin, D. Grozdov, A.V. Safonov, T. Ostovnaya, K. Boldyrev, D. Kryuchkov, N. Popova // Journal of Environmental Health Science and Engineering. — 2021. — V. 19. № 2 — P. 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. (ИФ РИНЦ 1.224; 0,4 п.л./50%) (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. — V. 59. № 1— P. 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. — V. 12, № 1. — art. number 4557. (WoS, JIF 3,8; 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. — V. 7, № 33. — art. number e202202814. (WoS, JIF 1,9; 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. — V. 240. — art. number 107052. (WoS, JIF 3,4; 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. (ИФ РИНЦ 0,739; 0,6 п.л./70%) (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. — V. 64, No. 2. — P. 120-132. (WoS, JIF 0,9; 0,8 п.л./70%))
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. Litt, A.V. Safonov // Biology. — 2022. — V. 11, № 10. — art. number 1421. (WoS, JIF 3,6; 1,4 п.л./60%)
31. Popova N. Biogeochemical Permeable Barrier Based on Zeolite and Expanded Clay for Immobilization of Metals in Groundwater / N. Popova, G. Artemiev, I. Zinicovskaia, N. Yushin, L. Demina, K. Boldyrev, D. Sobolev, A.V. Safonov // Hydrology. — 2022. — V. 10, № 1. — art. number 4. (WoS, JIF 3,1; 1,1 п.л./75%)
32. Zinicovskaia I. Application of *Shewanella xiamenensis* Placed on Zeolite in Treatment of Silver-Containing Effluents / I. Zinicovskaia, N. Yushin, D. Grozdov, A.V. Safonov // Minerals. — 2023. — V. 13, № 2. — art. number 179. (WoS, JIF 2,2; 0,9 п.л./60%)

33. 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. — V. 256. — art. number 104172. (WoS, JIF 3,5; 0,7 п.л./60%)
34. 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. — V. 11, № 4. — art. number 304. (WoS, JIF 3,9; 1,2 п.л./60%)
35. 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. Litti, A.V. Safonov // *Biology*. — 2023. — V. 12, № 2. — art. number 221. (WoS, JIF 3,6; 1,6 п.л./60%)

Прочие публикации и патенты

36. 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. Pın, V.E. Tregubova // *Radiochimica Acta*. — 2015. — Т. 103, № 3. — С. 199–203. (WoS, JIF 1,4; 0.3 п.л./60%)
37. 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. (РИНЦ, ИФ 1,4; 0.7 п.л./50%)
38. 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. (РИНЦ, ИФ 0,4; 0.3 п.л./70%)
39. Использование левана *Azotobacter vinelandii* в качестве компонента биосорбентов соединений тяжелых металлов и радионуклидов / В.В. Шутова, В.В. Ревин, Е.А. Калинин, А.В. Сафонов, А.Г. Савченко, Г.В. Максимов // *Прикладная биохимия и микробиология*. — 2021. — Т. 57, № 1. — С. 77–86. (РИНЦ, ИФ 1,4; 0.6 п.л./50%)
40. 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. (РИНЦ, ИФ 0,5; 0.6 п.л./60%)
41. 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. (РИНЦ, без ИФ.; 0.3 п.л./60%)
42. Биологические противомиграционные барьеры в подземных водоносных горизонтах при консервации хранилищ жидких радиоактивных отходов / А.В. Сафонов, В.А. Ильин, В.Е. Трегунова, Е.В. Захарова, Б.Г. Ершов, Т.Л. Бабич, Т.Н. Назина // *Вопросы радиационной безопасности*. — 2015. — № 3. — С. 99 -105. (РИНЦ, ИФ 0,5; 0.4 п.л./70%)
43. Микробиологические аспекты хранения радиоактивных отходов / А.В. Сафонов, О.А. Горбунова, К.Э. Герман, Е.В. Захарова, В.Е. Трегунова, Б.Г. Ершов, Т.Н. Назина // *Радиационная биология. Радиоэкология*. — 2015. — Т. 55, № 3. — С. 293–301. (РИНЦ, ИФ 0,7; 0.6 п.л./60%)
44. Природные материалы для сорбционной очистки хром- и кадмийсодержащих инфильтратов полигонов ТБО / Сафонов А. В., Андрющенко Н. Д., Попова Н. М., Болдырев К. А. // *Водоснабжение и санитарная техника*. — 2019. — № 12. — С. 13–19. (РИНЦ, ИФ 0,3; 0.5 п.л./60%)
45. Кинетика разложения нитратов и роста микроорганизмов в водных средах, имитирующих состав ЖРО в подземных хранилищах / А.В. Сафонов, А.В. Гордеев, В.Е. Трегунова, Е.В. Абхалимов, Б.Г. Ершов // *Вопросы радиационной безопасности*. — 2013. — № 3. — С. 25–30. (РИНЦ, ИФ 0,5; 0.4 п.л./60%)

46. Исследование биогенных процессов в ПИЛ ПГЗРО в Нижнеканском массиве / А.В. Сафонов, К.А. Болдырев // Радиоактивные отходы. — 2019. — № 2. — С. 92–100. (РИНЦ, ИФ 0,5; 0.5 п.л./60%)
47. Гидрогеохимическая оценка сорбционных свойств тяжелых металлов на участках воздействия полигонов ТКО на подземные воды / Кузьмин В.В., Болдырев К.А., Сафонов А.В. // Водоснабжение и санитарная техника. — 2021 — № 11. — С. 33–43. (РИНЦ, ИФ 0,3; 0.6 п.л./60%)

Список сокращений и условных обозначений

- ANAMMOX - (анаммокс) анаэробное окисление аммония
- EDX (ЭДС) - энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
- EVO - эмульгированное растительное масло
- GAC - гранулированный активированный уголь,
- HRC[®] - полимерное соединение высвобождающее водород (Hydrogen Release Compound),
- ICP-MS - масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой
- K_d - коэффициент распределения
- ORC – соединения, выделяющие кислород
- OTU (OTE) - операционно-таксономические единицы
- PIXE - индуцированное протонами рентгеновское излучение
- SI – saturation index, индекс насыщения
- SMZ - сульфометаксазол
- SYTO - зеленый флуоресцентный краситель для нуклеиновых кислот
- TYEG - среда для культивирования аэробных организмов
- WGA - лектин из проростков пшеницы
- ZVI - нуль-валентное железо
- АЭХК - Ангарский электролизно-химический завод
- БК - биологически- потребляемый кислород
- БТЭК - бензол, толуол, этилбензол и ксилол
- ВХ - водохранилище
- ГМЗ - Гурьевский металлургический завод
- ГХК - Горно-химический комбинат
- ДСК - дифференциальная сканирующая калориметрия
- ДТПА - диэтиленetriаминпентауксусная (или пентетовая) кислота
- ЖРО - жидкие радиоактивные отходы
- КПШ - калиевый полевой шпат
- КЧХК - Кирово-чепецкий химический комбинат
- МАГАТЭ - Международное агентство по ядерной безопасности
- МСЗ - Машиностроительный завод г. Электросталь
- МТБЭ - метил-третбутиловый эфир
- МТТ - 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенил-тетразолиум бромид
- НАО - низкоактивные отходы
- НЗХК - Новосибирский завод химконцентратов
- НИИАР - Научно-исследовательский институт ядерных реакторов г. Димитровград

НПВО-ИК - Инфракрасная спектроскопия с неполным внутренним отражением
НРБ - нормы радиационной безопасности
ОВП - окислительно-восстановительный потенциал
ОДЦ УГР - Опытно-демонстрационный центр вывода из эксплуатации уран-графитовых реакторов
КМФО – оксид октилфенил-N,N-диизобутилкарбамоилфосфина
ОСПОРБ - основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности
ОЯТ - отработанное ядерное топливо
ППГХО - Приаргунское производственное горно-химическое объединение
ПРБ - проницаемый реактивный барьер
ПХ - пульпохранилище
ПУГР ЭИ - энергетический промышленный уран-графитовый реактор
ПЭВП - полиэтилен высокой плотности
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
РАО радиоактивные отходы
С/С – солесодержание
СХК - Сибирский химический комбинат
СЭМ - сканирующая электронная микроскопия
ТВЭЛ - тепловыделяющий элемент
ТРО - твердые радиоактивные отходы
ТХЭ - трихлорэтилен
ТЭА - терминальных акцепторов электронов
УЭХК - Уральский электрохимический комбинат г.Новоуральск
ФЦП ЯРБ - Федеральная целевая программа ядерной безопасности
ХПК - химически потребляемый кислород
ЧМЗ - Чепецкий механический завод г.Глазов
ЭДТА - этилендиаминтетраусусная кислота
ЭПС - экзополисахариды
ЭХЗ - Электролизно-химический завод г Зеленогорск
ЭХМЗ - Электростальский химико-механический завод им. Н. Д. Зелинского г.Электросталь
ЯТЦ - ядерно-топливный цикл

Список использованной литературы

1. 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.
2. 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.
3. Авдеенков П.П. Механизм денитрификации / П.П. Авдеенков, Н.Е. Чистяков // Наука, техника и образование. — 2019. — № 4 (57). — С. 19–22.
4. Бахвалов Л. А. Экологическая безопасность и экологические риски предприятий Росатома / Бахвалов Л. А., Могирев А. М. // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). — 2011. — № S6.
5. Белицкий А.А. Охрана окружающей среды при подземном захоронении промстоков. / А.А. Белицкий. // Недра. — 1976.
6. Белоусов П.Е. Бентонитовые глины месторождения 10-й Хутор (Республика Хакасия): особенности генезиса, состава и адсорбционных свойств / П.Е. Белоусов, В.В. Крупская, С.В. Закусин, В.В. Жигарев // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Инженерные исследования. — 2017. — Т. 18, № 1. — С. 135–143.
7. Богуславский А.Е. Геохимическая модель влияния шламохранилищ низкоактивных РАО на окружающую среду при выводе из эксплуатации / А.Е. Богуславский, О.Л. Гаськова, О.В. Шемелина // Радиохимия. — 2016. — Т. 58, № 3. — С. 279–283.
8. Болдырев К.А. Геохимическое моделирование процессов внутрипластовой очистки подземных вод от железа и марганца / К.А. Болдырев. — 2011.
9. Быков А.В. Разработка эффективного способа очистки сточных вод дрожжевых и хлебопекарных предприятий / А.В. Быков, В.Л. Касперович, Г.Б. Зинюхин // Вестник Оренбургского государственного университета. — 2004. — № 1. — С. 113–116.
10. Вернадский В. И. Очерки геохимии / В.И. Вернадский, 1983.
11. Виноградов А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры / А.П. Виноградов // Геохимия. — 1962. — № 7. — С. 555–571.
12. Воропаева Н.Ю. Интенсификация процесса денитрификации при биологической очистке сточных вод / Воропаева Н. Ю. // Электронный научно-методический журнал Омского ГАУ. — 2018. — № 2 (13).

13. Герман К.Э. Химические и экологические аспекты поведения соединений технеция в радиоактивных отходах и окружающей среде: дис. Доктор хим. наук: 1.4.13 - Радиохимия. - М., 2022. - 424 с.
14. Глинский М.Л. Объектный мониторинг состояния недр на предприятиях атомной отрасли / М. Глинский, В. Ветров, А. Абрамов, Л. Чертков. — 2015. — С. 264.
15. Грабовников В.А. Гидрогеологические исследования для обоснования подземного захоронения промышленных стоков / В.А. Грабовников. — 1993. — С. 335.
16. Захарова Е. В. Инженерные барьеры безопасности при выводе из эксплуатации объектов ядерного топливного цикла / Е.В. Захарова, Н.Д. Андриященко, Н.И. Родыгина, В.М. Ермолаев. — 2013.
17. Захарова Е. В. Создание внешних барьеров безопасности как способ предотвращения миграции радионуклидов из хранилищ РАО / Е. В. Захарова, А. С. Козырев, А. А. Зубков, Б. Ю. Аверьянов // Тематический сборник «Росатома» «Ядерная и радиационная безопасность России». — 2012. — № 13. — С. 133–139.
18. Землянухин В.И. Радиохимическая переработка ядерного топлива АЭС. — 1989. — Электронная библиотека «История Росатома» [Электронный ресурс] / В.И. Землянухин, Е.И. Ильенко, А.Н. Кондратьев, Л.Н. Лазарев, А.Ф. Царенко, Л.Г. & Царицына // Энергоатомиздат. — [1989]. — Режим доступа: http://elib.biblioatom.ru/text/zemlyanuhin_radiohimicheskaya-pererabotka-topliva_1989/go,0/ (дата обращения: 11.05.2023).
19. Зонн С. В. Железо в почвах. Академия Наук СССР / С.В. Зонн. — 1982.
20. Кедровский О.Л. Глубинное захоронение жидких радиоактивных отходов / О.Л. Кедровский, А.И. Рыбальченко, М.К. & Пименов // Атомная энергия. — 1991. — Т. 44, № 2. — С. 61–65.
21. Коновалова Д.А. Очистка производственных сточных вод методом электрокоагуляции / Д.А. Коновалова, А.А. Рязанцев // Наука И Молодежь СГУПСА В Третьем Тысячелетии Сборник научных статей аспирантов и аспирантов-стажеров. — 2019. — Т. 8.
22. Крупская В.В. Применение природных глинистых материалов в рамках работ по повышению уровня ядерной и радиационной безопасности объектов ядерного наследия / В.В. Крупская, Д.В. Бирюков, П.Е. Белоусов, В.А. Лехов, А.Ю. Романчук, С.Н. Калмыков // Радиоактивные отходы. — 2018. — № 2. — С. 30–43.
23. Крюков О.В. Итоги реализации ФЦП ЯРБ 2008–2015 и задачи на будущее / Крюков О. В., Абрамов А.А. // Сб. материалов юбилейной X Российской научной конференции «Радиационная защита и радиационная безопасность в ядерных технологиях». — 2015. — С. 24–35.

24. Кузнецов А.Е. Научные основы экобиотехнологии / А.Е. Кузнецов, Н.Б. Градова. — 2006.
25. Кузнецов Ю.В. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений / Литература [Электронный ресурс] / Ю.В. Кузнецов, В.Н. Щebetковский, А.Г. Трусов // Атомиздат. — [1974]. — Режим доступа: <https://www.ecoindustry.ru/literature/view/851.html> (дата обращения: 11.05.2023).
26. Кузьмин В.В. Обоснование безопасного состояния подземных вод на основе оценки риска / В.В. Кузьмин. — 2006. — С. 1310.
27. Линге И.И. Особые радиоактивные отходы / И. Линге. — 2015. — С. 240
28. 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.
29. Лукьянова Е.А. Микроорганизмы глубинных хранилищ жидких радиоактивных отходов и взаимодействие их с радионуклидами / Е.А. Лукьянова. — 2008.
30. Мальковский В.И. Анализ коллоидного переноса ⁹⁰ Sr подземными водами / В. И. Мальковский, Ю. П. Диков, Н. Е. Латынова, Е. В. Александрова // Доклады Академии наук. — 2014. — Т. 458, № 1. — С. 80–82.
31. Мальковский В.И. Влияние коллоидов на перенос радионуклидов подземными водами / Мальковский В.И., Пэк А.А. // Геология рудных месторождений. — 2009. — Т. 51, № 2.
32. Мокров Ю.Г. Мониторинг-основа обеспечения безопасности при выполнении работ по консервации водоема Карачай / Ю.Г. Мокров, А.И. Алексахин // Радиоактивные отходы. — 2018. — № 3. — С. 60–68.
33. Ножевникова А.Н. Анаэробное окисление аммония (анаммокс) в биопленках иммобилизованного активного ила при очистке сточных вод с низкой концентрацией загрязнений / А.Н. Ножевникова, Ю.В. Литти, В.К. Некрасова, И.С. Куличевская, Н.В. Григорьева, Н.И. Куликов, М.Г. Зубов // Микробиология. — 2012. — Т. 81, № 1. — С. 28.
34. Ножевникова А.Н. Использование микробного процесса анаэробного окисления аммония (анаммокс) для биотехнологической очистки стоков / Ножевникова А. Н., Симанькова М. В., Литти Ю. В. // Биотехнология. — 2011. — № 5. — С. 8–31.
35. Павлова И.В. Разработка биотехнологии утилизации молочной сыворотки с целью получения спирта и последующей комплексной очистки образующихся стоков совместно со сточными водами молокозавода / И.В. Павлова. — 2003.
36. Перельман А.И. Геохимические барьеры / А. Перельман // Природа. — 1975. — № 10. — С. 55–62.

37. Сафонов А.В. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук Экологические аспекты локализации жидких радиоактивных отходов в глубинном хранилище «Северный» / дис. канд.хим. наук: 03.00.16. Экология. - М., 2009. - 212
38. Сафонов А.В. 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. Радиозэкология. — 2015. — Т. 55, № 3. — С. 293–301.
39. Сафонов А.В. Природные материалы для сорбционной очистки хром- и кадмийсодержащих инфильтратов полигонов ТБО / А.В. Сафонов, Н.Д. Андрющенко, Н.М. Попова, К.А. Болдырев // Водоснабжение и санитарная техника. — 2019. — № 12. — С. 13–19.
40. Сафонов А.В. Экологические аспекты локализации жидких радиоактивных отходов в глубинном хранилище «Северный» / А.В. Сафонов, И.М. Косарева, Б.Г. Ершов, Ю.А. Ревенко, А.В. Позин, А.А. Леконцева // Атомная энергия. — 2011. — Т. 111, № 2. — С. 100–104.
41. Текутьева Л.А. Российский рынок сахарной свеклы и мелассы: проблемы и пути решения / Л.А. Текутьева, О.М. Сон, А.Б. Подволоцкая, М.В. Пагалина, А.С. Яценко // Хранение и переработка сельхозсырья. — 2015. — № 6. — С. 5–8.
42. 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.
43. Филонов А.В. Современное состояние и перспективные направления использования вторичных материальных ресурсов пищевой промышленности / А.В. Филонов, М.А. Крампит, В.О. Романенко // Фундаментальные исследования. — 2017. — № 5. — С. 215–219.
44. Хижняк Т.В. Бактериальная трансформация и иммобилизация тяжелых металлов и радионуклидов / Т.В. Хижняк.. дис. Докт.биол. наук: 03.02.03. Микробиология. - М., 2013. - 212 с.
45. Шемелина О.В. Минимизация влияния предприятий ядерного топливного цикла (на примере шламоотстойников АЭХК) / Шемелина О. В., Богуславский А. Е., Гаськова О. Л. // Известия Алтайского отделения Русского географического общества. — 2013. — № 1 (34).
46. Щербакова А.С. Современное состояние гидрологической сети ФГУП ПО «Маяк» / А.С. Щербакова, И.А. Рушева, М.В. Березюк // Система управления экологической безопасностью.— Екатеринбург, 2015. — 2015. — С. 96–101.
47. Abdelouas A. Chemical reactions of uranium in ground water at a mill tailings site / A. Abdelouas, W. Lutze, E. Nuttall // Journal of Contaminant Hydrology. — 1998. — Vol. 34, № 4. — P. 343–361.

48. Abdelouas A. Microbial reduction of ⁹⁹Tc in organic matter-rich soils / A. Abdelouas, B. Grambow, M. Fattahi, Y. Andrès, E. Leclerc-Cessac // *Science of The Total Environment*. — 2005. — T. 336, № 1–3. — C. 255–268.
49. Abdelouas A. Precipitation of technetium by subsurface sulfate-reducing bacteria / A. Abdelouas, M. Fattahi, B. Grambow, L. Vichot, E. Gautier // *Radiochimica Acta*. — 2002. — T. 90, № 9–11. — C. 773–777.
50. Abdelouas A. Uranium Mill Tailings: Geochemistry, Mineralogy, and Environmental Impact / A. Abdelouas // *Elements*. — 2006. — T. 2, № 6. — C. 335–341.
51. Ainsworth C.C. Selected Chemical Characterization of Fossil Fuel Wastes / C. C. Ainsworth, D. Rai // *Electric Power Research Institute*. — 1987.
52. Airey P.L. Radionuclide migration around uranium ore bodies in the Alligator Rivers Region of the Northern Territory of Australia. — Analogue of radioactive waste repositories. — A review / P.L. Airey // *Chemical Geology*. — 1986. — T. 55, № 3–4. — C. 255–268.
53. Ali S. S. Bacterial siderophore and their application: a review / S.S. Ali, N.N. Vidhale // *Int J Curr Microbiol App Sci*. — 2013. — T. 2, № 12. — C. 303–312.
54. Allard B. Behavior of Plutonium in Natural Waters / B. Allard, J. Rydberg 1983. — C. 275–295.
55. Ames L. L. Radionuclide interactions with soil and rock media. Volume 1: processes influencing radionuclide mobility and retention, element chemistry and geochemistry, conclusions and evaluation. / Ames L. L., Rai D. // *Battelle Pacific Northwest Labs., Richland*. — 1978.
56. Ames L.L. Sorption of uranium and cesium by Hanford basalts and associated secondary smectite / L.L. Ames, J.E. McGarrah, B.A. Walker, P.F. Salter // *Chemical Geology*. — 1982. — Vol. 35, № 3. — P. 205–225.
57. Anderson R.T. DOE genomics: Applications to in situ subsurface bioremediation / R.T. Anderson // *Remediation*. — 2006. — T. 17, № 1. — C. 23–38.
58. 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. — T. 69, № 10. — C. 5884–5891.
59. Artinger R. Humic colloid-borne Np migration: influence of the oxidation state / R. Artinger, C.M. Marquardt, J.I. Kim, A. Seibert, N. Trautmann, J.V. Kratz // *Radiochimica Acta*. — 2000. — T. 88, № 9–11. — C. 609–612.
60. Aston S. R. Evaluation of the chemical forms of plutonium in seawater / S.R. Aston // *Marine Chemistry*. — 1980. — T. 8, № 4. — C. 319–326.

61. Babich T.L. Bacteria of the Genus *Shewanella* from Radionuclide-Contaminated Groundwater / T.L. Babich, A.V. Safonov, D.S. Grouzdev, N.D. Andryuschenko, E.V. Zakharova, T.N. Nazina // *Microbiology*. — 2019. — T. 88, № 5. — C. 613–623.
62. Baes C. F. The hydrolysis of cations / C.F. Baes, R.E. Mesmer. — 1976.
63. Balonov M. Handbook of Parameter Values for the Prediction of Radionuclide Transfer in Terrestrial and Freshwater Environment / M. Balonov, C.L. Barnett, M. Belli, N.A. Beresford, V. Berkovsky, P. Bossew, P. Boyer, J.E. Brittain, P. Calmon, F. Carini, Y.H. Choi, P. Ciffroy, C. Colle— 2010.
64. Barlett M. Uranium reduction and microbial community development in response to stimulation with different electron donors / M. Barlett, H.S. Moon, A.A. Peacock, D.B. Hedrick, K.H. Williams, P.E. Long, D. Lovley, P.R. Jaffe // *Biodegradation*. — 2012. — T. 23. — C. 535–546.
65. Baston G. M. N. Technetium behaviour in Boom Clay – a laboratory and field study / G.M.N. Baston, P. De Cannière, D.J. Ilett, M.M. Cowper, N.J. Pilkington, C.J. Tweed, L. Wang, S.J. Williams // *Radiochimica Acta*. — 2002. — T. 90, № 9–11. — C. 735–740.
66. Batuk O.N. Multiscale Speciation of U and Pu at Chernobyl, Hanford, Los Alamos, McGuire AFB, Mayak, and Rocky Flats / O.N. Batuk, S.D. Conradson, O.N. Aleksandrova, H. Boukhalifa, B.E. Burakov, D.L. Clark, K.R. Czerwinski, A.R. Felmy, J.S. Lezama-Pacheco, S.N. Kalmykov, D.A. Moore, B.F. Myasoedov, D.T. Reed, D.D. Reilly, R.C. Roback, I.E. Vlasova, S.M. Webb, M.P. Wilkerson // *Environmental Science & Technology*. — 2015. — T. 49, № 11. — C. 6474–6484.
67. Belle J. Thorium dioxide: properties and nuclear applications / J. Belle, R.M. Berman. — 1984.
68. Benner S.G. Hydrogeology, geochemistry and microbiology of a reactive barrier for acid mine drainage / Benner Shawn Gavin. — UWSpace, 2000.
69. Bensen D.W. Review of soil chemistry research at Hanford / D.W. Bensen // General Electric Co. Hanford Atomic Products Operation, Richland, Wash. — 1960. — № HW-67201.
70. Bianchi-Mosquera G. C. Enhanced Degradation of Dissolved Benzene and Toluene Using a Solid Oxygen-Releasing Compound / G.C. Bianchi-Mosquera, R.M. Allen-King, D.M. Mackay // *Groundwater Monitoring & Remediation*. — 1994. — T. 14, № 1. — C. 120–128.
71. Blowes D. W. In-Situ Remediation of Cr(VI)-Contaminated Groundwater Using Permeable Reactive Walls: Laboratory Studies / D.W. Blowes, C.J. Ptacek, J.L. Jambor // *Environmental Science & Technology*. — 1997. — T. 31, № 12. — C. 3348–3357.
72. Blowes D.W. Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers / D.W. Blowes, C.J. Ptacek, S.G. Benner, C.W.T. McRae, T.A. Bennett, R.W. Puls // *Journal of Contaminant Hydrology*. — 2000. — T. 45, № 1–2. — C. 123–137.

73. Bondietti E.A. Evidence for plutonium(V) in an alkaline, freshwater pond / E.A. Bondietti, J.R. Trabalka // *Radiochemical and Radioanalytical Letters*. — 1980. — T. 42, № 3. — C. 169–176.
74. Bondietti E.A. Interaction of plutonium with complexing substances in soils and natural waters / Bondietti E. A., Reynolds S. A., Shanks M. H. // *Transuranium nuclides in the environment*. — 1976.
75. Bone B. D. Review of UK Guidance on Permeable Reactive Barriers / B.D. Bone. — 2012. — C. 611–768.
76. Boparai H. K. Cadmium (Cd²⁺) removal by nano zerovalent iron: surface analysis, effects of solution chemistry and surface complexation modeling / H.K. Boparai, M. Joseph, D.M. O'Carroll // *Environmental Science and Pollution Research*. — 2013. — T. 20, № 9. — C. 6210–6221.
77. Borch T. Biogeochemical Redox Processes and their Impact on Contaminant Dynamics / T. Borch, R. Kretzschmar, A. Kappler, P.V. Cappellen, M. Ginder-Vogel, A. Voegelin, K. Campbell // *Environmental Science & Technology*. — 2010. — T. 44, № 1. — C. 15–23.
78. Borovec Z. Sorption of uranyl by humic acids / Z. Borovec, B. Kribek, V. Tolar // *Chemical Geology*. — 1979. — T. 27, № 1–2. — C. 39–46.
79. Bors J. Retention of radionuclides by organophilic bentonite / J. Bors, St. Dultz, B. Riebe // *Engineering Geology*. — 1999. — T. 54, № 1–2. — C. 195–206.
80. Bostick W.D. Use of apatite for chemical stabilization of subsurface contaminants / W.D. Bostick // *Materials and Chemistry Laboratory, Inc.(US)*, 2003.
81. Bovard P. Chelating effect of organic matter and its influence on the migration of fission products. / P. Bovard, A. Grauby, A. Saas // *In Proceedings of Symposium: Isotopes and Radiation in Soil Organic Matter Studies*. — 1970. — C. 471-495.
82. Bowman R.S. Sorption of Nonpolar Organic Compounds, Inorganic Cations, and Inorganic Oxyanions by Surfactant-Modified Zeolites / R.S. Bowman, G.M. Haggerty, R.G. Huddleston, D. Neel, M.M. Flynn // *1995*. — C. 54–64.
83. Boyd G.E. Osmotic and activity coefficients of aqueous NaTcO₄ and NaReO₄ solutions at 25°C / G.E. Boyd // *Journal of Solution Chemistry*. — 1978. — T. 7, № 4. — C. 229–238.
84. Brady P.V. Site Screening and Technical Guidance for Monitored Natural Attenuation at DOE Sites. / P.V. Brady, B.P. Spalding, R.D. Waters, P. Zhang, D.J. Borns, Brady W. D., K.M. Krupka // *SAND99-0464*. — 1999.
85. Brown C.F. Mineralization of contaminant uranium and leach rates in sediments from Hanford, Washington / C.F. Brown, R.J. Serne, J.G. Catalano, K.M. Krupka, J.P. Icenhower // *Applied Geochemistry*. — 2010. — T. 25, № 1. — C. 97–104.
86. Brozou E. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions onto modified zeolites / E. Brozou, Z. Ioannou, V. Antoniadis, A. Dimirkou // *Proceedings of the 13th International Conference of Environmental Science and Technology 2013*. — C. 5–7.

87. Bruggeman C. The identification of FeS₂ as a sorption sink for Tc(IV) / C. Bruggeman, A. Maes, J. Vancluysen // *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*. — 2007. — T. 32, № 8–14. — C. 573–580.
88. Bruggenwert M. G. M. Chapter 5: Survey of Experimental Information on Cation Exchange in Soil Systems / M.G.M. Bruggenwert, A. Kamphorst. — 1979. — C. 141–203.
89. Buck E. C. Microanalysis of colloids and suspended particles from nuclear waste glass alteration / E.C. Buck, J.K. Bates // *Applied Geochemistry*. — 1999. — T. 14, № 5. — C. 635–653.
90. Burke I. T. Effects of Progressive Anoxia on the Solubility of Technetium in Sediments / I.T. Burke, C. Boothman, J.R. Lloyd, R.J.G. Mortimer, F.R. Livens, K. Morris // *Environmental Science & Technology*. — 2005. — T. 39, № 11. — C. 4109–4116.
91. Burke I.T. Reoxidation Behavior of Technetium, Iron, and Sulfur in Estuarine Sediments / I.T. Burke, C. Boothman, J.R. Lloyd, F.R. Livens, J.M. Charnock, J.M. McBeth, R.J.G. Mortimer, K. Morris // *Environmental Science & Technology*. — 2006. — T. 40, № 11. — C. 3529–3535.
92. Buysse J. A. N. An improved colorimetric method to quantify sugar content of plant tissue / J.A.N. Buysse, R. Merckx // *Journal of Experimental Botany*. — 1993. — T. 44, № 10. — C. 1627–1629.
93. Cantrell K.J. Geochemical processes data package for the vadose zone in the single-shell tank waste management areas at the Hanford site / K.J. Cantrell, J.M. Zachara, P.E. Dresel, K.M. Krupka, R.J. Serne Pacific Northwest National Lab. (PNNL), Richland, WA (United States)/. — 2007.
94. Cerling T.E. Distribution and relationship of radionuclides to streambed gravels in a small watershed / T.E. Cerling, B.P. Spalding // *Environmental Geology*. — 1982. — T. 4, № 2. — C. 99–116.
95. Chen J.G. Beyond fossil fuel-driven nitrogen transformations / J.G. Chen, R.M. Crooks, L.C. Seefeldt, K.L. Bren, R.M. Bullock, M.Y. Darenbourg, P.L. Holland, B. Hoffman, M.J. Janik, A.K. Jones, M.G. Kanatzidis, P. King, K.M. Lancaster, S.V. Lyman, P. Pfromm, W.F. Schneider, R.R. Schrock // *Science*. — 2018. — T. 360, № 6391.
96. Chen J. Promoting sludge quantity and activity results in high loading rates in Anammox UBF / J. Chen, P. Zheng, Y. Yu, C. Tang, Q. Mahmood // *Bioresource Technology*. — 2010. — T. 101, № 8. — C. 2700–2705.
97. Chen J.J. Field Tests, Modification, and Application of Deep Soil Mixing Method in Soft Clay / J.-J. Chen, L. Zhang, J.-F. Zhang, Y.-F. Zhu, J.-H. Wang // *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*. — 2013. — T. 139, № 1. — C. 24–34.
98. Chisholm-Brause C. Speciation of uranyl sorbed at multiple binding sites on montmorillonite / C. Chisholm-Brause, S.D. Conradson, C.T. Buscher, P.G. Eller, D.E. Morris // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 1994. — Vol. 58, № 17. — P. 3625–3631.

99. Choppin G.R. Aspects of Plutonium Solution Chemistry / G.R. Choppin. — 1983. — C. 213–230.
100. Choppin G. R. Laboratory studies of actinides in marine systems / G.R. Choppin, J.W. Morse. — 1987.
101. Claus G. Denitrification of nitrate and nitric acid with methanol as carbon source / G. Claus, H.J. Kutzner // *Applied Microbiology and Biotechnology*. — 1985. — T. 22, № 5. — C. 378–381.
102. Cleveland J. M. Chemistry of Plutonium. / Cleveland J. M. // American Nuclear Society, LaGrange Park, Illinois. — 1979.
103. Conca J. Treatability Study of Reactive Materials to Remediate Groundwater Contaminated with Radionuclides, Metals, and Nitrates in a Four-Component Permeable Reactive Barrier / J. Conca, E. Strietelmeier, N. Lu, S.D. Ware, T.P. Taylor, J. Kaszuba, J. Wright // *Handbook of Groundwater Remediation using Permeable Reactive Barriers* Elsevier, 2003. — C. 221–252.
104. Corrigan R. Generic models for use in assessing the impact of discharges of radioactive substances to the environment. / R. Corrigan // *The British Journal of Radiology*. — 2004. — T. 77, № 916. — C. 365–365.
105. Cotton F. A. *Advanced Inorganic Chemistry. A Comprehensive Text.* / F.A. Cotton, Wilkinson. G. — New York: 1980.
106. Coughtrey P. J. Radionuclide distribution and transport in terrestrial and aquatic ecosystems. A critical review of data. Volume 3. / P.J. Coughtrey, D. Jackson, M.C. Thorne // *Radionuclide distribution and transport in terrestrial and aquatic ecosystems. A critical review of data. Volume 3.* — 1983.
107. Cui D. Reduction of Pertechnetate in Solution by Heterogeneous Electron Transfer from Fe(II)-Containing Geological Material / D. Cui, T.E. Eriksen // *Environmental Science & Technology*. — 1996. — T. 30, № 7. — C. 2263–2269.
108. Cumberland S. A. Uranium mobility in organic matter-rich sediments: A review of geological and geochemical processes / S.A. Cumberland, G. Douglas, K. Grice, J.W. Moreau // *Earth-Science Reviews*. — 2016. — T. 159. — C. 160–185.
109. Dahl C. *Microbial sulfur metabolism* / C. Dahl, C.G. Friedrich Springer, 2008.
110. Davis J.A. Adsorption of dissolved organics in lake water by aluminum oxide. Effect of molecular weight / J.A. Davis, Rolf. Gloor // *Environmental Science & Technology*. — 1981. — T. 15, № 10. — C. 1223–1229.
111. Degueldre C. Groundwater colloid properties: a global approach / C. Degueldre, I. Triay, J.-I. Kim, P. Vilks, M. Laaksoharju, N. Miekeley // *Applied Geochemistry*. — 2000. — T. 15, № 7. — C. 1043–1051.

112. Degueldre C. Uranium colloid analysis by single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry / C. Degueldre, P.-Y. Favarger, R. Rossé, S. Wold // *Talanta*. — 2006. — T. 68, № 3. — C. 623–628.
113. 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. — C. 378–444.
114. DiChristina T. J. Effects of nitrate and nitrite on dissimilatory iron reduction by *Shewanella putrefaciens* 200 / DiChristina Thomas J. // *Journal of bacteriology*. — 1992. — T. 174, № 6. — C. 1891–1896.
115. Dittrich T. M. Laboratory investigation of the role of desorption kinetics on americium transport associated with bentonite colloids / T.M. Dittrich, H. Boukhalfa, S.D. Ware, P.W. Reimus // *Journal of Environmental Radioactivity*. — 2015. — T. 148. — C. 170–182.
116. Dolomanov O. V. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann // *Journal of Applied Crystallography*. — 2009. — T. 42, № 2. — C. 339–341.
117. Donahue R. Distribution of arsenic and nickel in uranium mill tailings, Rabbit Lake, Saskatchewan, Canada / R. Donahue, M.J. Hendry, P. Landine // *Applied Geochemistry*. — 2000. — Vol. 15, № 8. — P. 1097–1119.
118. Douglas L. A. Vermiculites / L.A. Douglas // *Minerals in soil environments*. — 1989. — T. 1. — C. 635–674.
119. Du R. Mechanisms and microbial structure of partial denitrification with high nitrite accumulation / R. Du, Y. Peng, S. Cao, B. Li, S. Wang, M. Niu // *Applied Microbiology and Biotechnology*. — 2016. — T. 100, № 4. — C. 2011–2021.
120. Dullies F. Biological reduction of uranium—from the laboratory to the field / F. Dullies, W. Lutze, W. Gong, H.E. Nuttall // *Science of the total environment*. — 2010. — T. 408, № 24. — C. 6260–6271.
121. Dumat C. Reduced adsorption of caesium on clay minerals caused by various humic substances / C. Dumat, S. Staunton // *Journal of Environmental Radioactivity*. — 1999. — T. 46, № 2. — C. 187–200.
122. Dutta L. In situ biofilm barriers: Case study of a nitrate groundwater plume, Albuquerque, New Mexico / L. Dutta, H.E. Nuttall, A. Cunningham, G. James, R. Hiebert // *Remediation Journal*. — 2005. — T. 15, № 4. — C. 101–111.
123. Dzombak D. A. Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide / D.A. Dzombak, F.M.M. Morel // John Wiley & Sons, 1991.

124. Elo O. Neptunium(V) transport in granitic rock: A laboratory scale study on the influence of bentonite colloids / O. Elo, P. Hölttä, P. Kekäläinen, M. Voutilainen, N. Huittinen // *Applied Geochemistry*. — 2019. — T. 103. — C. 31–39.
125. El-Wear S. Sorption of technetium on inorganic sorbents and natural minerals / S. El-Wear, K.E. German, V.F. Peretrukhin // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles*. — 1992. — T. 157, № 1. — C. 3–14.
126. Fadrosh D. W. An improved dual-indexing approach for multiplexed 16S rRNA gene sequencing on the Illumina MiSeq platform / D.W. Fadrosh, B. Ma, P. Gajer, N. Sengamalay, S. Ott, R.M. Brotman, J. Ravel // *Microbiome*. — 2014. — T. 2, № 1. — C. 6.
127. Fairhurst A. J. The influence of humic acid on the adsorption of europium onto inorganic colloids as a function of pH / A.J. Fairhurst, P. Warwick, S. Richardson // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. — 1995. — T. 99, № 2–3. — C. 187–199.
128. Farrell J. Electrosorption and Reduction of Per technetate by Anodically Polarized Magnetite / J. Farrell, W.D. Bostick, R.J. Jarabek, J.N. Fiedor // *Environmental Science & Technology*. — 1999. — T. 33, № 8. — C. 1244–1249.
129. Faure G. Strontium Isotope Geology / G. Faure, J.L. Powell. — Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1972.
130. Faybishenko B. CV–Boris Faybishenko November 22, 2021 / B. Faybishenko // University of California, Berkeley. — 2021.
131. Felmy A. R. The Solubility of Hydrous Thorium(IV) Oxide in Chloride Media: Development of an Aqueous Ion-Interaction Model / A.R. Felmy, D. Rai, M.J. Mason // *Earth Planet. Interact.* — 1991. — T. 55, № 4. — C. 177–186.
132. Feng Y. Isolation and characterization of heterotrophic nitrifying and aerobic denitrifying *Klebsiella pneumoniae* and *Klebsiella variicola* strains from various environments / Y. Feng, J. Feng, Q.L. Shu // *Journal of applied microbiology*. — 2018. — T. 124, № 5. — C. 1195–1211.
133. Fernández-Nava Y. Denitrification of high nitrate concentration wastewater using alternative carbon sources / Y. Fernández-Nava, E. Marañón, J. Soons, L. Castrillón // *Journal of Hazardous Materials*. — 2010. — T. 173, № 1–3. — C. 682–688.
134. Finneran K. T. Potential for Bioremediation of Uranium-Contaminated Aquifers with Microbial U(VI) Reduction / K.T. Finneran, R.T. Anderson, K.P. Nevin, D.R. Lovley // *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*. — 2002. — T. 11, № 3. — C. 339–357.
135. Flury B. First results of operating and monitoring an innovative design of a permeable reactive barrier for the remediation of chromate contaminated groundwater / B. Flury, U. Eggenberger, U. Mäder // *Applied Geochemistry*. — 2009. — T. 24, № 4. — C. 687–696.

136. Flury M. In Situ Mobilization of Colloids and Transport of Cesium in Hanford Sediments / M. Flury, J.B. Mathison, J.B. Harsh // *Environmental Science & Technology*. — 2002. — T. 36, № 24. — C. 5335–5341.
137. Flury M. Modeling Colloid-Facilitated Contaminant Transport in the Vadose Zone / M. Flury, H. Qiu // *Vadose Zone Journal*. — 2008. — T. 7, № 2. — C. 682–697.
138. Fontboté L. Sulfide minerals in hydrothermal deposits / L. Fontboté, K. Kouzmanov, M. Chiaradia, G.S. Pokrovski // *Elements*. — 2017. — T. 13, № 2.
139. Fortner J. A. Natural Ground Water Colloids From the USGS J-13 Well in Nye County, NV: a Study Using SAXS and TEM / J.A. Fortner, C.J. Mertz, S.F. Wolf, R. Jemian // *MRS Proceedings*. — 2002. — T. 757. — C. II7.4.
140. Francis A. J. In situ and ex situ bioremediation of radionuclide-contaminated soils at nuclear and norm sites / A.J. Francis, Y.V. Nancharaiah // *Environmental Remediation and Restoration of Contaminated Nuclear and Norm Sites* Elsevier, 2015. — C. 185–236.
141. Francis A. J. Microbial mobilization of plutonium and other actinides from contaminated soil / A.J. Francis, C.J. Dodge // *Journal of Environmental Radioactivity*. — 2015. — T. 150. — C. 277–285.
142. Fredrickson J. K. Geomicrobiology of High-Level Nuclear Waste-Contaminated Vadose Sediments at the Hanford Site, Washington State / J.K. Fredrickson, J.M. Zachara, D.L. Balkwill, D. Kennedy, S.W. Li, H.M. Kostandarithes, M.J. Daly, M.F. Romine, F.J. Brockman // *Applied and Environmental Microbiology*. — 2004. — T. 70, № 7. — C. 4230–4241.
143. Fredrickson J. K. Influence of Mn oxides on the reduction of uranium (VI) by the metal-reducing bacterium *Shewanella putrefaciens* / J.K. Fredrickson, J.M. Zachara, D.W. Kennedy, C. Liu, M.C. Duff, D.B. Hunter, A. Dohnalkova // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 2002. — T. 66, № 18. — C. 3247–3262.
144. Fredrickson J. K. Oxidative dissolution potential of biogenic and abiogenic TcO₂ in subsurface sediments / J.K. Fredrickson, J.M. Zachara, A.E. Plymale, S.M. Heald, J.P. McKinley, D.W. Kennedy, C. Liu, P. Nachimuthu // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 2009. — T. 73, № 8. — C. 2299–2313.
145. Fredrickson J. K. Reduction of Fe(III), Cr(VI), U(VI), and Tc(VII) by *Deinococcus radiodurans* R1 / J.K. Fredrickson, H.M. Kostandarithes, S.W. Li, A.E. Plymale, M.J. Daly // *Applied and Environmental Microbiology*. — 2000. — T. 66, № 5. — C. 2006–2011.
146. Fredrickson J. K. Reduction of TcO₄⁻ by sediment-associated biogenic Fe(II) / J.K. Fredrickson, J.M. Zachara, D.W. Kennedy, R.K. Kukkadapu, J.P. McKinley, S.M. Heald, C. Liu, A.E. Plymale // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 2004. — T. 68, № 15. — C. 3171–3187.

147. Fuller C. C. Remediation of Uranium-contaminated Ground Water at Fry Canyon, Utah / C.C. Fuller, J.R. Bargar, J.A. Davis // SLAC National Accelerator Laboratory. — 2003. — T. 1.
148. Gadd G. M. Influence of microorganisms on the environmental fate of radionuclides / G.M. Gadd // Endeavour. — 1996. — T. 20, № 4. — C. 150–156.
149. Gaffney J. S. Humic and Fulvic Acids and Organic Colloidal Materials in the Environment / J.S. Gaffney, N.A. Marley, S.B. Clark 1996. — C. 2–16.
150. Gartman B.E. Choose an item. Combined Technologies for In Situ Remediation of Tc-99 and U in Subsurface Sediments / B.E. Gartman, E.S. Arnold, J.E. Szecsody, C. Bagwell, C.F. Brown, S.A. Saslow, C.I. Pearce, V.L. Freedman, N.P. Qafoku // Pacific Northwest National Lab.(PNNL), Richland, WA (United States).— 2021.
151. Geckeis H. Aquatic colloids relevant to radionuclide migration: characterization by size fractionation and ICP-mass spectrometric detection / H. Geckeis, T. Ngo Manh, M. Bouby, J.I. Kim // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. — 2003. — T. 217, № 1–3. — C. 101–108.
152. Gephart R. E. A short history of waste management at the Hanford Site / R.E. Gephart // Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C. — 2010. — T. 35, № 6–8. — C. 298–306.
153. Geraedts K. Determination of the conditional interaction constant between colloidal technetium(IV) and Gorleben humic substances / K. Geraedts, A. Maes // Applied Geochemistry. — 2008. — T. 23, № 5. — C. 1127–1139.
154. Geraedts K. Evidence for the existence of Tc(IV) – humic substance species by X-ray absorption near-edge spectroscopy / K. Geraedts, C. Bruggeman, A. Maes, L.R. Van Loon, A. Rossberg, T. Reich // Radiochimica Acta. — 2002. — T. 90, № 12. — C. 879–884.
155. Gohain S. B. Higher concentration of heavy metals in surface water and fish near a municipal solid waste dump in Guwahati, Assam, India / S.B. Gohain, S. Bordoloi // Current Science. — 2017. — T. 113, № 9.
156. Gorby Y.A. Enzymic uranium precipitation / Y.A. Gorby, D.R. Lovley // Environmental Science & Technology. — 1992. — T. 26, № 1. — C. 205–207.
157. Greeman D.J. Geochemistry of radium in soils of the Eastern United States / D.J. Greeman, A.W. Rose, J.W. Washington, R.R. Dobos, E.J. Ciolkosz // Applied Geochemistry. — 1999. — T. 14, № 3. — C. 365–385.
158. Green S.J. Denitrifying bacteria from the genus *Rhodanobacter* dominate bacterial communities in the highly contaminated subsurface of a nuclear legacy waste site / S.J. Green, O. Prakash, P. Jasrotia, W.A. Overholt, E. Cardenas, D. Hubbard, J.M. Tiedje, D.B. Watson, C.W. Schadt, S.C. Brooks // Applied and environmental microbiology. — 2012. — T. 78, № 4. — C. 1039–1047.

159. C.R. Groom, I.J. Bruno, M.P. Lightfoot, S.C. Ward // *Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. — 2016. — T. 72, № 2. — C. 171–179.
160. Hakanen M. Sorption of Neptunium under Oxidizing and Reducing Groundwater Conditions / M. Hakanen, A. Lindberg // *ract*. — 1991. — T. 52–53, № 1. — C. 147–152.
161. Hegler F. Physiology of phototrophic iron (II)-oxidizing bacteria: implications for modern and ancient environments / F. Hegler, N.R. Posth, J. Jiang, A. Kappler // *FEMS Microbiology Ecology*. — 2008. — T. 66, № 2. — C. 250–260.
162. Henrot J. Bioaccumulation and Chemical Modification of Tc by Soil Bacteria / J. Henrot // *Health Physics*. — 1989. — T. 57, № 2. — C. 239–245.
163. Herbert R.B. Solid phase iron–sulfur geochemistry of a reactive barrier for treatment of mine drainage / R.B. Herbert, S.G. Benner, D.W. Blowes // *Applied Geochemistry*. — 2000. — T. 15, № 9. — C. 1331–1343.
164. Holmes D.E. Enrichment of Members of the Family Geobacteraceae Associated with Stimulation of Dissimilatory Metal Reduction in Uranium-Contaminated Aquifer Sediments / D.E. Holmes, K.T. Finneran, R.A. O’Neil, D.R. Lovley // *Applied and Environmental Microbiology*. — 2002. — T. 68, № 5. — C. 2300–2306.
165. Honeyman B.D. Colloidal culprits in contamination / B.D. Honeyman // *Nature*. — 1999. — T. 397, № 6714. — C. 23–24.
166. Hong S.M. Development of a CaO-based pellet for capturing gaseous technetium-99 from spent nuclear fuel / S.M. Hong, J.H. Yang, C.H. Lee, K.R. Lee, H.S. Park // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. — 2022. — T. 10, № 6.
167. Hsi C.D. Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: Application of the surface complexation site-binding model / Hsi C. D., Langmuir D // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 1985. — T. 49, № 9. — C. 1931–1941.
168. Hu Q.H. Sources of anthropogenic radionuclides in the environment: a review / Q.-H. Hu, J.-Q. Weng, J.-S. Wang // *Journal of Environmental Radioactivity*. — 2010. — T. 101, № 6. — C. 426–437.
169. Huang H.K. Nitrate reduction by *Citrobacter diversus* under aerobic environment / H.K. Huang, S.K. Tseng // *Applied microbiology and biotechnology*. — 2001. — T. 55. — C. 90–94.
170. Huang J. 3D coupled mechanical and hydraulic modeling of a geosynthetic-reinforced deep mixed column-supported embankment / J. Huang, J. Han // *Geotextiles and Geomembranes*. — 2009. — T. 27, № 4. — C. 272–280.
171. Huck P.M. Removal of ²²⁶Ra from uranium mining effluents and leaching from sludges / Huck P. M., Anderson W. B. — 1990.

172. Hunter K.A. Equilibrium adsorption of thorium by metal oxides in marine electrolytes / K.A. Hunter, D.J. Hawke, Lee Kwee Choo // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 1988. — T. 52, № 3. — C. 627–636.
173. Hunter W.J. Bioremediation of chlorate or perchlorate contaminated water using permeable barriers containing vegetable oil / W.J. Hunter // *Current Microbiology*. — 2002. — T. 45. — C. 287–292.
174. Icenhower J.P. The biogeochemistry of technetium: A review of the behavior of an artificial element in the natural environment / J.P. Icenhower, N.P. Qafoku, J.M. Zachara, W.J. Martin // *American Journal of Science*. — 2010. — T. 310, № 8. — C. 721–752.
175. Inagaki Y. Effects of Water Redox Conditions and Presence of Magnetite on Leaching of Pu and Np From HLW Glass / Y. Inagaki, H. Sakata, H. Furuya, K. Idemitsu, T. Arima, T. Banba, T. Maeda, S. Matsumoto, Y. Tamura, S. Kikkawa // *MRS Proceedings*. — 1997. — T. 506. — C. 177.
176. Introduction to in situ bioremediation of groundwater / *Bioremediation of groundwater*. — 2013.
177. Istok J.D. In Situ Bioreduction of Technetium and Uranium in a Nitrate-Contaminated Aquifer / J.D. Istok, J.M. Senko, L.R. Krumholz, D. Watson, M.A. Bogle, A. Peacock, Y.-J. Chang, D.C. White // *Environmental Science & Technology*. — 2004. — T. 38, № 2. — C. 468–475.
178. Itagaki H. Neptunium Chemical Behavior in Underground Environments Using Ultrafiltration and Centrifugation / H. Itagaki, S. Tanaka, M. Yamawaki // *Environ. Sci. Technol.* — 1991. — T. 25, № 1. — C. 91–94.
179. Iwasaki T. Iron-sulfur world in aerobic and hyperthermoacidophilic archaea *Sulfolobus* / T. Iwasaki // *Archaea*. — 2010. — T. 2010.
180. Izraël' I. U. A. Use in hydrology of isotopes produced by peaceful underground nuclear explosions / Izraël' I. U. A., Rovinskii F. Y. // *Isotope Hydrology 1970, Proc Symp.* — 1970.
181. Jaisi D.P. Reduction and long-term immobilization of technetium by Fe(II) associated with clay mineral nontronite / D.P. Jaisi, H. Dong, A.E. Plymale, J.K. Fredrickson, J.M. Zachara, S. Heald, C. Liu // *Chemical Geology*. — 2009. — T. 264, № 1–4. — C. 127–138.
182. Jetten M.S. M. Biochemistry and molecular biology of anammox bacteria / M.S.M. Jetten, L. van Niftrik, M. Strous, B. Kartal, J.T. Keltjens, H.J.M. Op den Camp // *Critical reviews in biochemistry and molecular biology*. — 2009. — T. 44, № 2–3. — C. 65–84.
183. Johnson S. J. Contribution of anaerobic microbial activity to natural attenuation of benzene in groundwater / S.J. Johnson, K.J. Woolhouse, H. Prommer, D.A. Barry, N. Christofi // *Engineering Geology*. — 2003. — T. 70, № 3–4. — C. 343–349.

184. 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. — C. 361–375.
185. Kaplan D.I. Actinide association with groundwater colloids in a coastal plain aquifer / D.I. Kaplan, P.M. Bertsch, D.C. Adriano, K.A. Orlandini // *Radiochimica Acta*. — 1994. — T. 66, № 1. — C. 181–188.
186. Kappler A. Geomicrobiological cycling of iron / A. Kappler, K.L. Straub // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. — 2005. — T. 59, № 1. — C. 85–108.
187. Kartal B. Anammox biochemistry: a tale of heme c proteins / B. Kartal, J.T. Keltjens // *Trends in biochemical sciences*. — 2016. — T. 41, № 12. — C. 998–1011.
188. Kartal B. Metabolism and genomics of anammox bacteria / B. Kartal, J.T. Keltjens, M.S.M. Jetten // *Nitrification*. — 2011. — C. 179–200.
189. Keeney-kennicutt W. L. The redox chemistry of Pu(V)O₂⁺ interaction with common mineral surfaces in dilute solutions and seawater / W.L. Keeney-kennicutt, J.W. Morse // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 1985. — T. 49, № 12. — C. 2577–2588.
190. Kent D. B. Surface-complexation modeling of radionuclide adsorption in subsurface environments / D.B. Kent, V.S. Tripathi, N.B. Ball, J. Leckie, M. Siegel // Stanford Univ., CA (USA). Dept. of Civil Engineering; Sandia National Labs ..., 1988.
191. Kersting A.B. Migration of plutonium in ground water at the Nevada Test Site / A.B. Kersting, D.W. Efur, D.L. Finnegan, D.J. Rokop, D.K. Smith, J.L. Thompson // *Nature* 1999 397:6714. — 1999. — T. 397, № 6714. — C. 56–59.
192. Kesraoui-Ouki S. Effects of conditioning and treatment of chabazite and clinoptilolite prior to lead and cadmium removal / S. Kesraoui-Ouki, C. Cheeseman, R. Perry // *Environmental Science & Technology*. — 1993. — T. 27, № 6. — C. 1108–1116.
193. Keswick B.H. Viruses in groundwater / B.H. Keswick, C.P. Gerba // *Environmental Science & Technology*. — 1980. — T. 14, № 11. — C. 1290–1297.
194. Kim J.I. Chemical behaviour of transuranic elements in natural aquatic systems. Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides / Kim J. I. — 1986. — C. 413–455.
195. Kimura M. Development and Application of H-joint Steel Pipe Sheet Piles in Construction of Foundations for Structures / M. Kimura, S. Inazumi, J.K.A. Too, K. Isobe, Y. Mitsuda, Y. Nishiyama // *Soils and Foundations*. — 2007. — T. 47, № 2. — C. 237–251.
196. Koerner R.M. Nondestructive evaluation of geomembrane seams: methods in development / R.M. Koerner, A.E. Lord Jr // *Geotextiles and Geomembranes*. — 1990. — T. 9, № 4–6. — C. 431–443.

197. Kokotov Y.A. Sorption of long-lived fission products by soils and argillaceous minerals III: Selectivity of soils and clays towards ^{90}Sr under various conditions / Kokotov Y. A, Popova R. F. // Soviet Radiochemistry. — 1962. — T. 4. — C. 292–297.
198. Konhauser K.O. Iron in microbial metabolisms / K.O. Konhauser, A. Kappler, E.E. Roden // Elements. — 2011. — T. 7, № 2. — C. 89–93.
199. Kornilovich B.Yu. Effect of Fulvic Acids on Sorption of U(VI) on Clay Minerals of Soils / B.Yu. Kornilovich, G.N. Pshinko, I.A. Koval'chuk // Radiochemistry. — 2001. — T. 43, № 5. — C. 528–531.
200. Kretzschmar R. Metal Retention and Transport on Colloidal Particles in the Environment / R. Kretzschmar, T. Schafer // Elements. — 2005. — T. 1, № 4. — C. 205–210.
201. Krupka K.M. Geochemical Factors Affecting the Behavior of Antimony, Cobalt, Europium, Technetium, and Uranium in Vadose Zone Sediments / K.M. Krupka, R.J. Serne. — Richland, WA (United States): Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), 2002.
202. Krupka K.M. Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d , Values. Volume II: Review of Geochemistry and Available K_d Values for Cadmium, Cesium, Chromium, Lead, Plutonium, Radon, Strontium, Thorium, Tritium (^3H), and Uranium : T. 2 / K.M. Krupka, D.I. Kaplan, G. Whelan, R.J. Serne, S.V. Mattigod. — 1999.
203. Krupka K. Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d , Values. Volume I: The K_d Model, Methods of Measurement, and Application of Chemical Reaction Codes. / K. Krupka, Kaplan D, G. Whelan, R. Serne, S. Mattigod. — 1999.
204. Krupka K. Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d , Values. Volume III: Review of Geochemistry and Available K_d Values for Americium, Arsenic, Curium, Iodine, Neptunium, Radium, and Technetium / K. Krupka, Kaplan D, G. Whelan, R. Serne, S. Mattigod. — 1999.
205. Krupskaya V. The influence of liquid low-radioactive waste repositories on the mineral composition of surrounding soils / V. Krupskaya, A. Boguslavskiy, S. Zakusin, O. Shemelina, M. Chernov, O. Dorzhieva, I. Morozov // Sustainability. — 2020. — T. 12, № 19. — C. 8259.
206. Kucera S. A selective enrichment method for *Gallionella ferruginea* / S. Kucera, R.S. Wolfe // Journal of Bacteriology. — 1957. — T. 74, № 3. — C. 344–349.
207. Kuever J. / J. Kuever, F.A. Rainey // Bergey's Manual of Systematics of Archaea and Bacteria. — 2015. — C. 1–12.
208. Kumar R. Removal of Cadmium Ion from Water/Wastewater by Nano-metal Oxides: A Review / R. Kumar, J. Chawla // Water Quality, Exposure and Health. — 2014. — T. 5, № 4. — C. 215–226.

209. Kumar R. Uranium (U)-Tolerant Bacterial Diversity from U Ore Deposit of Domiasiat in North-East India and Its Prospective Utilisation in Bioremediation / R. Kumar, M. Nongkhaw, C. Acharya, S.R. Joshi // *Microbes and Environments*. — 2013. — T. 28, № 1. — C. 33–41.
210. Kurosawa S. Effect of colloids on radionuclide migration for performance assessment of HLW disposal in Japan / S. Kurosawa, S. Ueta // *Pure and Applied Chemistry*. — 2001. — T. 73, № 12. — C. 2027–2037.
211. Kuypers M. M. The microbial nitrogen-cycling network / M.M. Kuypers, H.K. Marchant, B. Kartal // *Nature Reviews Microbiology*. — 2018. — T. 16, № 5. — C. 263–276.
212. LaFlamme B. D. Solidsolution interaction: The effect of carbonate alkalinity on adsorbed thorium / B.D. LaFlamme, J.W. Murray // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 1987. — T. 51, № 2. — C. 243–250.
213. Lamers L.P.M. Microbial transformations of nitrogen, sulfur, and iron dictate vegetation composition in wetlands: a review / L.P.M. Lamers, J.M.H. Van Diggelen, H.J.M. Op den Camp, E.J.W. Visser, E.C. Lucassen, M.A. Vile, M.S.M. Jetten, A.J.P. Smolders, J.G.M. Roelofs // *Frontiers in Microbiology*. — 2012. — T. 3. — C. 156.
214. Langmuir D. *Aqueous Environmental Geochemistry* / D. Langmuir. — 1997.
215. Langmuir D. The geochemistry of Ca, Sr, Ba and Ra sulfates in some deep brines from the Palo Duro Basin, Texas / D. Langmuir, D. Melchior // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 1985. — T. 49, № 11. — C. 2423–2432.
216. Langmuir D. The mobility of thorium in natural waters at low temperatures / D. Langmuir, J.S. Herman // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 1980. — T. 44, № 11. — C. 1753–1766.
217. Lawrence J.R. Optical sectioning of microbial biofilms / J.R. Lawrence, D.R. Korber, B.D. Hoyle, J.W. Costerton, D. Caldwell // *Journal of bacteriology*. — 1991. — T. 173, № 20. — C. 6558–6567.
218. Leahy M.C. Bioremediation: optimizing results / M.C. Leahy, R.A. Brown // *Chemical Engineering*. — 1994. — T. 101, № 5. — C. 108.
219. Ledesma-Ruiz R. Investigation of the geochemical evolution of groundwater under agricultural land: A case study in northeastern Mexico / R. Ledesma-Ruiz, E. Pastén-Zapata, R. Parra, T. Harter, J. Mahlkecht // *Journal of Hydrology*. — 2015. — T. 521. — C. 410–423.
220. Li Y. Simultaneous Adsorption and Degradation of Cr(VI) and Cd(II) Ions from Aqueous Solution by Silica-Coated Fe₀ Nanoparticles / Y. Li, H. Ma, B. Ren, T. Li // *Journal of Analytical Methods in Chemistry*. — 2013. — T. 2013. — C. 1–8.
221. Li Z. Groundwater quality and associated hydrogeochemical processes in Northwest Namibia / Z. Li, G. Wang, X. Wang, L. Wan, Z. Shi, H. Wanke, S. Uugulu, C.-I. Uahengo // *Journal of Geochemical Exploration*. — 2018. — T. 186. — C. 202–214.

222. Lim J.-W. Central Composite Design (CCD) applied for statistical optimization of glucose and sucrose binary carbon mixture in enhancing the denitrification process / J.-W. Lim, H.-G. Beh, D.L.C. Ching, Y.-C. Ho, L. Baloo, M.J.K. Bashir, S.-K. Wee // *Applied Water Science*. — 2017. — T. 7, № 7. — C. 3719–3727.
223. Lindsay W. L. Chemical equilibria in soils. / W.L. Lindsay // *Chemical equilibria in soils*. — 1990. — C. 1–10.
224. 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. — T. 80, № 6. — C. 637–649.
225. Liu W. Application of Stabilized Nanoparticles for In Situ Remediation of Metal-Contaminated Soil and Groundwater: a Critical Review / W. Liu, S. Tian, X. Zhao, W. Xie, Y. Gong, D. Zhao // *Current Pollution Reports*. — 2015. — T. 1, № 4. — C. 280–291.
226. Liu Y. Pertechnetate immobilization with amorphous iron sulfide / Y. Liu, J. Terry, S.S. Jurisson // *Radiochimica Acta*. — 2008. — T. 96, № 12. — C. 823–833.
227. Livens F. R. X-ray absorption spectroscopy studies of reactions of technetium, uranium and neptunium with mackinawite / F.R. Livens, M.J. Jones, A.J. Hynes, J.M. Charnock, J.F.W. Mosselmans, C. Hennig, H. Steele, D. Collison, D.J. Vaughan, R.A.D. Patrick, W.A. Reed, L.N. Moyes // *Journal of Environmental Radioactivity*. — 2004. — T. 74, № 1–3. — C. 211–219.
228. Tan K.H. Neptunium in the Hydrosphere and in the Geosphere I. Chemistry of Neptunium in the Hydrosphere and Sorption of Neptunium from Groundwaters on Sediments under Aerobic and Anaerobic Conditions / K.H. Lleser, U. MÜhlenweg // *Radiochimica Acta*. — 1988. — T. 43, № 1. — C. 27–36.
229. Lloyd J.R. A Novel PhosphorImager-Based Technique for Monitoring the Microbial Reduction of Technetium / J.R. Lloyd, L.E. Macaskie // *Applied and Environmental Microbiology*. — 1996. — T. 62, № 2. — C. 578–582.
230. Lloyd J.R. Biological Reduction and Removal of Np(V) by Two Microorganisms / J.R. Lloyd, P. Yong, L.E. Macaskie // *Environmental Science & Technology*. — 2000. — T. 34, № 7. — C. 1297–1301.
231. Lloyd J.R. Direct and Fe(II)-Mediated Reduction of Technetium by Fe(III)-Reducing Bacteria / J.R. Lloyd, V.A. Sole, C.V.G. Van Praagh, D.R. Lovley // *Applied and Environmental Microbiology*. — 2000. — T. 66, № 9. — C. 3743–3749.
232. Lloyd J.R. Reduction and removal of heptavalent technetium from solution by *Escherichia coli* / J.R. Lloyd, J.A. Cole, L.E. Macaskie // *Journal of Bacteriology*. — 1997. — T. 179, № 6. — C. 2014–2021.

233. Lloyd J.R. Reduction of Technetium by *Desulfovibrio desulfuricans*: Biocatalyst Characterization and Use in a Flowthrough Bioreactor / J.R. Lloyd, J. Ridley, T. Khizniak, N.N. Lyalikova, L.E. Macaskie // *Applied and Environmental Microbiology*. — 1999. — T. 65, № 6. — C. 2691–2696.
234. Lloyd, J.R. Microbial reduction of metals and radionuclides / J.R. Lloyd // *FEMS microbiology reviews*. — 2003. — T. 27, № 2–3. — C. 411–425.
235. Long P.E. Technical Basis for Assessing Uranium Bioremediation Performance / P.E. Long, S.B. Yabusaki, P.D. Meyer, C.J. Murray, A.L. N’Guessan Pacific Northwest National Lab. (PNNL), Richland, WA (United States). — 2008.
236. Loon L. Van. Soil-humic acid complexes of technetium: synthesis and characterization / L. Van Loon, M. Stalmans, A. Maes, A. Cremers, M. Cogneau // *Technetium in the Environment*. — 1986. — C. 143–153.
237. Lovley D. Dissimilatory Fe(III)- and Mn(IV)-Reducing Prokaryotes / D. Lovley // *The Prokaryotes*. — New York, NY: Springer New York, 2006. — C. 635–658.
238. Lovley D. R. Dissimilatory metal reduction / D.R. Lovley // *Annual Review of Microbiology*. — 1993. — T. 47, № 1. — C. 263–290.
239. Luca G. De Reduction of Technetium(VII) by *Desulfovibrio fructosovorans* Is Mediated by the Nickel-Iron Hydrogenase / G. De Luca, P. de Philip, Z. Dermoun, M. Rousset, A. Verméglio // *Applied and Environmental Microbiology*. — 2001. — T. 67, № 10. — C. 4583–4587.
240. Luk’yanova E.A. Sorption of radionuclides by microorganisms from a deep repository of liquid low-level waste / E.A. Luk’yanova, E.V. Zakharova, L.I. Konstantinova, T.N. Nazina // *Radiochemistry*. — 2008. — T. 50, № 1. — C. 85–90.
241. Lv Y. Stabilization and mechanism of uranium sequestration by a mixed culture consortia of sulfate-reducing and phosphate-solubilizing bacteria / Y. Lv, C. Tang, X. Liu, B. Chen, M. Zhang, X. Yan, X. Hu, S. Chen, X. Zhu // *Science of The Total Environment*. — 2022. — T. 827. — C. 154216.
242. Ma B. Biological nitrogen removal from sewage via anammox: Recent advances / B. Ma, S. Wang, S. Cao, Y. Miao, F. Jia, R. Du, Y. Peng // *Bioresource Technology*. — 2016. — T. 200. — C. 981–990.
243. Mackay D.M. In situ treatment of MTBE-contaminated groundwater at two sites in California / D.M. Mackay, R.D. Wilson, C. Naas, I. Wood, K. Scow, A. Smith, D. Gandhi, K. Hristova, B. Watanabe, M. Einarson. — 2001. — № 275.
244. Madden A.S. Donor-dependent Extent of Uranium Reduction for Bioremediation of Contaminated Sediment Microcosms / A.S. Madden, A.V. Palumbo, B. Ravel, T.A. Vishnivetskaya, T.J. Phelps, C.W. Schadt, C.C. Brandt // *Journal of Environmental Quality*. — 2009. — T. 38, № 1. — C. 53–60.

245. Maes A. Evidence for the Interaction of Technetium Colloids with Humic Substances by X-ray Absorption Spectroscopy / A. Maes, K. Geraedts, C. Bruggeman, J. Vancluyse, A. Rossberg, C. Hennig // *Environmental Science & Technology*. — 2004. — T. 38, № 7. — C. 2044–2051.
246. Majumder E.L. W. Uranium bio-transformations: chemical or biological processes? / E.L.-W. Majumder, J.D. Wall // *Open Journal of Inorganic Chemistry*. — 2017. — T. 7, № 02.
247. Manahan S.E. Fundamentals of environmental chemistry / S.E. Manahan // CRC press. — 2011.
248. Mara D. Handbook of water and wastewater microbiology / D. Mara, N.J. Horan // Elsevier. — 2003.
249. Markich S.J. Uranium Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems: An Overview / S.J. Markich // *The Scientific World JOURNAL*. — 2002. — T. 2. — C. 707–729.
250. Marshall M.J. Hydrogenase- and outer membrane c-type cytochrome-facilitated reduction of technetium(VII) by *Shewanella oneidensis* MR-1 / M.J. Marshall, A.E. Plymale, D.W. Kennedy, L. Shi, Z. Wang, S.B. Reed, A.C. Dohnalkova, C.J. Simonson, C. Liu, D.A. Saffarini, M.F. Romine, J.M. Zachara, A.S. Beliaev, J.K. Fredrickson // *Environmental Microbiology*. — 2007. — T. 0, № 0. — C. 070922000647001
251. Martynov K.V. Use of Clay Materials in the Construction of Protective Barriers at Radiation Hazardous Facilities / K.V. Martynov, E.V. Zakharova, A.N. Dorofeev, A.A. Zubkov, A.A. Prishchep // *Radioactive Waste*. — 2020. — T. 12, № 3. — C. 39–53.
252. Maset E.R. Effect of Organic Co-Contaminants on Technetium and Rhenium Speciation and Solubility under Reducing Conditions / E.R. Maset, S.H. Sidhu, A. Fisher, A. Heydon, P.J. Worsfold, A.J. Cartwright, M.J. Keith-Roach // *Environmental Science & Technology*. — 2006. — T. 40, № 17. — C. 5472–5477.
253. Matsnev M.E. Study of spatial spin-modulated structures by Mössbauer spectroscopy using SpectrRelax / M.E. Matsnev, V.S. Rusakov. — 2014. — C. 40–49.
254. McCarthy J.F. Colloid Transport in the Subsurface: Past, Present, and Future Challenges / J.F. McCarthy, L.D. McKay // *Vadose Zone Journal*. — 2004. — T. 3, № 2. — C. 326–337.
255. McCarthy J.F. Sampling and characterization of colloids and particles in groundwater for studying their role in contaminant transport / J.F. McCarthy, C. Degueudre // *Environmental Particles*. — 1993. — T. 2.
256. McHenry J.R. Adsorption and Retention of Cesium by Soils of the Hanford Project. / J.R. McHenry // HW-S1011, Westinghouse Hanford Company. — 1954.
257. Metsalu T. ClustVis: a web tool for visualizing clustering of multivariate data using Principal Component Analysis and heatmap / T. Metsalu, J. Vilo // *Nucleic Acids Research*. — 2015. — T. 43, № W1. — C. W566–W570.

258. Miekeley N. Uranium and thorium isotopes in groundwaters from the Osamu Utsumi mine and Morro do Ferro natural analogue sites, Poços de Caldas, Brazil / N. Miekeley, P. Linsalata, J.K. Osmond // *Journal of Geochemical Exploration*. — 1992. — T. 45, № 1–3. — C. 345–363.
259. Mondani L. Influence of Uranium on Bacterial Communities: A Comparison of Natural Uranium-Rich Soils with Controls / L. Mondani, K. Benzerara, M. Carrière, R. Christen, Y. Mamindy-Pajany, L. Février, N. Marmier, W. Achouak, P. Nardoux, C. Berthomieu, V. Chapon // *PLoS ONE*. — 2011. — T. 6, № 10. — C. e25771.
260. Morel F.M.M. The role of colloids in the partitioning of solutes in natural waters / Morel F.M.M., Gschwend P.M. // *Aquatic surface chemistry*. — 1987.
261. Morris D.E. Optical spectroscopic studies of the sorption of UO_2^{2+} species on a reference smectite / D.E. Morris, C.J. Chisholm-Brause, M.E. Barr, S.D. Conradson, P.G. Eller // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 1994. — T. 58, № 17. — C. 3613–3623.
262. Morrison S. J. Collection Drain and Permeable Reactive Barrier for Treating Uranium and Metals from Mill Tailings near Durango, Colorado / S.J. Morrison, D.R. Metzler, B.P. Dwyer // *Handbook of Groundwater Remediation using Permeable Reactive Barriers* Elsevier, 2003. — C. 435–I.
263. Mostaza-Colado D. Hydrogeochemical characterization of a shallow alluvial aquifer: 1 baseline for groundwater quality assessment and resource management / D. Mostaza-Colado, F. Carreño-Conde, R. Rasines-Ladero, S. Iepure // *Science of The Total Environment*. — 2018. — T. 639. — C. 1110–1125.
264. Mouchet P. From Conventional to Biological Removal of Iron and Manganese in France / P. Mouchet // *Journal - American Water Works Association*. — 1992. — T. 84, № 4. — C. 158–167.
265. Mühr-Ebert E.L. Speciation of uranium: Compilation of a thermodynamic database and its experimental evaluation using different analytical techniques / E.L. Mühr-Ebert, F. Wagner, C. Walther // *Applied Geochemistry*. — 2019. — Vol. 100. — P. 213–222.
266. Mullet M. Aqueous Cr(VI) reduction by pyrite: Speciation and characterisation of the solid phases by X-ray photoelectron, Raman and X-ray absorption spectroscopies / M. Mullet, F. Demoisson, B. Humbert, L.J. Michot, D. Vantelon // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 2007. — T. 71, № 13. — C. 3257–3271.
267. Myasoedov B.F. Main sources of radioactive contamination in Russia and methods for their determination and speciation / B.F. Myasoedov, A.P. Novikov // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. — 1998. — T. 229, № 1–2. — C. 33–A39.
268. Nagpal S. iVikodak—A Platform and Standard Workflow for Inferring, Analyzing, Comparing, and Visualizing the Functional Potential of Microbial Communities / S. Nagpal, M.M. Haque, R. Singh, S.S. Mande // *Frontiers in Microbiology*. — 2019. — T. 9.

269. Nardo A. Di Permeable reactive barrier for groundwater PCE remediation: the case study of a solid waste landfill pollution / A.D. Nardo, M.D. Natale, A. Erto, D. Musmarra, I. Bortonea2010. — C. 1015–1020.
270. Nathwani J.S. Adsorption of ^{226}Ra by soils (I) / J.S. Nathwani, C.R. Phillips // *Chemosphere*. — 1979. — T. 8, № 5. — C. 285–291.
271. Nathwani J.S. Adsorption of ^{226}Ra by soils in the presence of Ca^{2+} ions. Specific adsorption (II) / J.S. Nathwani, C.R. Phillips // *Chemosphere*. — 1979. — T. 8, № 5. — C. 293–299.
272. T.N. Nazina. Microbial Diversity and Possible Activity in Nitrate- and Radionuclide-Contaminated Groundwater / T.N. Nazina, T.L. Babich, N.K. Kostryukova, D.S. Sokolova, R.R. Abdullin, T.P. Tourova, A.B. Poltarus, S.N. Kalmykov, E.V. Zakharova, B.F. Myasoedov, K. Nagaosa, K. Kato // *Behavior of Radionuclides in the Environment I*. — Singapore: Springer Singapore, 2020. — C. 35–66.
273. Nazina T. N. Microbiological processes in the Severnyi deep disposal site for liquid radioactive wastes / T.N. Nazina, A.V. Safonov, I.M. Kosareva, V.S. Ivoilov, A.B. Poltarus, B.G. Ershov // *Microbiology*. — 2010. — T. 79, № 4. — C. 528–537.
274. Nazina T.N. Microorganisms in a Disposal Site for Liquid Radioactive Wastes and Their Influence on Radionuclides / T.N. Nazina, E.A. Luk'yanova, E.V. Zakharova, L.I. Konstantinova, S.N. Kalmykov, A.B. Poltarus, A.A. Zubkov // *Geomicrobiology Journal*. — 2010. — T. 27, № 5. — C. 473–486.
275. Neck V. A spectroscopic study of the hydrolysis, colloid formation and solubility of Np(IV) / V. Neck, J.I. Kim, B.S. Seidel, C.M. Marquardt, K. Dardenne, M.P. Jensen, W. Hauser // *Radiochimica Acta*. — 2001. — T. 89, № 7. — C. 439–446.
276. Neck V. Mixed Hydroxo-Carbonate Complexes of Neptunium(V) / V. Neck, Th. Fanghänel, J.I. Kim // *act*. — 1997. — T. 77, № 3. — C. 167–176.
277. Nelson D.M. Chemical speciation of plutonium in natural waters / D.M. Nelson, R.P. Larsen, W.R. Penrose. — 1987.
278. Nelson D.M. Identification of Pu (V) in natural waters / Nelson D. M., Orlandini K. A. // *Argonne Natl. Lab. Ann. Rept. ANL-79-65 (Part III)*. — 1979. — C. 57-59.
279. Nevin K.P. Microorganisms Associated with Uranium Bioremediation in a High-Salinity Subsurface Sediment / K.P. Nevin, K.T. Finneran, D.R. Lovley // *Applied and Environmental Microbiology*. — 2003. — T. 69, № 6. — C. 3672–3675.
280. Newsome L. Long-Term Immobilization of Technetium via Bioremediation with Slow-Release Substrates / L. Newsome, A. Cleary, K. Morris, J.R. Lloyd // *Environmental Science & Technology*. — 2017. — T. 51, № 3. — C. 1595–1604.

281. Newsome L. The biogeochemistry and bioremediation of uranium and other priority radionuclides / L. Newsome, K. Morris, J.R. Lloyd // *Chemical Geology*. — 2014. — T. 363. — C. 164–184.
282. Nishita H. Extractability of plutonium-238 and curium-242 from a contaminated soil as a function of pH and certain soil components. CH₃COOH-NH₄OH system / H. Nishita. — 1978.
283. North N.N. Change in Bacterial Community Structure during In Situ Biostimulation of Subsurface Sediment Cocontaminated with Uranium and Nitrate / N.N. North, S.L. Dollhopf, L. Petrie, J.D. Istok, D.L. Balkwill, J.E. Kostka // *Applied and Environmental Microbiology*. — 2004. — T. 70, № 8. — C. 4911–4920.
284. 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. — T. 314, № 5799. — C. 638–641.
285. Novikov A.P. Fractionation of colloidal matter of stratal waters during deep burial of radioactive wastes / A.P. Novikov, E.V. Zakharova, T.A. Goryachenkova, E.V. Kuzovkina, A.M. Emel'yanov // *Geochemistry International*. — 2018. — T. 56, № 7. — C. 743–749.
286. Novikov A.P. Membrane luminescence determination of technogenic actinides and their speciation in environmental objects / A.P. Novikov, Yu.I. Fabelinskii, E.A. Lavrinovich, T.A. Goryachenkova, A.A. Grechnikov // *Geochemistry International*. — 2016. — T. 54, № 13. — C. 1196–1209.
287. Novikov A.P. Speciation methods of actinides in trace concentrations / A.P. Novikov, V.V. Tkachev, B.F. Myasoedov // *Comptes Rendus Chimie*. — 2004. — T. 7, № 12. — C. 1219–1225.
288. 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. — T. 192. — C. 334–341.
289. O'Hannesin S.F. Long-Term Performance of an In Situ «Iron Wall» for Remediation of VOCs / S.F. O'Hannesin, R.W. Gillham // *Ground Water*. — 1998. — T. 36, № 1. — C. 164–170.
290. O'Melia C.R. Particle-particle interaction. In: Stumm W (ed) *Aquatic surface chemistry*. / O'Melia CR. — 1987.
291. Obiri-Nyarko F. An overview of permeable reactive barriers for in situ sustainable groundwater remediation / F. Obiri-Nyarko, S.J. Grajales-Mesa, G. Malina // *Chemosphere*. — 2014. — T. 111. — C. 243–259.
292. Ohnuki T. Association of Actinides with Microorganisms and Clay: Implications for Radionuclide Migration from Waste-Repository Sites / T. Ohnuki, N. Kozai, F. Sakamoto, T. Ozaki,

- T. Nankawa, Y. Suzuki, A.J. Francis // *Geomicrobiology Journal*. — 2010. — T. 27, № 3. — C. 225–230.
293. Onishi Y. Critical review: Radionuclide transport, sediment transport, and water quality mathematical modeling; and radionuclide adsorption/desorption mechanisms / Y. Onishi, R.J. Serne, E.M. Arnold, C.E. Cowan, F.L. Thompson. — 1981.
294. Östhols E. On the influence of carbonate on mineral dissolution: III. The solubility of microcrystalline ThO₂ in CO₂-H₂O media / E. Östhols, J. Bruno, I. Grenthe // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 1994. — T. 58, № 2. — C. 613–623.
295. Östhols E. Thorium sorption on amorphous silica / E. Östhols // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 1995. — T. 59, № 7. — C. 1235–1249.
296. Papaioannou A. Application of multivariate statistical methods for groundwater physicochemical and biological quality assessment in the context of public health / A. Papaioannou, A. Mavridou, C. Hadjichristodoulou, P. Papastergiou, O. Pappa, E. Dovriki, I. Rigas, A. Papaioannou, E. Dovriki, I Rigas, A. Mavridou, · O Pappa, C. Hadjichristodoulou, · P Papastergiou // *Environ Monit Assess.* — 2010. — T. 170. — C. 87–97.
297. Pardue J. H. Biogeochemistry of ²²⁶Ra in contaminated bottom sediments and oilfield waste pits / J.H. Pardue, T.Z. Guo // *Journal of Environmental Radioactivity*. — 1998. — T. 39, № 3. — C. 239–253.
298. Pascal P. Nouveau Traité de Chimie Minérale / P. Pascal. — 1958. — T.2. — C 1651–1912
299. Paul J. W. Acetate, propionate, butyrate, glucose, and sucrose as carbon sources for denitrifying bacteria in soil / J.W. Paul, E.G. Beauchamp, J.T. Trevors // *Canadian Journal of Microbiology*. — 1989. — T. 35, № 8. — C. 754–759.
300. Peacock A.D. Utilization of Microbial Biofilms as Monitors of Bioremediation / A.D. Peacock, Y.-J. Chang, J.D. Istok, L. Krumholz, R. Geyer, B. Kinsall, D. Watson, K.L. Sublette, D.C. White // *Microbial Ecology*. — 2004. — T. 47, № 3.
301. Pedersen K. Microorganisms and their influence on radionuclide migration in igneous rock environments // *Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences*. — 2005. — T. 6, № 1. — C. 11–15.
302. Peng Y. Denitrification potential enhancement by addition of external carbon sources in a pre-denitrification process / Y. Peng, Y. Ma, S. Wang // *Journal of Environmental Sciences*. — 2007. — T. 19, № 3. — C. 284–289.
303. Penrose W.R. Mobility of plutonium and americium through a shallow aquifer in a semiarid region / W.R. Penrose, W.L. Polzer, E.H. Essington, D.M. Nelson, K.A. Orlandini // *Environmental Science & Technology*. — 1990. — T. 24, № 2. — C. 228–234.
304. Pepper S.E. Treatment of radioactive wastes: An X-ray absorption spectroscopy study of the reaction of technetium with green rust / S.E. Pepper, D.J. Bunker, N.D. Bryan, F.R. Livens, J.M.

- Charnock, R.A.D. Patrick, D. Collison // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 2003. — T. 268, № 2. — C. 408–412.
305. Peretroukhine V. Technetium sorption by stibnite from natural water / V. Peretroukhine, C. Sergeant, G. Devès, S. Poulain, M.H. Vesvres, B. Thomas, M. Simonoff // *Radiochimica Acta*. — 2006. — T. 94, № 9–11. — C. 665–669.
306. Peretyazhko T. Heterogeneous reduction of Tc(VII) by Fe(II) at the solid–water interface / T. Peretyazhko, J.M. Zachara, S.M. Heald, B.-H. Jeon, R.K. Kukkadapu, C. Liu, D. Moore, C.T. Resch // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 2008. — T. 72, № 6. — C. 1521–1539.
307. Peretyazhko T. Reduction of Tc(VII) by Fe(II) Sorbed on Al (hydr)oxides / T. Peretyazhko, J.M. Zachara, S.M. Heald, R.K. Kukkadapu, C. Liu, A.E. Plymale, C.T. Resch // *Environmental Science & Technology*. — 2008. — T. 42, № 15. — C. 5499–5506.
308. Perić J. Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite—a comparison of adsorption isotherms / J. Perić, M. Trgo, N. Vukojević Medvidović // *Water Research*. — 2004. — T. 38, № 7. — C. 1893–1899.
309. Permeable reactive barriers: Lessons learned/new directions / I.T.& R.C. (ITRC). — 2005.
310. Perry S.C. Pourbaix diagrams as a simple route to first principles corrosion simulation / S.C. Perry, S.M. Gateman, L.I. Stephens, R. Lacasse, R. Schulz, J. Mauzeroll // *Journal of The Electrochemical Society*. — 2019. — T. 166, № 11. — C. C3186.
311. Peruski K.M. Mobility of Aqueous and Colloidal Neptunium Species in Field Lysimeter Experiments / K.M. Peruski, M. Maloubier, D.I. Kaplan, P.M. Almond, B.A. Powell // *Environmental Science & Technology*. — 2018. — T. 52, № 4. — C. 1963–1970.
312. Peterson M.L. Surface Passivation of Magnetite by Reaction with Aqueous Cr(VI): XAFS and TEM Results / M.L. Peterson, A.F. White, Brown Gordon E., G.A. Parks // *Environmental Science & Technology*. — 1997. — T. 31, № 5. — C. 1573–1576.
313. Pfennig N. Über das Vitamin B12-Bedürfnis phototropher Schwefelbakterien / N. Pfennig, K.D. Lippert // *Archiv für Mikrobiologie*. — 1966. — T. 55, № 3. — C. 245–256.
314. Physiology of phototrophic iron (II)-oxidizing bacteria: implications for modern and ancient environments / F. Hegler, N.R. Posth, J. Jiang, A. Kappler // *FEMS Microbiology Ecology*. — 2008. — T. 66, № 2. — C. 250–260.
315. Pignolet L. Role of Various Microorganisms on Tc Behavior in Sediments / L. Pignolet, F. Auvray, K. Fonsny, F. Capot, Z. Moureau // *Health Physics*. — 1989. — T. 57, № 5. — C. 791–800.
316. 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.

317. Prakash O. *Geobacter daltonii* sp. nov., an Fe(III)- and uranium(VI)-reducing bacterium isolated from a shallow subsurface exposed to mixed heavy metal and hydrocarbon contamination / O. Prakash, T.M. Gihring, D.D. Dalton, K.-J. Chin, S.J. Green, D.M. Akob, G. Wanger, J.E. Kostka // *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*. — 2010. — T. 60, № 3. — C. 546–553.
318. Pratopo M.I. Adsorption of Np(IV) on Quartz in Carbonate Solutions / M.I. Pratopo, T. Yamaguchi, H. Moriyama, K. Higashi // *Acta*. — 1991. — T. 55, № 4. — C. 209–214.
319. Prepared by The Interstate Technology & Regulatory Council PRB: Technology Update Team / Itrc. — 2011.
320. Prout W.E. Adsorption of Radioactive Wastes by Savannah River Plant Soil / W.E. Prout // *SoilS*. — 1958. — T. 86, № 1. — C. 13–17.
321. Puls R.W. In situ remediation of ground water contaminated with chromate and chlorinated solvents using zero-valent iron: A field study / R.W. Puls, C.J. Paul, R.W. Powell // *American Chemical Society, Washington, DC (United States)*. — 1995.
322. 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. — C. 221–229.
323. Quan Z.-X. Hydrolyzed molasses as an external carbon source in biological nitrogen removal / Z.-X. Quan, Y.-S. Jin, C.-R. Yin, J.J. Lee, S.-T. Lee // *Bioresource Technology*. — 2005. — T. 96, № 15. — C. 1690–1695.
324. Rai D. Solution Species of Plutonium in the Environment / D. Rai, R.J. Serne, J.L. Swanson // *Journal of Environmental Quality*. — 1980. — T. 9, № 3. — C. 417–420.
325. Rancon D. The behaviour in underground environments of uranium and thorium discharged by the nuclear industry / D. Rancon. — 1973.
326. Rathoure A.K. Biosorption of Uranium Heavy Metals: Technology and Methods / A.K. Rathoure, S. Mishra, S. Tripathi // *Biostimulation Remediation Technologies for Groundwater Contaminants* IGI Global, 2018. — C. 80–91.
327. Razzell W.E. Isolation and properties of an iron-oxidizing *Thiobacillus* / W.E. Razzell, P.C. Trussell // *Journal of bacteriology*. — 1963. — T. 85, № 3. — C. 595–603.
328. Read D. The migration of uranium into peat-rich soils at Broubster, Caithness, Scotland, U.K. / D. Read, D.G. Bennett, P.J. Hooker, M. Ivanovich, G. Longworth, A.E. Milodowski, D.J. Noy // *Journal of Contaminant Hydrology. Ser. Chemistry and Migration of Actinides and Fission Products*. — 1993. — Vol. 13, № 1. — P. 291–308.

329. Rhodes D.W. The Effect of pH on the Uptake of Radioactive Isotopes from Solution by a Soil / D.W. Rhodes // *Soil Science Society of America Journal*. — 1957. — T. 21, № 4. — C. 389–392.
330. Riese A.C. Adsorption of radium and thorium onto quartz and kaolinite: a comparison of solution/surface equilibria models / A.C. Riese. — 1982.
331. Rocca C. Della Overview of in-situ applicable nitrate removal processes / C. Della Rocca, V. Belgiorno, S. Meriç // *Desalination*. — 2007. — T. 204, № 1–3. — C. 46–62.
332. Roehl K.E. Long-term performance of permeable reactive barriers / K.E. Roehl, T. Meggyes, F.G. Simon, D.I. Stewart // *Gulf Professional Publishing*. — 2005.
333. Rößler D. Synthesis and chromatographic characterization of [Tc-99m]technetium-humic acid species / D. Rößler, K. Franke, R. Süß, E. Becker, H. Kupsch // *Radiochimica Acta*. — 2000. — T. 88, № 2. — C. 95–100.
334. Routson R.C. Hanford Site Sorption Studies for the Control of Radioactive Wastes: a Review / R.C. Routson, G.S. Barney, R.M. Smith // *Nuclear Technology*. — 1981. — T. 54, № 1. — C. 100–106.
335. Rowe R.K. Geotechnical and geoenvironmental engineering handbook / R.K. Rowe // *Springer Science & Business Media*. — 2012.
336. Ryan J.N. Colloid mobilization and transport in groundwater / J.N. Ryan, M. Elimelech // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Colloid mobilization and transport in groundwater / J.N. Ryan, M. Elimelech // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. — 1996. — T. 107
337. Rybal'chenko A.I. Deep Injection Disposal of Liquid Radioactive Waste in Russia. / A.I. Rybal'chenko, M.K. Pimenov, P.P. Kostin, V.D. Balukova, A.V. Nosukhin, E.I. Mikerin, N.N. Egorov, E.P. Kaimin, I.M. Kosareva, V.M. Kurochkin // *Battelle Press*. — 1998. — C. 206.
338. S Knopp R. Solubility, Hydrolysis and Colloid Formation of Plutonium(IV) / R. Knopp, V. Neck, J.I. Kim // *Radiochimica Acta*. — 1999. — T. 86, № 3–4. — C. 101–108.
339. 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. — T. 57, № 6. — C. 709–715.
340. 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. — T. 61, № 1. — C. 99–108.
341. Safonov A.V. Ecological aspects of liquid radwaste confinement in the severnyi deep repository / A.V. Safonov, I.M. Kosareva, B.G. Ershov, Yu.A. Revenko, A.V. Ponizov, A.A. Lekontseva // *Atomic Energy*. — 2011. — T. 111, № 2. — C. 133–139.

342. Safonov A.V. Risk of colloidal and pseudo-colloidal transport of actinides in nitrate contaminated groundwater near a radioactive waste repository after bioremediation / A. Safonov, E. Lavrinovich, A. Emel'yanov, K. Boldyrev, V. Kuryakov, N. Rodygina, E. Zakharova, A. Novikov // *Scientific Reports* 2022 12:1. — 2022. — T. 12, № 1. — C. 1–13.
343. Safonov A.V. The Role of Phytoplankton in Self-Purification of Water Bodies with Radionuclide Pollutants / A.V. Safonov, A.V. Ognistaya, K.A. Boldyrev, D.A. Zelenina, L.G. Bondareva, I.G. Tananaev // *Radiochemistry*. — 2022. — T. 64, № 2. — C. 120–132.
344. Saggart S. Sulfur transformations in relation to carbon and nitrogen in incubated soils / S. Saggart, J.R. Bettany, J.W.B. Stewart // *Soil Biology and Biochemistry*. — 1981. — T. 13, № 6. — C. 499–511.
345. Sakamoto Y. The migration behavior of Np(V) in sandy soil and granite media in the presence of humic substances / Y. Sakamoto, S. Nagao, H. Ogawa, R.R. Rao // *Radiochimica Acta*. — 2000. — T. 88, № 9–11. — C. 651–657.
346. Salbu B. Characterisation of radioactive particles in the environment / B. Salbu, T. Krekling // *The Analyst*. — 1998. — T. 123, № 5. — C. 843–850.
347. Sanding A. The solubility of $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ and the formation of U(VI) phosphate complexes: Their influence in uranium speciation in natural waters / A. Sanding, J. Bruno // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 1992. — T. 56. — C. 4135–4145.
348. Schäfer T. Colloid-Borne Americium Migration in Gorleben Groundwater: Significance of Iron Secondary Phase Transformation / T. Schäfer, R. Artinger, K. Dardenne, A. Bauer, W. Schuessler, J.I. Kim // *Environmental Science & Technology*. — 2003. — T. 37, № 8. — C. 1528–1534.
349. Scherer M.M. Chemistry and Microbiology of Permeable Reactive Barriers for In Situ Groundwater Clean up / M.M. Scherer, S. Richter, R.L. Valentine, P.J.J. Alvarez // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. — 2000. — T. 30, № 3. — C. 363–411.
350. Schiewer S. Biosorption Processes for Heavy Metal Removal / S. Schiewer, B. Volesky // *Environmental Microbe-Metal Interactions*. — Washington, DC, USA: ASM Press, 2014. — C. 329–362.
351. Schleuter D. Chitin-based renewable materials from marine sponges for uranium adsorption / D. Schleuter, A. Günther, S. Paasch, H. Ehrlich, Z. Kljajić, T. Hanke, G. Bernhard, E. Brunner // *Carbohydrate Polymers*. — 2013. — T. 92, № 1. — C. 712–718.
352. Schneider K.J. High-level radioactive waste management alternatives. Section 7. Waste partitioning. Section 8. Extraterrestrial disposal. Section 9. Transmutation processing / K.J. Schneider, A.M. Platt. — 1974.

353. Schulte E. H. Sources and behavior of technetium in the environment / E.H. Schulte, P. Scoppa // *Science of The Total Environment*. — 1987. — T. 64, № 1–2. — C. 163–179.
354. Schulz R. K. Effect of aging on fixation of strontium 90 by soils / R.K. Schulz, H.H. Riedel // *Soil Science*. — 1961. — T. 91, № 4. — C. 262–264.
355. Schulz R. K. Soil chemistry of radionuclides / R.K. Schulz // *Health Physics*. — 1965. — T. 11, № 12.
356. Schwertmann U. Iron Oxides / U. Schwertmann, R.M. Taylor // *Minerals in soil environments*. — 1989. — C. 379–438.
357. Sekine T. Complexation of technetium traces with humic acid / T. Sekine, N. Asai, T. Muine, K. Yoshihara // *Radiochemistry*. — 1997. — T. 39. — C. 309–311.
358. Sekine T. Complexation of Technetium with Humic Acid / T. Sekine, A. Watanabe, K. Yoshihara, J.I. Kim // *Radiochimica Acta*. — 1993. — T. 63, № s1. — C. 87–90.
359. Sekine T. Radiolytic formation of Tc(IV) oxide colloids / T. Sekine, H. Narushima, Y. Kino, H. Kudo, M. Lin, Y. Katsumura // *Radiochimica Acta*. — 2002. — T. 90, № 9–11. — C. 611–616.
360. Sekine T. Technetium(IV) oxide colloids produced by radiolytic reactions in aqueous pertechnetate solution / T. Sekine, H. Narushima, T. Suzuki, T. Takayama, H. Kudo, M. Lin, Y. Katsumura // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. — 2004. — T. 249, № 1–3. — C. 105–109.
361. Senko J.M. In - Situ Evidence for Uranium Immobilization and Remobilization / J.M. Senko, J.D. Istok, J.M. Suflita, L.R. Krumholz // *Environmental Science & Technology*. — 2002. — T. 36, № 7. — C. 1491–1496.
362. Serne R.J. Solid-waste leach characteristics and contaminant-sediment interactions / R.J. Serne, V.L. LeGore, K.J. Cantrell, C.W. Lindenmeier, J.A. Campbell, J.E. Amonette, J.L. Conca, M.I. Wood. — 1993.
363. Shanbhag P.M. Binding of uranyl by humic acid / P.M. Shanbhag, G.R. Choppin // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. — 1981. — Vol. 43, № 12. — P. 3369–3372.
364. Sharma M.K. Sulphate contamination in groundwater and its remediation: an overview / M.K. Sharma, M. Kumar // *Environmental Monitoring and Assessment*. — 2020. — T. 192, № 2. — C. 74.
365. Sharp J. O. Uranium speciation and stability after reductive immobilization in aquifer sediments / J.O. Sharp, J.S. Lezama-Pacheco, E.J. Schofield, P. Junier, K.-U. Ulrich, S. Chinni, H. Veeramani, C. Margot-Roquier, S.M. Webb, B.M. Tebo, D.E. Giammar, J.R. Bargar, R. Bernier-Latmani // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 2011. — T. 75, № 21. — C. 6497–6510.
366. Sheldrick G.M. A short history of SHELX / G.M. Sheldrick // *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*. — 2008. — T. 64, № 1. — C. 112–122.

367. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL / G.M. Sheldrick // *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry*. — 2015. — T. 71, № 1. — C. 3–8.
368. Sheldrick G. M. SADABS, Version 2.10 / G.M. Sheldrick // University of Göttingen, Germany. — 2003.
369. Shen S.-L. Jet grouting with a newly developed technology: The Twin-Jet method / S.-L. Shen, Z.-F. Wang, S. Horpibulsuk, Y.-H. Kim // *Engineering Geology*. — 2013. — T. 152, № 1. — C. 87–95.
370. Shi L. Isolation of a High-Affinity Functional Protein Complex between OmcA and MtrC: Two Outer Membrane Decaheme c-Type Cytochromes of *Shewanella oneidensis* MR-1 / L. Shi, B. Chen, Z. Wang, D.A. Elias, M.U. Mayer, Y.A. Gorby, S. Ni, B.H. Lower, D.W. Kennedy, D.S. Wunschel, H.M. Mottaz, M.J. Marshall, E.A. Hill, A.S. Beliaev, J.M. Zachara, J.K. Fredrickson, T.C. Squier // *Journal of Bacteriology*. — 2006. — T. 188, № 13. — C. 4705–4714.
371. Shi L. Respiration of metal (hydr)oxides by *Shewanella* and *Geobacter*: a key role for multiheme c-type cytochromes / L. Shi, T.C. Squier, J.M. Zachara, J.K. Fredrickson // *Molecular Microbiology*. — 2007. — T. 65, № 1. — C. 12–20.
372. Short S. A. ^{234}U ^{238}U and ^{230}Th ^{234}U activity ratios in the colloidal phases of aquifers in lateritic weathered zones. and activity ratios in the colloidal phases of aquifers in lateritic weathered zones / S.A. Short, R.T. Lowson, J. Ellis // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 1988. — T. 52, № 11. — C. 2555–2563.
373. Silva M. Spectrophotometric determination of acid volatile sulfide in river sediments by sequential injection analysis exploiting the methylene blue reaction / M. Silva // *Talanta*. — 2001. — T. 53, № 4. — C. 843–850.
374. Silva R. J. Actinide Environmental Chemistry / R.J. Silva, H. Nitsche // *Environ. Sci. Technol.* — 1995. — T. 29, № Supplement. — C. 377–396.
375. Simon F. G. Removal of organic and inorganic pollutants from groundwater using permeable reactive barriers: part 1. Treatment processes for pollutants. / F.G. Simon, T. Meggyes // *Land Contamination & Reclamation*. — 2000. — T. 8, № 2. — C. 103–116.
376. Simonoff M. Microorganisms and migration of radionuclides in environment / M. Simonoff, C. Sergeant, S. Poulain, M.S. Pravikoff // *Comptes Rendus Chimie*. — 2007. — T. 10, № 10–11. — C. 1092–1107.
377. Smith J. T. Modelling the diffusive transport and remobilisation of ^{137}Cs in sediments: The effects of sorption kinetics and reversibility / J.T. Smith, R.N.J. Comans // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 1996. — T. 60, № 6. — C. 995–1004.
378. Smith P. A. Colloid-facilitated transport of radionuclides through fractured media / P.A. Smith, C. Degueudre // *Journal of Contaminant Hydrology*. — 1993. — T. 13, № 1–4. — C. 143–166.

379. Stalmans M. Role of Organic Matter as a Geochemical Sink for Technetium in Soils and Sediments / M. Stalmans, A. Maes, A. Cremers // *Technetium in the Environment*. — Dordrecht: Springer Netherlands, 1986. — C. 91–113.
380. Stevenson F. J. Chemistry of Complexation of Metal Ions with Soil Solution Organics / F.J. Stevenson, A. Fitch. — 1986. — C. 29–58.
381. Strandberg G. W. Formation of the nitrogen-fixing enzyme system in *Azotobacter vinelandii* / G.W. Strandberg, P.W. Wilson // *Canadian Journal of Microbiology*. — 1968. — T. 14, № 1. — C. 25–31.
382. Suzuki Y. Geomicrobiology of uranium / Y. Suzuki, J.F. Banfield // *Uranium: mineralogy, geochemistry and the environment*. — 1999. — T. 38. — C. 393–432.
383. Sylvester P. W. Optimization of the Tetrazolium Dye (MTT) Colorimetric Assay for Cellular Growth and Viability / P.W. Sylvester 2011. — C. 157–168.
384. Szecsody J. E. Remediation of Technetium in Vadose Zone Sediments Using Ammonia and Hydrogen Sulfide Gases / J.E. Szecsody, M.J. Truex, L. Zhong, J.P. McKinley, N.P. Qafoku, B.D. Lee, S.D. Saurey // *Vadose Zone Journal*. — 2015. — T. 14, № 7. — C. vzj2014.09.0134.
385. Tait C. D. Plutonium carbonate speciation changes as measured in dilute solutions with photoacoustic spectroscopy. / C.D. Tait, S.A. Ekberg, P.D. Palmer, D.E. Morris // LA-12886-MS, Los Alamos National Laboratory. — 1995.
386. Takahashi S. Development of a Prokaryotic Universal Primer for Simultaneous Analysis of Bacteria and Archaea Using Next-Generation Sequencing / S. Takahashi, J. Tomita, K. Nishioka, T. Hisada, M. Nishijima // *PLOS ONE*. — 2014. — T. 9, № 8. — C. e105592.
387. Tan Y. Characteristics of a Large-Scale Deep Foundation Pit Excavated by the Central-Island Technique in Shanghai Soft Clay. I: Bottom-Up Construction of the Central Cylindrical Shaft / Y. Tan, D. Wang // *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*. — 2013. — T. 139, № 11. — C. 1875–1893.
388. Tan Y. Characteristics of a Large-Scale Deep Foundation Pit Excavated by the Central-Island Technique in Shanghai Soft Clay. II: Top-Down Construction of the Peripheral Rectangular Pit / Y. Tan, D. Wang // *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*. — 2013. — T. 139, № 11. — C. 1894–1910.
389. Tanaka S. Geochemical Behavior of Neptunium / S. Tanaka, M. Yamawaki, S. Nagasaki, & Moriyama // *Journal of Nuclear Science and Technology*. — 1992. — T. 29, № 7. — C. 706–718.
390. Tessier A. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals / A. Tessier, P.G.C. Campbell, M. Bisson // *Analytical chemistry*. — 1979. — T. 51, № 7. — C. 844–851.
391. Thompson R. C. Neptunium: The Neglected Actinide: A Review of the Biological and Environmental Literature / R.C. Thompson // *Radiation Research*. — 1982. — T. 90, № 1. — C. 1.

392. Tipping E. The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides / E. Tipping // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 1981. — T. 45, № 2. — C. 191–199.
393. Tkáč P. Sorption of Tc(IV) and Tc(VII) on soils: influence of humic substances: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* / P. Tkáč, R. Kopunec, F. Macásek, S. Skrašková // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. — 2000. — T. 246, № 3. — C. 527–531.
394. Trüper H. G. Microorganisms and the sulfur cycle / H.G. Trüper // *Studies in Inorganic Chemistry: T. 5* Elsevier, 1984. — C. 351–365.
395. Tuli J. K. Nuclear Wallet Card / J.K. Tuli // Sixth Edition, National Nuclear Data Center, Brookhaven National Laboratory, Upton, New York. — 2000.
396. Turkington G. The Simulated Characterization and Suitability of Semiconductor Detectors for Strontium 90 Assay in Groundwater / G. Turkington, K.A.A. Gamage, J. Graham // *Sensors*. — 2021. — T. 21, № 3. — C. 984.
397. Umezawa Y. Sources of nitrate and ammonium contamination in groundwater under developing Asian megacities / Y. Umezawa, T. Hosono, S. Onodera, F. Siringan, S. Buapeng, R. Delinom, C. Yoshimizu, I. Tayasu, T. Nagata, M. Taniguchi // *Science of The Total Environment*. — 2008. — T. 404, № 2–3. — C. 361–376.
398. Uyanik S. Strategies for Successful ANAMMOX Enrichment at Laboratory Scale / S. Uyanik, O.K. Bekmezci, A. Yurtsever // *CLEAN - Soil, Air, Water*. — 2011. — T. 39, № 7. — C. 653–657.
399. Vahrenkamp V. C. New distribution coefficient for the incorporation of strontium into dolomite and its implications for the formation of ancient dolomites / V.C. Vahrenkamp, P.K. Swart // *Geology*. — 1990. — T. 18, № 5. — C. 387–391.
400. Vesela L. The biofiltration permeable reactive barrier: Practical experience from Synthesia / L. Vesela, J. Nemecek, M. Siglova, M. Kubal // *International Biodeterioration & Biodegradation*. — 2006. — T. 58, № 3–4. — C. 224–230.
401. Vichot L. XAS study of technetium(IV) polymer formation in mixed sulphate/chloride media / L. Vichot, G. Ouvrard, G. Montavon, M. Fattahi, C. Musikas, B. Grambow // *Radiochimica Acta*. — 2002. — T. 90, № 9–11. — C. 575–579.
402. Vilks P. Natural colloids and suspended particles in the Whiteshell Research Area, Manitoba, Canada, and their potential effect on radiocolloid formation / P. Vilks, H.G. Miller, D.C. Doern // *Applied Geochemistry*. — 1991. — T. 6, № 5. — C. 565–574.
403. Viswanathan M. N. Biological Removal of Iron from Groundwater / M.N. Viswanathan, B. Boettcher // *Water Science and Technology*. — 1991. — T. 23, № 7–9. — C. 1437–1446.
404. Vodyanitskii Y.N. Chemical aspects of uranium behavior in soils: a review / Y.N. Vodyanitskii // *Eurasian soil science*. — 2011. — T. 44. — C. 862–873.

405. Waite T. D. Alligator Rivers Analogue project Uranium sorption Final Report / T.D. Waite, T.E. Payne, J.A. Davis, K. Sekine. — 1992. — T. 13. — C. 117.
406. Waite T. D. Uranium(VI) adsorption to ferrihydrite: Application of a surface complexation model / T.D. Waite, J.A. Davis, T.E. Payne, G.A. Waychunas, N. Xu // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 1994. — Vol. 58, № 24. — P. 5465–5478.
407. Wang Z.-F. Investigation of field-installation effects of horizontal twin-jet grouting in Shanghai soft soil deposits / Z.-F. Wang, S.-L. Shen, C.-E. Ho, Y.-H. Kim // *Canadian Geotechnical Journal*. — 2013. — T. 50, № 3. — C. 288–297.
408. 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. — T. 433. — C. 128749.
409. Warnecke E. Gorleben radionuclide migration experiments: More than 10 years of experience / E. Warnecke, Hollman A., Tittel G., Brennecke P. // *Fourth International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere*. — 1994. — C. 821–827.
410. Wassenburg J. A. Calcite Mg and Sr partition coefficients in cave environments: Implications for interpreting prior calcite precipitation in speleothems / J.A. Wassenburg, S. Riechelmann, A. Schröder-Ritzrau, D.F.C. Riechelmann, D.K. Richter, A. Immenhauser, M. Terente, S. Constantin, A. Hachenberg, M. Hansen // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 2020. — T. 269. — C. 581–596.
411. Waterborg J. H. The Lowry method for protein quantitation / J.H. Waterborg // *The protein protocols handbook*. — 2009. — C. 7–10.
412. Watson D. B. In Situ Bioremediation of Uranium with Emulsified Vegetable Oil as the Electron Donor / D.B. Watson, W.-M. Wu, T. Mehlhorn, G. Tang, J. Earles, K. Lowe, T.M. Gihring, G. Zhang, J. Phillips, M.I. Boyanov, B.P. Spalding, C. Schadt, K.M. Kemner, C.S. Criddle, P.M. Jardine, S.C. Brooks // *Environmental Science & Technology*. — 2013. — T. 47, № 12. — C. 6440–6448.
413. Watson J. H. P. Adsorption of radioactive metals by strongly magnetic iron sulfide nanoparticles produced by sulfate-reducing bacteria / J.H.P. Watson, I.W. Croudace, P.E. Warwick, P.A.B. James, J.M. Charnock, D.C. Ellwood // *Separation Science and Technology*. — 2001. — T. 36, № 12. — C. 2571–2607.
414. Weelink S. A. B. Degradation of BTEX by anaerobic bacteria: physiology and application / S.A.B. Weelink, M.H.A. van Eekert, A.J.M. Stams // *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 2010 9:4. — 2010. — T. 9, № 4. — C. 359–385.
415. Wharton M. J. An X-ray absorption spectroscopy study of the coprecipitation of Tc and Re with mackinawite (FeS) / M.J. Wharton, B. Atkins, J.M. Charnock, F.R. Livens, R.A.D. Patrick, D. Collison // *Applied Geochemistry*. — 2000. — T. 15, № 3. — C. 347–354.

416. Wildung R. E. Effect of Electron Donor and Solution Chemistry on Products of Dissimilatory Reduction of Technetium by *Shewanella putrefaciens* / R.E. Wildung, Y.A. Gorby, K.M. Krupka, N.J. Hess, S.W. Li, A.E. Plymale, J.P. McKinley, J.K. Fredrickson // *Applied and Environmental Microbiology*. — 2000. — T. 66, № 6. — C. 2451–2460.
417. Wildung R. E. Pertechetate, iodide, and methyl iodide retention by surface soils / R.E. Wildung, R.C. Routson, R.J. Serne, T.R. Garland. — 1974.
418. Wilkin R. T. Chromium-Removal Processes during Groundwater Remediation by a Zerovalent Iron Permeable Reactive Barrier / R.T. Wilkin, C. Su, R.G. Ford, C.J. Paul // *Environmental Science & Technology*. — 2005. — T. 39, № 12. — C. 4599–4605.
419. Wilson R. D. In Situ MTBE Biodegradation Supported by Diffusive Oxygen Release / R.D. Wilson, D.M. Mackay, K.M. Scow // *Environmental Science & Technology*. — 2002. — T. 36, № 2. — C. 190–199.
420. 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. — T. 77, № 3. — C. 247–260.
421. Wolfrum C. Sorption and desorption of technetium by humic substances under oxic and anoxic conditions / C. Wolfrum, K. Bunzl // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles*. — 1986. — T. 99, № 2. — C. 315–323.
422. Wright J. PIMS: an apatite II permeable reactive barrier to remediate groundwater containing Zn, Pb and Cd / J. Wright, B. Hansen, J. Conca // Submitted to *J Contam Hydrol*. — 2005.
423. 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. — T. 41, № 16. — C. 5716–5723.
424. 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. — T. 13, № 22. — C. 3188.
425. 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. — T. 4, № 8. — C. 1060–1070.
426. Yamaguchi T. Effect of the Complexation on Solubility of Pu(IV) in Aqueous Carbonate System / T. Yamaguchi, Y. Sakamoto, T. Ohnuki // *Radiochimica Acta*. — 1994. — T. 66–67, № s1. — C. 9–14.

427. Yang X. A conceptual study on the bio-wall technology: Feasibility and process design / X. Yang, L.T. Fan, L.E. Erickson // *Remediation Journal*. — 1995. — T. 6, № 1. — C. 55–67.
428. Yeh C.-H. A permeable reactive barrier for the bioremediation of BTEX-contaminated groundwater: Microbial community distribution and removal efficiencies / C.-H. Yeh, C.-W. Lin, C.-H. Wu // *Journal of Hazardous Materials*. — 2010. — T. 178, № 1–3. — C. 74–80.
429. Yeh G. -T. A Model for Simulating Transport of Reactive Multispecies Components: Model Development and Demonstration / G.-T. Yeh, V.S. Tripathi // *Water Resources Research*. — 1991. — Vol. 27, № 12. — P. 3075–3094.
430. Yerushalmi L. Biodegradation of gasoline and BTEX in a microaerophilic biobarrier / L. Yerushalmi, M.F. Manuel, S.R. Guiot. — 1999.
431. You, W. Uranium bioremediation with U (VI)-reducing bacteria / W. You, W. Peng, Z. Tian, M. Zheng // *Science of the Total Environment*. — 2021. — T. 798. — C. 149107.
432. Zachara J. M. Reduction of pertechnetate [Tc(VII)] by aqueous Fe(II) and the nature of solid phase redox products / J.M. Zachara, S.M. Heald, B.-H. Jeon, R.K. Kukkadapu, C. Liu, J.P. McKinley, A.C. Dohnalkova, D.A. Moore // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 2007. — T. 71, № 9. — C. 2137–2157.
433. Zakharova E. V. Effect of biogeochemical factors on the Np(V) mobility under the conditions of remote zone of deep liquid radioactive waste repositories / E.V. Zakharova, A.B. Mikhailina, L.I. Konstantinova, I.M. Proshin, E.A. Luk'yanova, T.N. Nazina // *Radiochemistry*. — 2011. — T. 53, № 4. — C. 430–436.
434. Zavarin M. Plutonium sorption and precipitation in the presence of goethite at 25 and 80 °C / M. Zavarin, P. Zhao, Z. Dai, A.B. Kersting // *Radiochimica Acta*. — 2014. — T. 102, № 11. — C. 983–997.
435. Zeh P. The Reduction of Np(V) in Groundwater Rich in Humic Substances / P. Zeh, J.I. Kim, C.M. Marquardt, R. Artinger // *ract*. — 1999. — T. 87, № 1–2. — C. 23–28.
436. Zhao P. Stability of plutonium oxide nanoparticles in the presence of montmorillonite and implications for colloid facilitated transport / P. Zhao, M. Zavarin, Z. Dai, A.B. Kersting // *Applied Geochemistry*. — 2020. — T. 122. — C. 104725.
437. Zhou C. Uranium removal and microbial community in a H₂-based membrane biofilm reactor / C. Zhou, A. Ontiveros-Valencia, L.C. de Saint Cyr, A.S. Zevin, S.E. Carey, R. Krajmalnik-Brown, B.E. Rittmann // *water research*. — 2014. — T. 64. — C. 255–264.
438. Zhu Crystallographic study of lead-substituted hydroxyapatite synthesized by high-temperature mixing method under hydrothermal conditions / K. Zhu, J. Qiu, H. Ji, K. Yanagisawa, R. Shimanouchi, A. Onda, K. Kajiyoshi // *Inorganica Chimica Acta*. — 2010. — T. 363, № 8. — C. 1785–179

439. Нормы радиационной безопасности, НРБ-99, С СП 2.6.1. 758-799. Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 02.07.1999 Нормы, правила и нормативы органов государственного надзора. // Минздрав России.
440. О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2008 г.
441. ОСПОРБ-99. Основные санитарные правила обеспечения СП 2.6.1.799-99. Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 02.07.1999 Нормы, правила и нормативы органов государственного надзора радиационной безопасности.
442. Указ президента российской федерации // Об утверждении Основ государственной политики в области обеспечения ядерной и радиационной безопасности Российской Федерации на период до 2025 года и дальнейшую перспективу.
443. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии (НП-058-14).

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.х.н. Смирнову И.В, 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., д.б.н. Заварзиной Д.Г., 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.г-м.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, 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 Научного трубочного клуба «Science Pipe», членам команды ФИЗ-ХИМ ФЕСТ, семье, а также всем, кто помогал и поддерживал.