

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Государственная публичная научно-техническая библиотека
Сибирского отделения Российской академии наук

Серия «Экология»

Издается с 1989 г.

Выпуск 103

В. С. Путилина, И. В. Галицкая, Т. И. Юганова

**СОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЗАГРЯЗНЕНИИ
ПОДЗЕМНЫХ ВОД ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ
И РАДИОАКТИВНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ.**

УРАН

Аналитический обзор

Новосибирск, 2014

ББК 26.326

Путилина, В. С. Сорбционные процессы при загрязнении подземных вод тяжелыми металлами и радиоактивными элементами. Уран = Sorption when groundwater contaminating by heavy metals and radioactive elements. Uranium : анализ. обзор / В. С. Путилина, И. В. Галицкая, Т. И. Юганова ; Федер. гос. бюджет. учреждение науки Гос. публич. науч.-техн. б-ка Сиб. отд-ния Рос. акад. наук, Федер. гос. бюджет. учреждение науки Ин-т геоэкологии им. Е. М. Сергеева Рос. акад. наук. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2014. – 127 с., 1 л. ил. – (Сер. Экология. Вып. 103).

ISBN 978-5-94560-253-3

Пятый выпуск серии «Сорбционные процессы при загрязнении подземных вод тяжелыми металлами и радиоактивными элементами» посвящен изучению адсорбционного / десорбционного поведения урана. Загрязнение ураном подземных вод, почв и горных пород – важная проблема, обусловленная длительной радиоактивностью и токсичностью соединений урана как тяжелого металла. В окружающую среду обычно поступает обедненный уран – побочный продукт процесса обогащения, применяемого в производстве атомной энергии. В обзоре представлены механизмы адсорбции урана почвами и горными породами в зависимости от природы поглотителя и различных условий окружающей среды, а также кинетика адсорбции. Изучено влияние на адсорбционное поведение урана характеристик твердой и жидкой фаз в системе «вода – порода». Представлены параметры изотерм адсорбции и коэффициенты распределения. Рассмотрены роль микроорганизмов в поведении урана, условия его биовосстановления, а также формирование геохимических барьеров как метод биоремедиации загрязненных подземных вод. Одной из практических задач аналитического обзора является получение информации для моделирования поведения урана в системе «вода – порода» в условиях антропогенного загрязнения.

The fifth issue of the series «Sorption processes at contamination of groundwater heavy metals and radioactive elements» is devoted to the study of the adsorption / desorption behavior of uranium. Mechanisms of uranium retention and the effect of soil pH, macrocations, organic and inorganic ligands on adsorption behavior are of interest in this issue.

Biological reduction of uranium is one of the techniques currently studied for *in-situ* remediation of groundwater and subsurface soil. Reduction of U(VI) in groundwater and soils was investigated to verify the presence of bacteria capable to U(VI) reduction.

The review will be useful for professionals modelling processes of heavy metals contamination in aquifer.

Ответственный редактор канд. геол.-минерал. наук Н. А. Румянцева

Обзор подготовлен к печати д-ром пед. наук О. Л. Лаврик
канд. пед. наук Т. А. Каложной
Л. Т. Юкляевской

ISBN 978-5-94560-253-3 © Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Государственная публичная научно-техническая библиотека
Сибирского отделения Российской академии наук
(ГПНТБ СО РАН), 2014

ВВЕДЕНИЕ

В связи с широким применением радиоактивных веществ в научных и медицинских исследованиях, с использованием атомной энергетики в мирных и военных целях появился мощный источник загрязнения окружающей среды (почв, горных пород и природных вод) – уран (U). Повышенное содержание урана может быть связано с участками его добычи и переработки, в частности, с производством ядерного топлива и ядерного оружия [220, 262], сгоранием угля и нефти в отсутствие надлежащих систем очистки газов и применением фосфатных удобрений [35, 330]. Всемирной организацией здравоохранения была установлена временная предельная допустимая концентрация (ПДК) урана в питьевой воде на основе его химической токсичности как тяжелого металла – 15 мкг л^{-1} [128]. В России ПДК урана составляет 100 мкг л^{-1} [9], однако во всем мире обсуждается вопрос о том, что порог 10 или 5 мкг л^{-1} был бы более приемлемым [32].

Природные геохимические процессы, включающие растворение / осаждение, окислительно-восстановительные реакции и реакции сорбции / десорбции в системе «вода – порода», управляют подвижностью и миграцией урана в подповерхностных системах. При этом адсорбция – наиболее важный процесс, который контролирует концентрацию урана в подземных водах. Однако зависимость сорбции от свойств водного раствора (например, pH, Eh, концентрация общего урана, ионная сила, присутствие комплексообразующих лигандов) и характеристик сорбирующих материалов (например, минеральный состав, удельная площадь поверхности, плотность поверхностных сорбционных участков, отношение «твердая фаза / раствор») затрудняет прогноз удерживания урана [252].

Радиоактивное загрязнение окружающей среды вблизи предприятий, где добывался, обрабатывался и захоранивался U, произошло во многих странах. Радионуклиды, присутствующие на этих загрязненных участках, могут включаться в пищевые цепи как непосредственно на пути «почва – растение – животное», так и косвенно посредством загрязненных подземных или поверхностных вод, используемых для ирригации или питьевого водоснабжения. Загрязнение ураном подземных вод представляет специфическую проблему, поскольку в окисленной форме U(VI) обычно растворим в подземных водах и поэтому подвижен в окружающей природной среде [127, 184].

(Био)восстановление U(VI) до труднорастворимых форм U(IV) – важный процесс, который влияет на подвижность урана в разнообразных горных породах и может послужить основой многообещающей стратегии биологической реабилитации *in situ* подповерхностного слоя почв, горных пород и подземных вод, загрязненных ураном [26, 27, 63, 66, 191, 218, 253, 321].

Таким образом, изучение геохимического поведения урана в системе «вода – порода» является одной из важнейших проблем, понимание которой необходимо при оценке риска и разработке мероприятий по реабилитации для многих загрязненных ураном территорий и возможной миграции растворимых форм U(VI) в водоносные горизонты и подземные воды [34, 49, 251].

Принятые обозначения

Обозначение	Название	Единица измерения
ЕКО	Емкость катионного обмена, катионообменная способность	моль $\times$ (масса твердой фазы) ⁻¹
ОВ	Органическое вещество	–
УПП	Удельная площадь поверхности	(длина) ² $\times$ (масса твердой фазы) ⁻¹
<i>c</i>	Равновесная концентрация компонента в жидкой фазе	(масса компонента) $\times$ (объем раствора) ⁻¹
<i>I</i>	Ионная сила раствора	моль л ⁻¹
<i>q</i>	Содержание компонента в твердой фазе	(масса компонента) $\times$ (масса твердой фазы) ⁻¹
<i>K_d</i>	Коэффициент распределения	(объем раствора) $\times$ (масса твердой фазы) ⁻¹
<i>K_F</i>	Коэффициент Фрейндлиха	–
<i>K_L</i>	Коэффициент Ленгмюра	(объем раствора) $\times$ (масса компонента) ⁻¹
1/ <i>n</i>	Показатель степени в уравнении Фрейндлиха	–
<i>Q_{max}</i>	Максимум адсорбции	(масса компонента) $\times$ (масса твердой фазы) ⁻¹

1. ОБЩИЕ СВОЙСТВА. ВОДНАЯ ХИМИЯ УРАНА

Уран (U) имеет 14 изотопов с атомными массами от 227 до 240. Все изотопы урана радиоактивны. Природный уран обычно содержит 99,283% ^{238}U ; 0,711% ^{235}U и 0,0054% ^{234}U по весу. Периоды полураспада этих изотопов – $4,51 \times 10^9$; $7,1 \times 10^8$ и $2,47 \times 10^5$ лет, соответственно. Уран может существовать в состояниях окисления +3, +4, +5 и +6, из которых состояния +4 и +6 наиболее распространены в природе. В окислительных средах преобладают разновидности урана +6, или U(VI). В восстановительных средах доминируют разновидности U(IV) [299] ($Eh_{\text{U}^{2+}/\text{U}^{4+}} = +0,33$ [6, с. 286]).

В состояниях окисления +4 и +6 уран присутствует во множестве первичных и вторичных минералов. Наиболее распространенные минералы U(IV) – уранинит (UO_2) и коффинит (USiO_4). Водный U(IV) склонен формировать труднорастворимые осадки, сильно адсорбироваться поверхностями минералов и накапливаться в органическом веществе, снижая свою подвижность в подземных водах. К минералам с высоким содержанием U(VI) относятся карнотит $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2$, шепит $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, резерфордин UO_2CO_3 , тюямунит $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2$, отунит $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2$, калиевый отунит $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2$ и уранофан $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2$ [299]. Некоторые из них являются вторичными фазами, которые могут формироваться, когда достаточно много урана выщелачивается из депонированных отходов и мигрирует вниз по потоку [2]. Уран также найден в фосфатных породах и лигните в количествах, достаточных для промышленной добычи.

В восстановительных условиях растворенный U(III) обычно легко окисляется до U(IV). Водная форма U(V) – UO_2^+ – легко диспропорционируется до U(IV) и U(VI): $2\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}_3\text{O}^+ = \text{U}^{4+} + \text{UO}_2^{2+}$.

1.1. Гидролиз

Обе разновидности урана (U^{4+} и UO_2^{2+}) легко гидролизуются, причем ион U^{4+} гидролизуется быстрее из-за своего более высокого заряда. В работе [175] рассчитан состав форм U(IV) в системе с природными водными концентрациями хлорида (10 мг л^{-1}), фторида ($0,2 \text{ мг л}^{-1}$), фосфата ($0,1 \text{ мг л}^{-1}$) и сульфата (100 мг л^{-1}). При pH ниже 3 преобладающей формой урана был UF_2^{2+} . При pH > 3 в составе форм растворенного U(IV) доминировали гидrolитические формы, такие как $\text{U}(\text{OH})_3^+$ и $\text{U}(\text{OH})_4^0$ (водн.), а комплексы

с хлоридом, фторидом, фосфатом и сульфатом присутствовали в незначительных количествах. Общая концентрация U(IV) в растворе обычно весьма низка (между 3 и 30 мкг л⁻¹) – из-за низкой растворимости твердых фаз U(IV) [58, 59].

Растворенный U(VI) при гидролизе формирует множество водных комплексов. Распределение форм U(VI) в зависимости от pH было рассчитано в [299] и представлено на рис. 1.1, 1.2. Распределение гидролитических форм уранила (рис. 1.1) было получено с помощью программы MINTEQA2. Водные формы U(VI), включенные в расчеты, приведены в табл. 1.1; термодинамические данные для этих водных форм взяты главным образом из работы [310]. Поскольку ионы уранила могут присутствовать в растворе как многоядерные гидроксильные комплексы, гидролиз ионов уранила при аэробных условиях зависит от концентрации общего растворенного урана. В большинстве природных вод диапазон концентраций растворенного урана составляет 0,1–10 мкг л⁻¹, но для вод, связанных с месторождениями урановых руд, концентрации урана могут превышать 1000 мкг л⁻¹ ([133], р. 148). В расчетах, описанных в работе [299], использовались две концентрации – 0,1 и 1000 мкг л⁻¹ – общего урана, растворенного в чистой воде (т. е. в отсутствие комплексующих лигандов, кроме OH⁻).

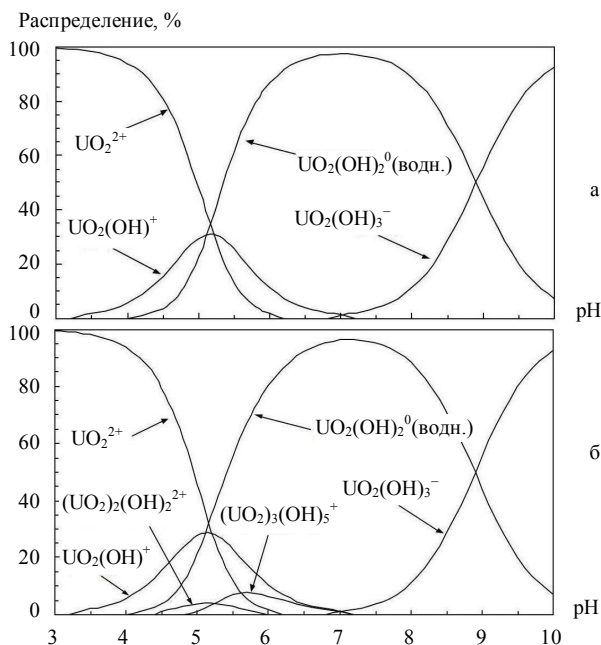


Рис. 1.1. Расчетное распределение гидролитических форм U(VI) как функция pH при концентрации общего растворенного U(VI) 1 мкг л⁻¹ (а) и 1000 мкг л⁻¹ (б) [299]

Распределение, %

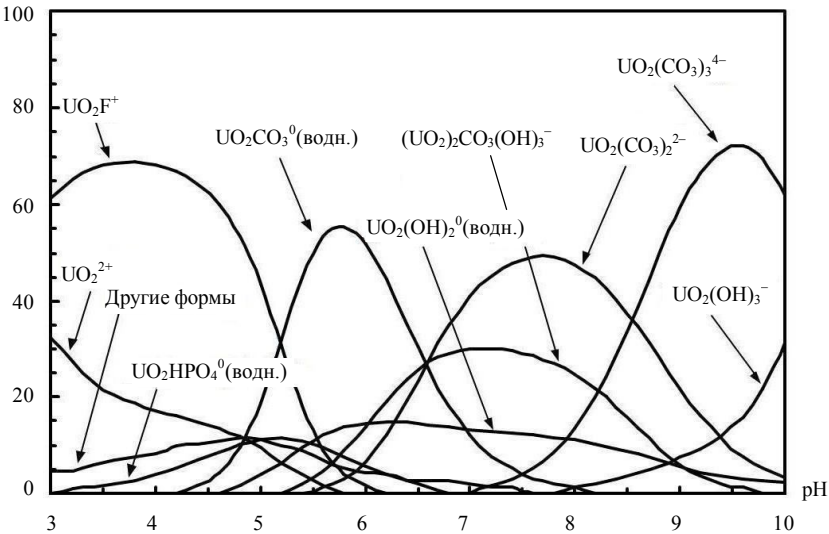


Рис. 1.2.Расчетное распределение водных форм U(VI) как функция pH при концентрации общего растворенного U(VI) 1000 мкг л⁻¹ для водного состава из табл. 1.2 [299]

Т а б л и ц а 1.1

Водные формы урана (VI), включенные в расчеты для рис. 1.1, 1.2 [299]

Лиганд	Водные формы U(VI)
Оксид, гидроксид	UO_2^{2+} , UO_2OH^+ , $UO_2(OH)_2^N(водн.)$, $UO_2(OH)_3^-$, $UO_2(OH)_4^{2-}$, $(UO_2)_2OH^{2+}$, $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$, $(UO_2)_3(OH)_4^+$, $(UO_2)_3(OH)_5^+$, $(UO_2)_3(OH)_7^-$, $(UO_2)_4(OH)_7^+$, $U_6(OH)_{15}^{9+}$
Карбонат	$UO_2CO_3^N(водн.)$, $UO_2(CO_3)_2^{2-}$, $UO_2(CO_3)_3^{4-}$, $UO_2(CO_3)_3^{5-}$, $(UO_2)_3(CO_3)_6^{6-}$, $(UO_2)_{11}(CO_3)_6(OH)_{12}^{2-}$, $(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$
Фосфат	$UO_2PO_4^-$, $UO_2HPO_4^N(водн.)$, $UO_2H_2PO_4^+$, $UO_2H_3PO_4^{2+}$, $UO_2(H_2PO_4)_2^N(водн.)$, $UO_2(H_2PO_4)(H_3PO_4)^+$
Сульфид	$UO_2SO_4^N(водн.)$, $UO_2(SO_4)_2^{2-}$
Нитрат	$UO_2NO_3^+$
Хлорид, фторид	UO_2Cl^+ , $UO_2Cl_2^N(водн.)$, UO_2F^+ , $UO_2F_2^N(водн.)$, $UO_2F_3^-$, $UO_2F_4^{2-}$
Силикат	$UO_2SiO(OH)_3^+$

Т а б л и ц а 1.2

Расчетный средний состав речных вод мира [79]⁽¹⁾

Растворенный компонент	Общая концентрация	
	мг л ⁻¹	моль л ⁻¹
Кремний как H ₄ SiO ₄	20,8	$2,16 \times 10^{-4}$
Ca	15	$3,7 \times 10^{-4}$
Mg	4,1	$1,7 \times 10^{-4}$
Na	6,3	$2,7 \times 10^{-4}$
K	2,3	$5,9 \times 10^{-5}$
Неорганический углерод как CO ₃	57	$9,5 \times 10^{-4}$
SO ₄	11	$1,1 \times 10^{-4}$
Cl	7,8	$2,2 \times 10^{-4}$
F	1	5×10^{-5}
NO ₃	1	2×10^{-5}
PO ₄	0,0767	$8,08 \times 10^{-7}$

⁽¹⁾ Большинство значений в этой таблице взято из [133] (Table 3, колонка 3). Средние концентрации общего растворенного фторида и фосфата в Table 3 не приводятся. Поэтому концентрация растворенного фторида взята из [133, р. 120], где утверждается, что для большинства природных вод она обычно меньше 1,0 мг л⁻¹. В качестве средней концентрации общего растворенного фосфора в речной воде в [133, р. 128] приводится значение 25 мкг л⁻¹, преобразованное здесь в концентрацию общего фосфата (PO₄).

В системе «U(VI) – водная фаза» доминировали формы UO₂²⁺ при значениях pH < 5, UO₂(OH)₂²⁻ (водн.) при pH 5–9 и UO₂(OH)₃⁻ при pH 9–10. Это верно и для концентрации урана 0,1 мкг л⁻¹ (рис. 1.1а), и для 1000 мкг л⁻¹ (рис. 1.1б). При концентрации растворенного урана 1000 мкг л⁻¹ между pH 5 и 6 могли существовать некоторые многоядерные формы – (UO₂)₃(OH)₅⁺ и (UO₂)₂(OH)₂²⁺. На рис. 1.3 показано распределение гидроксокомплексов UO₂²⁺ в контакте с твердой фазой UO₂(OH)₂ · H₂O(тв) в зависимости от pH. По графикам можно проследить, что при pH 6 осаждение UO₂²⁺ происходит при концентрации UO₂²⁺ ≈ 5 × 10⁻⁵ моль л⁻¹. В этой гетерогенной системе кроме осадка UO₂(OH)₂ · H₂O(тв) присутствуют комплексы (UO₂)₃(OH)₅⁺, (UO₂)₂(OH)₂²⁺, UO₂(OH)₃⁺, UO₂(OH)₂⁰ и UO₂²⁺. В более кислых и более щелочных условиях существенными становятся другие гидроксокомплексы [54].

Распределение, %

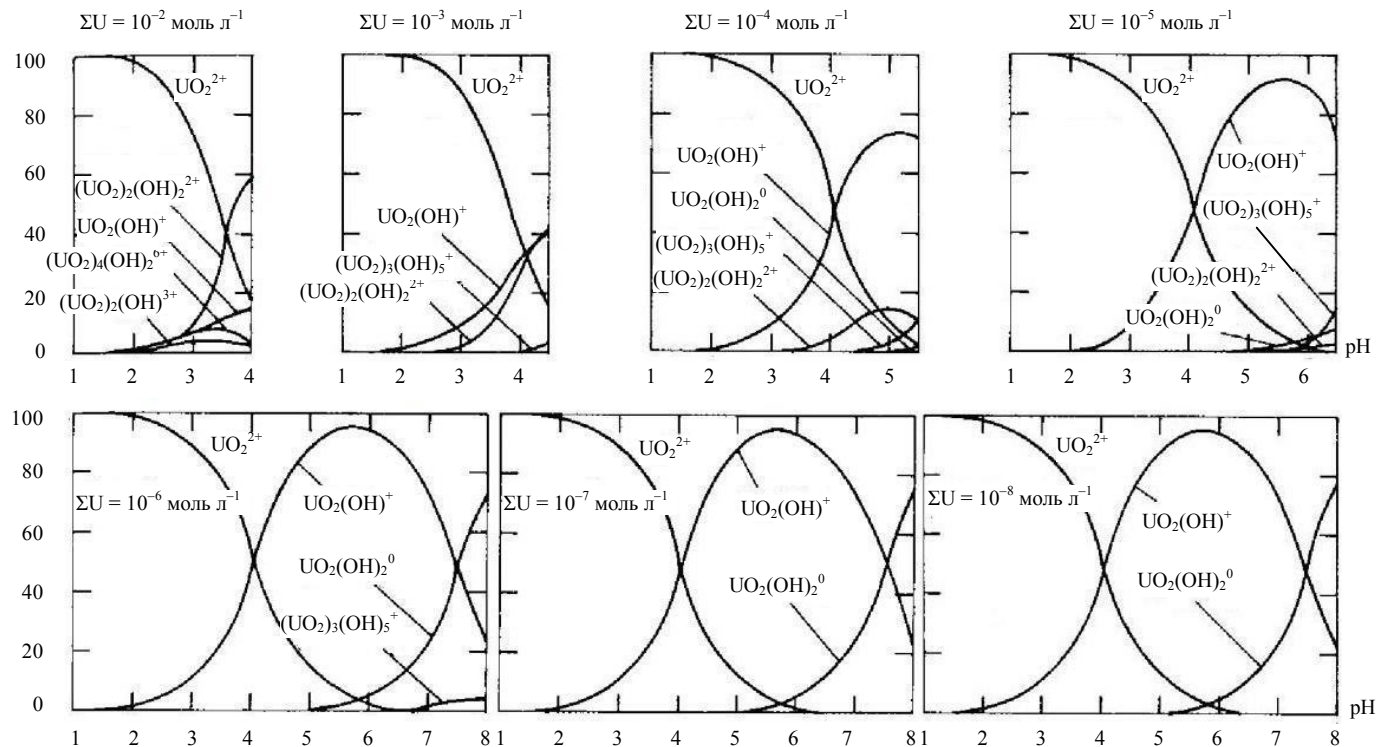


Рис. 1.3. Распределение уранил-гидрокомплексов в зависимости от pH в гомогенной системе в чистой воде при концентрации общего растворенного U(VI) 10^{-8} – 10^{-2} моль л^{-1} и 25°C [54]

1.2. Карбонатные комплексы

В химически более сложной системе, водный состав которой представлен в табл. 1.2 и концентрация растворенного U(VI) равна 1000 мкг л^{-1} , по-видимому, будут существовать и другие формы уранила (рис. 1.2). При $\text{pH} < 5$ в системе преобладает UO_2F^+ , тогда как при $\text{pH} > 5$ доминируют комплексы карбоната $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ и $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$. Эти результаты ясно показывают важность химии карбоната при распределении форм урана (VI). Комплексы с хлорид-, сульфат- и фосфат-ионами менее значимы. В работе [175] сделан вывод, что в типичных подземных водах комплексы уранила с хлоридом, фосфатом и сульфатом несут незначительный вклад, и это согласуется с результатами на рис. 1.2. При pH выше 6 распределение форм урана несколько изменится, если концентрацию общего растворенного урана уменьшить от 1000 до 1 мкг л^{-1} , – тогда форма $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ не будет доминирующей.

Кривые распределения форм урана (рис. 1.1, 1.2) показывают, что в *отсутствии* CO_2 при $\text{pH} < 5$ доминирует катион UO_2^{2+} , при pH 5–8 преобладают положительно заряженные уранил-гидроксильные комплексы. В *присутствии* CO_2 pH -зависимое адсорбционное поведение урана приписывается влиянию гидроксильных и карбонатных ионов: от UO_2^{2+} при низком pH , через $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ при промежуточном pH , до $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ при $\text{pH} > 8,5$. Образующиеся комплексы растворимы в воде и не сорбируются на отрицательно заряженной поверхности [168].

В табл. 1.3 приведены реакции водных форм и константы равновесия для урана при 25°C в *присутствии* и в *отсутствии карбонатов*. В окислительных условиях и при $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$ атм растворенный UO_2^{2+} стремится сформировать прочные комплексы с доступными карбонат- и гидроксид-ионами. В свободной от карбонат-иона среде преобладают гидроксильные комплексы [168].

1.3. Другие лиганды

Многие природные системы содержат широкое разнообразие органических и неорганических компонентов. На состав форм урана (VI) могут влиять лиганды типа фосфата, фторида и цитрата, а также природные гумусовые и фульвокислоты [1]. Эти лиганды могут или увеличивать, или уменьшать сорбцию уранила посредством нескольких возможных процессов. Например, может происходить поверхностная адсорбция самого лиганда, которая будет уменьшать сорбцию радионуклида из-за конкуренции и блокирования связывающих участков [302]. Кроме того, многие лиганды формируют прочные водные комплексы с U и другими актинидами, которые могут конкурировать за координацию уранила и уменьшать его поглощение поверхностями минералов [106]. Другая возможность – формирование

Константы равновесия ($\log K$) для урана (VI) при 25°C [168]

Водные реакции	$\log K$
$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2\text{OH}^+ + \text{H}^+$	-5,20
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{водн.}) + 2\text{H}^+$	-13,0
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	-19,20
$2\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-5,62
$3\text{UO}_2^{2+} + 5\text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^{2+} + 5\text{H}^+$	-15,55
$\text{UO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{UO}_2\text{CO}_3$	9,68
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} = \text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	16,94
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-} = \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	21,60
$2\text{UO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	-0,86
$\text{UO}_2^{2+} + \text{NO}_3^- = \text{UO}_2\text{NO}_3^+$	0,30

тройных комплексов лиганд–уранил–поверхность, наблюдавшееся в различных минеральных системах типа актинид–карбонат–железо, включая систему U(VI)–ферригидрит [306].

Рисунки 1.4а и 1.4б [243] демонстрируют влияние различных лигандов на сорбцию U(VI) ферригидритом и каолинитом. Используемая для характеристики сорбции величина K_a представляет собой коэффициент распределения, нормализованный по удельной площади поверхности: $K_a = K_d / \text{УПП}$ (см. далее раздел 3.3 «Удельная площадь поверхности и K_d »). Выбранные лиганды – цитрат, сульфат, фосфат и гуминовая кислота – представительны для широкого диапазона неорганических и органических компонентов, которые часто встречаются в природных и антропогенных водных системах.

Растворимые комплексы UO_2^{2+} с фосфат-ионом ($\text{UO}_2\text{HPO}_4(\text{водн.})$ и UO_2PO_4^-) образуются в водных системах с pH между 6 и 9, когда отношение концентраций $\text{PO}_4(\text{общ})/\text{CO}_3(\text{общ})$ больше 0,1 [266]. Фосфат существенно увеличивал сорбцию U(VI) и ферригидритом, и каолинитом, что согласуется с другими опубликованными в работе [72] результатами. Между уранилом и фосфатом происходило сильное комплексообразование (рис. 1.5в) [243], и повышенная сорбция уранила в присутствии фосфата была приписана формированию тройного поверхностного комплекса, включающего и уранил, и фосфат на поверхности минерала [72]. Комплексы с сульфатом, фторидом и, возможно, хлоридом для уранила будут потенциально важными формами, когда концентрации этих анионов высоки. Однако их устойчивость значительно меньше, чем у комплексов урана с карбонатом и фосфатом [310]. Присутствие сульфата только незначительно

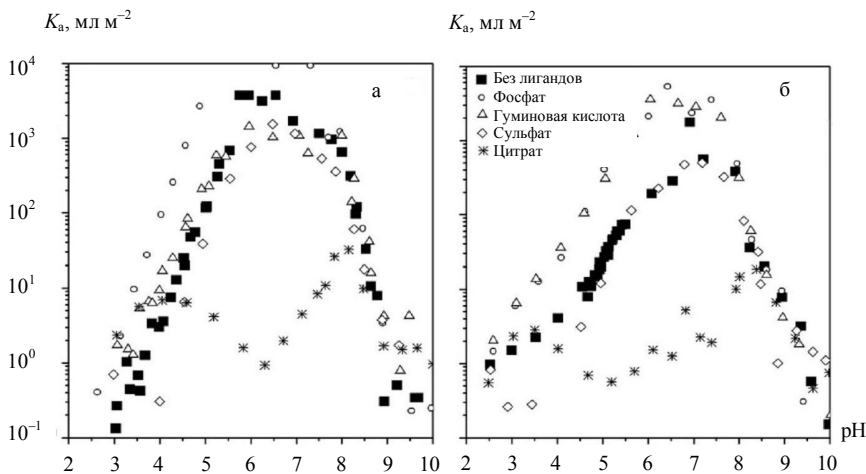


Рис. 1.4. Влияние различных лигандов на K_d сорбции уранила ферригидритом (а) и каолинитом (KGa-1b) (б) [243]

Сорбенты: каолинит 4 г л^{-1} , ферригидрит 89 мг л^{-1} . Общая концентрация урана 1,0 мкмоль л^{-1} . Концентрации лигандов: фосфат 100 мкмоль л^{-1} , гуминовая кислота 9 мг л^{-1} , сульфат 0,01 моль л^{-1} , цитрат 100 мкмоль л^{-1} . Фоновый электролит NaNO_3 0,1 моль л^{-1} в равновесии с воздухом.

снижало сорбцию уранила каолинитом и ферригидритом. Это согласуется с ограниченным влиянием сульфата на состав форм уранила, даже при относительно высоких концентрациях сульфата (рис. 1.5б). О подобном относительно незначительном уменьшении сорбции уранила в присутствии сульфата сообщалось в [301].

Органические комплексы также существенны для водной химии U(VI). Присутствие в растворе цитрат-иона снижает сорбцию U(VI) и каолинитом, и ферригидритом в широком диапазоне pH, хотя было получено небольшое увеличение сорбции при низких значениях pH (около 3–4), особенно в случае ферригидрита (рис. 1.4а). Это отражает состав форм в системе уранил–цитрат (рис. 1.5г), где цитрат сильно комплексует катион уранила в широком диапазоне pH [243]. Взаимодействия в системах, содержащих цитрат-ион, сложны, и в работе [258] сообщалось, что сорбция уранила рядом минералов в целом подавляется цитратом, хотя в некоторых случаях (например, для гетита) наблюдалась повышенная сорбция, связанная с возможным формированием тройного поверхностного комплекса.

Незакомплексованный ион уранила имеет большую склонность формировать комплексы с фульво- и гуминовыми кислотами, чем многие другие металлы с валентностью +2, что можно объяснить большим «эффективным зарядом» уранила [158]. Согласно расчетам, эффективный заряд UO_2^{2+}

Распределение, %

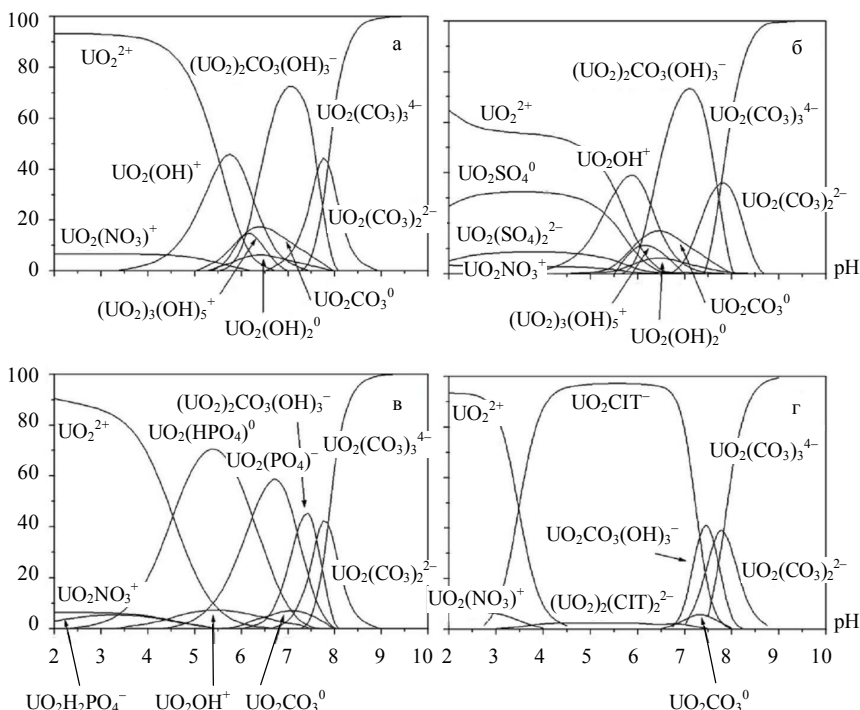


Рис. 1.5. Расчетный состав форм урана (VI) при общей концентрации 1 мкмоль л^{-1} для экспериментов с комплексообразующими лигандами (данные сорбции представлены на рис. 1.4) [243]:

а) только фоновый электролит (NaNO_3 , $0,1 \text{ моль л}^{-1}$, в равновесии с воздухом); б) фоновый электролит с добавленным сульфатом ($0,01 \text{ моль л}^{-1}$); в) фоновый электролит с фосфатом ($100 \text{ мкмоль л}^{-1}$); г) фоновый электролит с цитратом ($100 \text{ мкмоль л}^{-1}$). CIT – лиганд $\text{HOC}(\text{COO}^-(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2)^{3-}$.

составляет около +3,3. Уран U(VI) имеет приблизительно такую же склонность формировать комплексы с гуминовыми или фульвокислотами, как и гидролизаться или формировать комплексы с карбонатом. Это позволяет предположить, что доминирующая реакция с ионом уранила в подземных водах будет в значительной степени зависеть от относительных концентраций гидроксила, карбоната и органического материала. Путем сравнения констант устойчивости в работе [158] было показано, что склонность восстановленной формы U(IV) формировать комплексы с гуминовыми или фульвокислотами меньше, чем гидролизаться или формировать

комплексы с карбонатом. Важно, что **U(IV) и U(VI) могут формировать устойчивые органические комплексы, таким образом увеличивая свою растворимость и подвижность.**

Присутствие в системе гуминовой кислоты увеличивало сорбцию уранила ферригидритом и каолинитом при значениях pH ниже нейтральных, особенно для каолинита. При исследовании подобных экспериментальных систем в [170] был сделан вывод, что присутствие гуминовой кислоты значительно повышало сорбцию уранила в диапазоне pH ниже 5. Аналогичные результаты были получены для актинида (америция) [221]. При низких значениях pH формирование органического покрытия также увеличивало сорбцию америция, тогда как при более высоких значениях pH гумусовое вещество находилось преимущественно в растворе и препятствовало сорбции путем формирования растворимых комплексов. Двойственная роль гумусового вещества здесь очевидна и, вероятно, аналогична для урана. Иными словами, присутствие гуминовой кислоты существенно влияет на состав форм и адсорбцию U [243].

2. ГЕОХИМИЯ УРАНА

Миграция радионуклидов, таких как уран, радий и торий, в системе «вода – порода» в основном контролируется процессами осаждения–растворения и адсорбции–десорбции. Относительная важность этих процессов зависит от концентрации и окислительно-восстановительного состояния радионуклида, условий осаждения содержащего радионуклид минерала, доступности и природы сорбирующей поверхности. При высоких концентрациях в местах залегания рудообразующих пород уран будет вступать в процессы осаждения–растворения. По мере удаления от рудного источника и снижения концентрации урана продукты растворения минералов не преобладают и сорбция становится доминирующим процессом, контролирующим распределение между твердой и жидкой фазами. Именно эти процессы необходимо учитывать при изучении миграции радионуклидов.

Концентрации растворенного урана в подземных водах контролируются комплексным взаимодействием нескольких факторов: 1) содержание урана в почвах и породах и процессы его выщелачивания; 2) положение уровня подземных вод относительно источников урана; 3) степень гидравлической изоляции подземных вод от разбавления свежими водами с поверхности; 4) климатические и сезонные изменения водного режима, в частности эвапотранспирации; 5) колебания pH и Eh , когда уран подвижен в окислительных и неподвижен в восстановительных условиях; 6) концентрации неорганических и органических соединений, которые связывают уран в прочные комплексы или твердые минеральные фазы (карбонат, фосфат, сульфат, силикат и другие ионы); 7) присутствие в системе сильно сорбирующих компонентов (органическое вещество, оксиды железа, марганца, титана) [175].

В процессе адсорбции урана почвами и горными породами определяющими являются факторы, которые контролируют распределение органического вещества и геохимические циклы железа, алюминия, карбонатов и кремния. По мнению многих исследователей [1, 97, 138, 306, 326, 329], сорбция оксидами железа и марганца может быть главным процессом удаления урана из раствора. Эти оксидные фазы действуют как частично необратимый накопитель урана в почвах и горных породах.

Другой возможный накопитель U(VI) в почвах и горных породах – природное органическое вещество. Процессы поглощения могут включать

адсорбцию урана гумусовым веществом посредством быстрого ионного обмена, а также комплексобразование с карбоксильными и другими кислотными функциональными группами органического вещества [50, 53, 145, 273]. Эти группы могут координироваться с ионом уранила, замещая гидратационную воду и формируя устойчивые комплексы.

2.1. Эксперименты по адсорбции урана на чистых минеральных фазах

Адсорбция урана изучалась в широком диапазоне изменения параметров водной среды [32, 40, 73, 75, 93, 154, 168, 305, 306, 326], и был сделан вывод, что pH является основным параметром, контролирующим сорбцию U(VI) твердыми фазами. Существуют два механизма, посредством которых реализуется зависимость адсорбции от pH. Во-первых, pH существенно влияет на состав форм урана (рис. 1.1, 1.2). Во-вторых, снижение pH уменьшает число обменных участков на перемененно заряженной поверхности, например, оксидов железа и алюминия или природного органического вещества. Данные по адсорбции урана в зависимости от pH аналогичны данным для гидролизированных ионов металлов, и эта зависимость характеризуется крутым графиком (так называемым *ребром адсорбции*), разделяющим слабую адсорбцию при низких значениях pH и сильную адсорбцию при более высоких значениях pH. Такое поведение связано с pH-зависимостью поверхностного заряда и других свойств минералов и растворенных форм U(VI), особенно вблизи и выше нейтральных значений pH. Основные формы урана в этих условиях – UO_2OH^+ и $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})^{5+}$ [168, 285].

Авторы [93] исследовали влияние pH на сорбцию U на образцах 13 почв Франции и вывели регрессионное соотношение в диапазоне pH 5,8–8,8: $\log K_d = -1,25 \text{ pH} + 10,9$; $r^2 = 0,89$. Когда они включили в анализ регрессии значения K_d и pH для 8 образцов почв Канады, то обнаружили такое же влияние pH на K_d : $\log K_d = -1,29 \text{ pH} + 11,0$; $r^2 = 0,76$. Поэтому был сделан вывод, что различия в поведении UO_2^{2+} и UO_2^{2+} -карбонатных комплексов настолько велики, что это перекрывает влияние на сорбцию любого другого свойства почвы. Авторы [300] наблюдали линейное увеличение $\log K_d$ со снижением pH ($\log K_d = -1,18 \text{ pH} + 10,8$; $r^2 = 0,65$; рис. 2.1) в диапазоне значений $\text{pH} \geq 6$, объясняемое увеличенным количеством растворимых уранил-карбонатных комплексов. Однако эта гипотеза о линейности связи между $\log K_d$ и pH действительна только в проверенном диапазоне pH, т. е. выше $\text{pH} \approx 6$. Значение K_d вновь уменьшалось со снижением pH примерно от 5,5. В более низком диапазоне pH не обнаружено значимого соотношения между K_d и pH почвы, что демонстрирует рис. 2.1 (для почв с $\text{pH} < 6$: $\log K_d = 0,46 \text{ pH} + 1,12$; $r^2 = 0,29$).

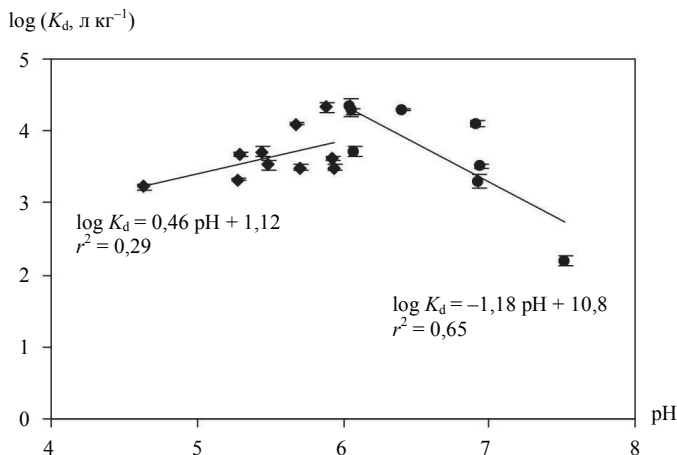


Рис. 2.1. Значение $\log K_d$ в зависимости от pH почвы и соотношения между $\log K_d$ и pH при pH < 6 и pH ≥ 6 [300]

2.1.1. Оксиды железа

2.1.1.1. Кинетика поглощения, pH-зависимость и влияние ионной силы

Процессы поглощения урана оксидами железа были подробно изучены в [61, 135, 138, 265, 289, 305, 306, 326]. Т. D. Waite с соавт. в отчете [305] на примере ферригидрита представили процесс адсорбции урана (VI) состоящим из двух стадий. Первая – быстрая, сопровождается резким снижением концентрации в растворе в течение нескольких часов (≈ 10 час) и контролируется процессом диффузии (когда перенос массы в растворе не ограничен). Далее следует медленная стадия, продолжающаяся в течение 2–3 недель (рис. 2.2), и к ней относят различные процессы, например: диффузия в микropopы, поверхностное осаждение, формирование агрегатов, перегруппировка поверхностных форм [81]. Поглощение урана ферригидритом при равновесии с атмосферным CO_2 в зависимости от pH показано на рис. 2.3. Происходит резкий рост процента адсорбции урана при pH 4–5 и резкое падение при pH 8–9. Изменение ионной силы (NaNO_3) от 0,004 до 1,0 моль л^{-1} существенного влияния не оказывает [305] (рис. 2.4). При снижении общей концентрации урана от 10^{-4} до 10^{-8} моль л^{-1} (при pH 3–6) ребро адсорбции сдвигается в область низких значений pH (рис. 2.5). Изотерма адсорбции для формы урана UO_2^{2+} аппроксимируется логарифмической формой уравнения Фрейндлиха с наклоном около 0,7 (рис. 2.6). Это означает, что сорбция не пропорциональна концентрации растворенного урана [305], и подтверждает наличие множества типов участков адсорбции, т. е. сильную неоднородность поверхности ферригидрита [3, 279].

U(VI), остающийся в растворе, %

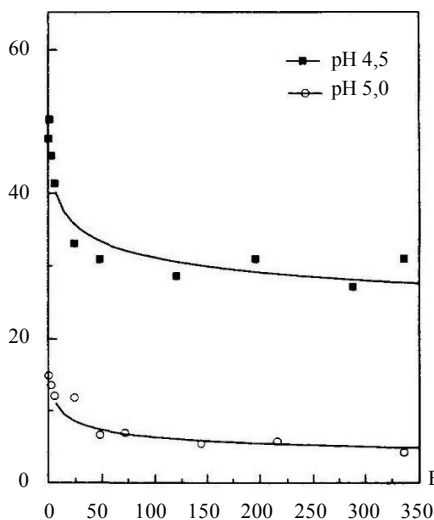


Рис. 2.2. Кинетика поглощения U(VI) ферригидритом при pH 4,5 и 5,0 [305]

Условия эксперимента: $U(VI)_{\text{общ}} - 10^{-7}$ моль $л^{-1}$; ферригидрит – 10^{-3} моль $л^{-1}$, выдержан в течение 3 суток до добавления U; $NaNO_3 - 0,1$ моль $л^{-1}$ в равновесии с воздухом ($P_{CO_2} = 10^{-3,5}$ атм); $T = 25^\circ C$.

Сорбировано U(VI), %

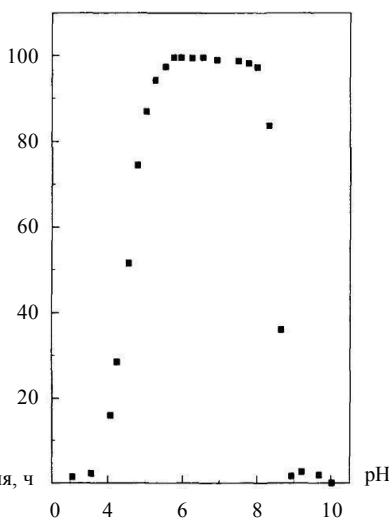


Рис. 2.3. pH-зависимость адсорбции U(VI) ферригидритом [305]

Условия эксперимента – см. рис. 2.2, но $U(VI)_{\text{общ}} - 10^{-6}$ моль $л^{-1}$.

На адсорбционное поведение урана на оксидах железа существенное влияние оказывает растворенный карбонат-ион через формирование прочных анионных комплексов $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ и $UO_2(CO_3)_3^{4-}$. В щелочных условиях область максимальной адсорбции U(VI) резко сокращается. При нейтральных значениях pH даже различия в парциальном давлении CO_2 оказывали существенное влияние на адсорбцию урана (рис. 2.7). Так, процент адсорбции урана на ферригидрите при pH 7,5 снижался от 98 до 38%, когда парциальное давление CO_2 возрастало от обычного во внешней окружающей среде (0,03%) до повышенного (1%) [306]. В присутствии карбоната основной адсорбирующейся формой урана (VI) является $(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$, в отсутствие карбоната преобладает $(UO_2)_3(OH)_5^+$ [134, 135, 138, 265]. Дзета-потенциал аморфного гидроксида железа положителен при $pH < 7,6$ и отрицателен при более высоком pH (ТНЗ 7,6). Поэтому при $pH > 7,6$ происходит электростатическое отталкивание между поверхностью оксида железа и анионными формами уранил-карбоната [154].

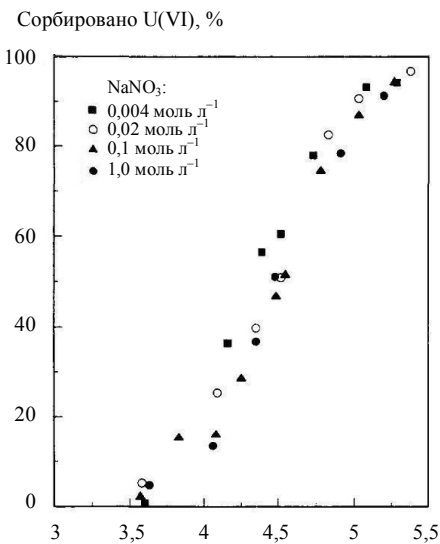


Рис. 2.4. Влияние ионной силы (NaNO₃) на адсорбцию U(VI) ферригидритом [305]

Условия эксперимента – см. рис. 2.3.

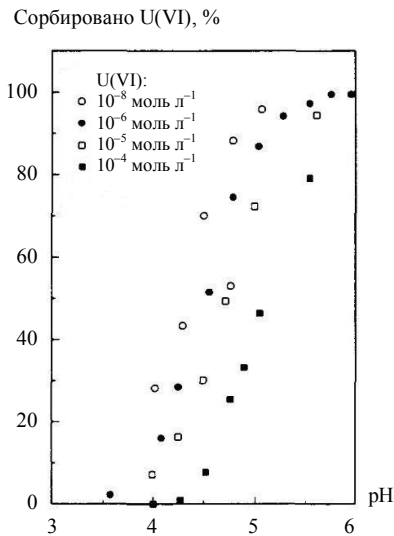


Рис. 2.5. Сорбция U(VI) ферригидритом при различных концентрациях общего урана [305]

Условия эксперимента – см. рис. 2.2, кроме общего урана.

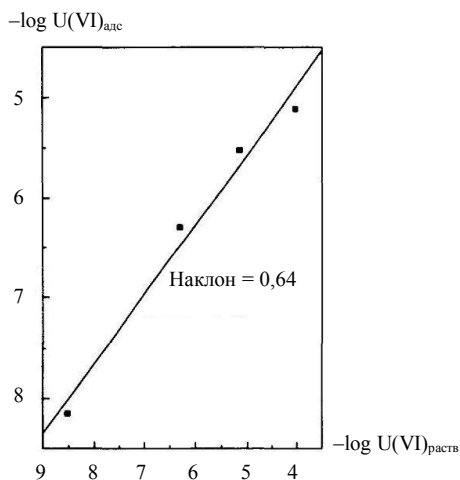


Рис. 2.6. Изотерма адсорбции урана ферригидритом при pH 4,50 ($\pm 0,05$) [305]

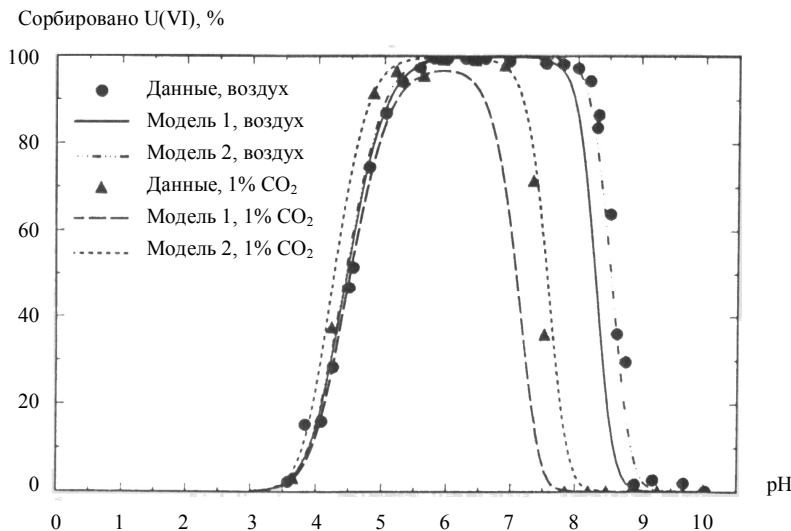
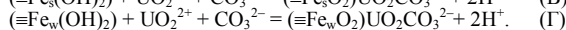
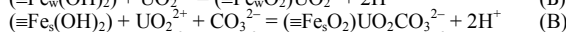
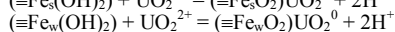
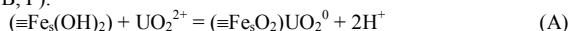


Рис. 2.7. Результаты моделирования поверхностного комплексобразования U(VI) по данным об адсорбции как функции pH, ионной силы и парциального давления CO₂ [306]

Система содержит U(VI), 10^{-6} моль л⁻¹, и ферригидрит (как Fe), 10^{-3} моль л⁻¹. Прогноз адсорбции U(VI) выполнен в диапазоне pH 3–9 с двумя типами участков: «сильно связывающими» (Fe_s) и «слабо связывающими» (Fe_w). Модель 1 представляет единственную форму урана – внутрисферный, бидентатный поверхностный комплекс с UO₂²⁺ (уравнения А, Б). Модель 2 включает вторую форму урана – тройной комплекс поверхность–UO₂–CO₃ (уравнения В, Г):



В слабокислых условиях при $3 < \text{pH} < 6$ адсорбция не зависит от парциального давления CO₂ (рис. 2.7). В целом, можно заключить, что при низких значениях pH присутствие CO₂ не оказывает влияния на адсорбцию урана, тогда как при значениях pH выше 8 для водной фазы, находящейся в контакте с CO₂ или карбонатными минералами, адсорбция быстро уменьшается до очень низких значений [90, 138, 211, 240, 289, 295, 305, 306].

На адсорбцию U(VI) может влиять присутствие фосфат-иона, поскольку ранее было показано [175], что он связывает UO₂²⁺ в комплексные соединения. В таком случае можно было бы предположить ингибирование процесса сорбции в присутствии фосфата. Однако авторы [305] наблюдали обратное явление – увеличение адсорбции урана (10^{-6} моль л⁻¹) ферригидритом при

низких значениях pH и концентрации PO_4^{3-} , равной 10^{-4} моль л^{-1} , со сдвигом ребра адсорбции примерно на единицу в область низких значений pH (рис. 2.8) по сравнению с системой, свободной от фосфат-иона. Можно предположить, что происходит образование тройного поверхностного комплекса $\text{SOH-PO}_4\text{-UO}_2$ (S – поверхностный участок). Аналогичное увеличение сорбции урана диоксидом титана в присутствии фосфат-иона было отмечено в [178]. Экспериментальные результаты показали, что фосфат хорошо адсорбируется ферригидритом в кислой области pH. Если не будет происходить формирование тройного комплекса, адсорбция фосфата будет подавлять адсорбцию U(VI) из-за конкуренции за адсорбционные места. Однако полученные результаты подтверждают предположение о формировании ассоциации между U(VI) и адсорбированным фосфатом. На рис. 2.9 показана линейная зависимость количества адсорбированного урана как функция общей концентрации добавленного фосфата при pH 4.

Сорбировано U(VI), %

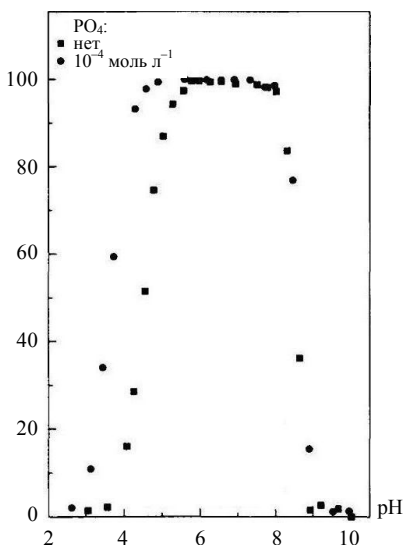


Рис. 2.8. pH-зависимость адсорбции U(VI) ферригидритом в отсутствие и в присутствии фосфат-иона [305]

Условия эксперимента – см. рис. 2.3, фосфат – 10^{-4} моль л^{-1} .

Сорбировано U(VI), %

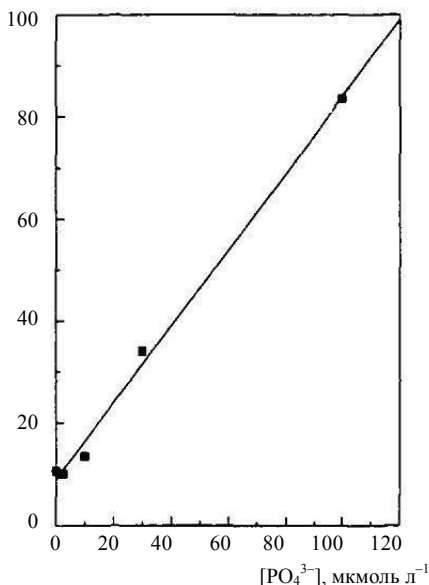


Рис. 2.9. Зависимость доли адсорбированного U(VI) от общей концентрации добавленного фосфат-иона при pH 4,0 [305]

Условия эксперимента – см. рис. 2.3.

В присутствии фторида в кислых условиях образование комплексов уранил–фтор UO_2F^+ и UO_2F_2^0 также подавляет адсорбцию [137, 289].

Сравнительные исследования адсорбции урана оксидами железа – аморфным Fe-оксигидроксидом, гетитом, гематитом, магнетитом – были проведены в работах [135, 138, 265, 289]. Адсорбция изучалась как функция pH, ионной силы, концентрации электролита, концентрации конкурирующих катионов и комплексобразования с карбонатом при общей концентрации уранила 10^{-5} моль л^{-1} . Значение pH раствора изменялось от 3 до 10. Все указанные оксиды очень хорошо адсорбировали уранил-ионы при pH от 5 до 6. Максимальную адсорбционную способность проявил Fe-оксигидроксид, наименьшую – хорошо окристаллизованный гематит. С увеличением удельной площади поверхности оксида железа область максимальной адсорбции раздвигалась в сторону как низких, так и высоких значений pH.

Присутствие кальция или магния в концентрации 10^{-3} моль л^{-1} незначительно снижало адсорбцию урана. Однако уранил- и гидроксикарбонатные комплексы значительно подавляли адсорбцию. Особое внимание исследователей уделялось адсорбции U(VI) в присутствии карбонат-иона. Авторы [134, 289] отметили, что до pH 7 адсорбционное поведение урана в присутствии и в отсутствие карбонат-иона аналогично. При высоких значениях pH, когда начинают преобладать формы $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ и $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, происходит резкое снижение адсорбции. Основной адсорбирующийся ион в присутствии карбоната – $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$. В отсутствие карбоната преобладающая адсорбирующаяся форма урана (VI) – $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$.

Гетит относится к числу оксидов железа с высокой адсорбционной способностью для уранил-иона UO_2^{2+} . В работе [326] было проведено лабораторное изучение способности синтетического гетита адсорбировать UO_2^{2+} из водных растворов в зависимости от pH, температуры и концентрации UO_2^{2+} . Равновесие адсорбции достигалось приблизительно за 2 часа. Наиболее важным параметром, контролирующим адсорбцию урана, был pH, и с увеличением pH от 2 до 6 адсорбция возросла до 97%. Максимум адсорбции достигался при pH 6 (рис. 2.10), поэтому все последующие эксперименты авторы [326] проводили при таком значении pH. В этих условиях из растворенных форм урана преобладал нейтральный комплекс UO_2CO_3^0 и заряд поверхности гидроксида железа был также около нуля. Когда pH увеличивался от 6 до 8, уран формировал карбонатные комплексы, которые имеют высокий отрицательный заряд и слабо адсорбируются. Одновременно накапливающиеся ионы карбоната и бикарбоната конкурировали с уранил-ионом, занимали адсорбционные места и подавляли его адсорбцию. Такая pH-зависимость адсорбции урана гетитом подобна наблюдавшейся зависимости для урана с ферригидритом, гематитом и аморфными гидроксидами железа в открытых системах [179, 305, 314].

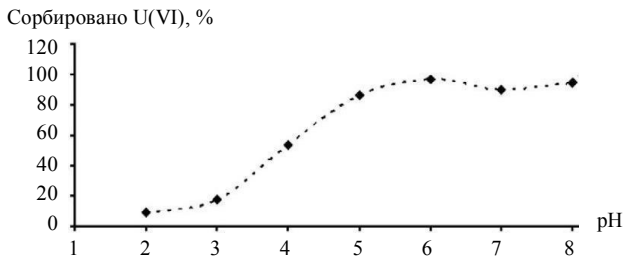


Рис. 2.10. Влияние pH на поглощение U(VI) гетитом [326]

Условия эксперимента: гетит – 1 г л⁻¹, [U(VI)] = 50 мг л⁻¹, продолжительность контакта 2 ч.

2.1.1.2. Изотермы

Наилучшее согласование с полученными результатами давала изотерма Ленгмюра (линейная форма), что указывает на гомогенность адсорбционных мест:

$$c/q = 1/(Q_{\max}K_L) + c/Q_{\max}, \quad (2.1)$$

где c – равновесная концентрация U(VI) в растворе (мг л⁻¹), q – количество адсорбированного урана при равновесии (мг г⁻¹), $Q_{\max}$ и K_L – константы Ленгмюра, связанные с адсорбционной способностью и энергией адсорбции, соответственно. График зависимости c/q от c на рис. 2.11а дает прямую линию, показывая применимость изотермы Ленгмюра (2.1) [326].

Изотерма Фрейндлиха несколько хуже соответствовала экспериментальным данным (рис. 2.11б). В линейной форме она описывается уравнением:

$$\log q = \log K_F + 1/n \log c, \quad (2.2)$$

где c и q – описанные выше параметры, K_F и $1/n$ – константы Фрейндлиха, характеризующие сорбционную способность и энергию сорбции, соответственно.

Константы K_F и $1/n$ были рассчитаны авторами [326] из уравнения 2.2 по графику на рис. 2.11б и приведены в табл. 2.1.

Т а б л и ц а 2.1

Значения констант уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радushкевича для адсорбции U(VI) гетитом [326]

Уравнение Ленгмюра		Уравнение Фрейндлиха		Уравнение Дубинина-Радushкевича	
$Q_{\max}$, ммоль г ⁻¹	K_L , г л ⁻¹	K_F	$1/n$	$Q_{\max}$, ммоль г ⁻¹	E , кДж моль ⁻¹
0,607	$9,1 \times 10^4$	0,053	0,29	0,885	1,153

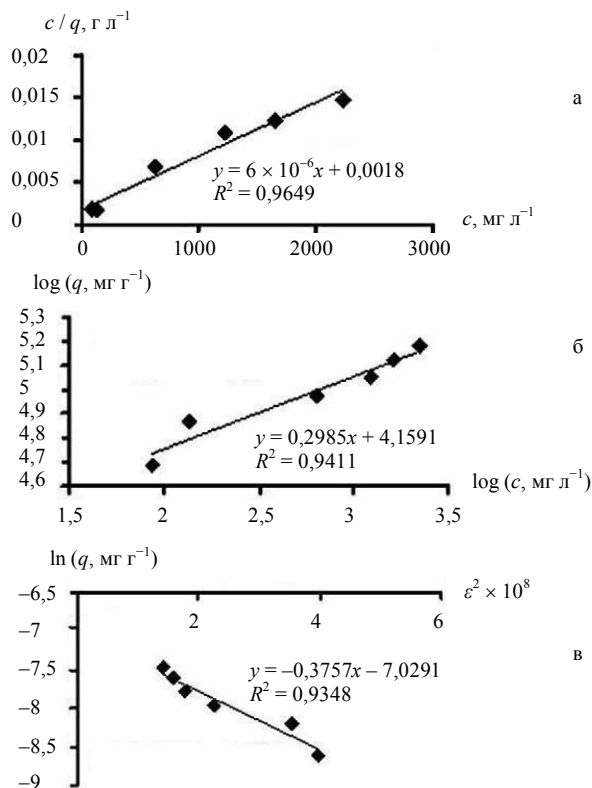


Рис. 2.11. Изотермы Ленгмюра (а), Фрейндлиха (б) и Дубинина-Радушкевича (в) для адсорбции U(VI) гетитом [326]

Условия эксперимента: pH 5; нагрузка адсорбента 75 мг л^{-1} ; продолжительность контакта 2 ч.

В интервале концентраций U(VI) от 10^{-4} до 5×10^{-7} моль л^{-1} адсорбция урана также соответствовала изотерме Дубинина-Радушкевича (в логарифмической форме):

$$\ln q = \ln Q_{\max} - \beta \epsilon^2 \quad (2.3)$$

где ϵ – потенциал Поляни¹. Это уравнение учитывает энергию адсорбции: значение свободной энергии адсорбции (E) рассчитывается по соотношению $E = 1 / \sqrt{(2\beta)}$ и позволяет оценить тип сорбционной реакции [326].

¹ Потенциал Поляни для адсорбции из жидкой фазы выражается формулой $\epsilon = RT \ln(C_{\text{насыщ.}} / c)$, где R – газовая постоянная, T – температура, c – равновесная концентрация в растворе, $C_{\text{насыщ.}}$ – концентрация при насыщении.

Рисунок 2.11 в подтверждает применимость изотермы Дубинина-Радускевича (2.3). Рассчитанные по графику значения констант изотермы приведены в табл. 2.1. Значение свободной энергии дает информацию о механизме сорбции. Если значение E лежит между 8 и 16 кДж моль⁻¹, то в сорбционном процессе участвует ионный обмен, тогда как при $E < 8$ кДж моль⁻¹ адсорбция происходит за счет физического взаимодействия. В данном случае значение энергии сорбции было равно 1,153 кДж моль⁻¹, что указывает на физический процесс адсорбции U(VI) на гетите [326].

2.1.1.3. Термодинамические параметры

На примере адсорбции на гетите авторами [326] было показано, что сорбционная способность гетита для U(VI) соответствует 0,12 ммоль г⁻¹ и сорбция является эндотермическим процессом. Были рассчитаны различные термодинамические параметры: энергия Гиббса, энтропия и энтальпия сорбционного процесса. Энергия Гиббса (ΔG°) для U(VI) составляла -22,33; -23,38; -25,48 и -27,58 кДж моль⁻¹ при 25, 30, 40 и 50°C, соответственно. Изменение свободной энергии указывает на самопроизвольность процесса. Отрицательная величина ΔG° снижалась с увеличением температуры. Это подтверждает, что интенсивность сорбции U(VI) обратно пропорциональна температуре. Десорбция урана из гетита увеличивается с повышением температуры, поскольку ионы урана более готовы десольватироваться. Изменения стандартной энтропии и энтальпии составляли 40,25 кДж моль⁻¹ и 210 кДж моль⁻¹ K⁻¹, соответственно. Положительное значение ΔH° подтверждает эндотермическую природу сорбции урана (VI) гетитом. Положительная величина ΔS° выявляет рост случайностей на поверхности раздела «твердая фаза – раствор» в процессе фиксации уранил-иона на активных местах адсорбента [326].

2.1.2. Глинистые минералы

Глинистые минералы являются наиболее распространенными природными сорбирующими материалами, которые обладают высокой адсорбционной способностью благодаря большой удельной площади поверхности. Они склонны к осмотическому набуханию, пластичны, слабопроницаемы. Эти минералы имеют постоянный отрицательный заряд внутри структуры и способны изменять заряд на ребрах кристаллов. Отрицательный заряд поверхности обусловлен обширным изоморфным замещением катионов в решетке на катионы с более низким зарядом. Положительный заряд образуется на краевых дефектах из-за протонирования разорванных связей Al–OH. Однако не все глинистые минералы способны к обширному изоморфному замещению (минералы каолина), и краевые дефекты становятся наиболее важным источником положительного заряда. Таким образом,

глинистые минералы могут сорбировать как катионы, так и анионы. Наиболее важными для адсорбции металлов являются монтмориллонит и каолинит из-за их распространенности в геологической среде. Эти минералы были признаны основными накопителями многих загрязнителей в почвах, донных отложениях и горных породах и поэтому используются как природные барьеры для удерживания радионуклидов в местах захоронения радиоактивных отходов [31, 54, 65, 143, 174, 228, 233, 242]. Было показано [21], что наиболее эффективно адсорбция урана происходит на частицах, размер которых составляет 0,1–0,2 мкм.

На сорбционное поведение урана существенное влияние оказывает его концентрация. С помощью геохимической программы PHREEQC [238] было рассчитано, что положительный индекс насыщения для некоторых минералов урана достигается при концентрации $U > 100 \text{ мкг л}^{-1}$, особенно при $pH > 5$. На примере каолинита, обработанного раствором с высокой концентрацией урана, было показано очевидное осаждение минерала урана на поверхности глин. Авторы [47, 176] заключили, что при концентрации урана $> 100 \text{ мкг л}^{-1}$ осаждаются его аморфные фазы. В природе в почвах, горных породах, поверхностных и подземных водах содержание урана, как правило, составляет доли на миллион (единицы ppm).

2.1.2.1. Кинетика поглощения урана, pH-зависимость адсорбции и влияние ионной силы

В работе [32] была проведена серия экспериментов по сорбции урана некоторыми глинистыми минералами (каолиниты KGa-1b и KGa-2, референтные монтмориллониты SWy-2 и STx-1b и природный бентонит IBECO) в зависимости от pH в интервале значений от 4 до 9 и при концентрациях NaCl 0,001; 0,01 и 0,025 моль л^{-1} в равновесии с парциальным давлением CO_2 в атмосфере. Концентрации урана поддерживались ниже 100 мкг л^{-1} , чтобы избежать осаждения аморфных гидроксидов урана. Сорбция слабо окристаллизованным KGa-2 была выше, чем хорошо окристаллизованным KGa-1b. Сорбция урана STx-1b и IBECO демонстрировала параболическое поведение с максимумом сорбции около pH 6,5. Сорбция урана монтмориллонитами показала четкую зависимость от концентрации натрия, обусловленную эффективной конкуренцией между ионами уранила и натрия, тогда как для каолинита наблюдались менее значимые различия в сорбции. Каолинит имел наиболее высокую адсорбционную способность среди глинистых минералов благодаря большему количеству доступных алюмо- и силанольных групп. В экспериментах, описанных в работе [305], адсорбция урана каолинитом представляла собой двухстадийный процесс с первоначальной высокой скоростью поглощения, затем следовала медленная стадия (рис. 2.12). Более быстрая начальная сорбция обусловлена высоким содержанием железа, которое может взаимодействовать с ураном, формируя комплексы внутренней сферы. Вторая, более медленная стадия

сорбции определяется диффузией в поры между частицами и внутри частиц. Общая адсорбция урана каолинитом при концентрации $U(VI)$ 10^{-6} моль $л^{-1}$ в зависимости от pH показана на рис. 2.13. Адсорбция начинается при $pH > 4$, максимум адсорбции приходится на область значений pH от 6 до 8.

В работе [21] представлены подобные результаты для монтмориллонита. Продемонстрированы сильная pH-зависимость сорбции $U(VI)$ с максимальным адсорбированным количеством при околонейтральном значении pH (5,5–6,5) и резкое снижение адсорбции (в два раза) при более кислых ($pH < 5$) и более щелочных ($pH > 7,5$) условиях (рис. 2.14). При низких значениях pH устойчивой формой $U(VI)$ является UO_2^{2+} , и поскольку адсорбция проходит на положительно заряженных краевых участках, для этой формы урана она неблагоприятна. В щелочных условиях появляются хорошо растворимые карбонатные комплексы уранил-иона (см. табл. 1.3). Аналогичные результаты были получены для кварца и других силикатных минералов [21, 211, 235, 294, 328].

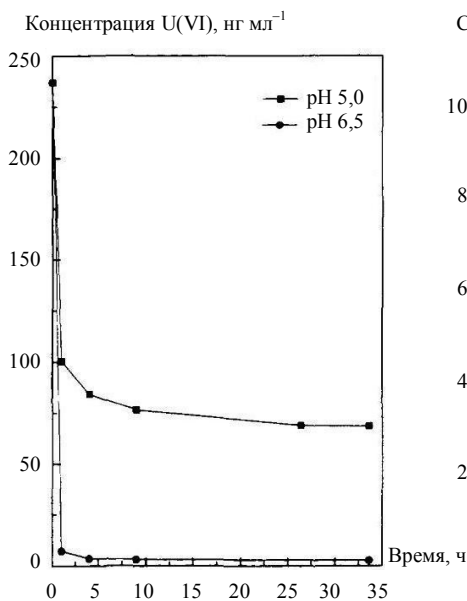


Рис. 2.12. Кинетика поглощения $U(VI)$ каолинитом Nichika при pH 5,0 и 6,5 [305]

Условия эксперимента: $U(VI)_{\text{общ}} - 10^{-6}$ моль $л^{-1}$; каолинит – 10^{-4} г $л^{-1}$; $NaNO_3 - 0,1$ моль $л^{-1}$ в равновесии с воздухом; $T = 25^\circ C$.

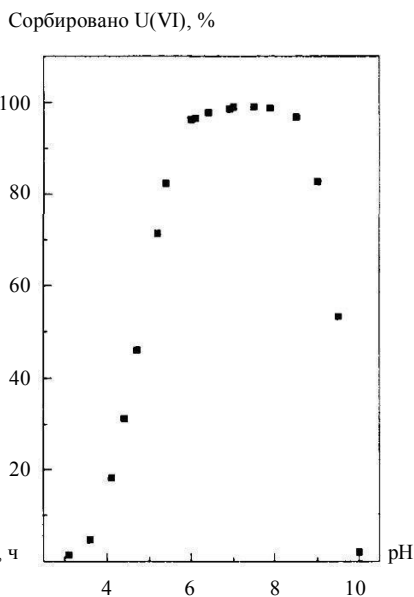


Рис. 2.13. pH-зависимость адсорбции $U(VI)$ на каолините Nichika [305]

Условия эксперимента – см. рис. 2.12; 1 сут приведения pH в равновесие.

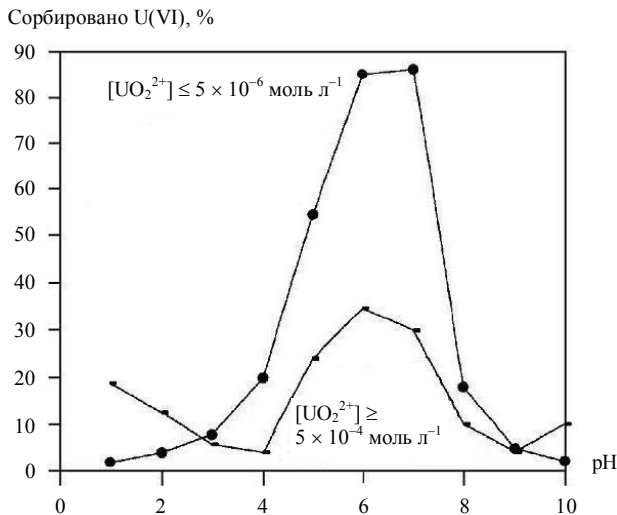


Рис. 2.14. Сорбция урана монтмориллонитом при различных концентрациях общего U^{6+} [21]

Авторы [32] продемонстрировали, что на сорбцию урана глинистыми минералами оказывает влияние ионная сила, и это заметно проявляется при низком значении pH (рис. 2.15). То же было показано в работе [168] для адсорбции урана смектитом в присутствии иона NO_3^- (рис. 2.16): в кислой области pH адсорбция снижалась с ростом ионной силы от 0,001 до 0,1 моль л⁻¹. Такое поведение соответствует механизму электростатического взаимодействия между глинами и ионами металлов, которое подавляется при добавлении электролита, например, $NaNO_3$.

В равновесии с атмосферным CO_2 pH-зависимое адсорбционное поведение урана определяется наличием гидролизированных и карбонатных комплексов в процессе перехода от UO_2^{2+} при низком pH (< 5) через UO_2OH^+ при промежуточном pH до $UO_2(CO_3)(OH)_3^{3-}$, $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ и $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ при высоких значениях pH (см. кривые на рис. 2.15). При pH 5–6 происходит депротонирование поверхностных групп глинистых минералов и оксидов, в результате чего увеличивается количество адсорбционных мест на поверхности. При pH > 8,5 формируются отрицательно заряженные и нейтральные гидроксидные формы, которые не адсорбируются на депротонированной поверхности [168], при этом адсорбция урана резко снижается или полностью подавляется [138].

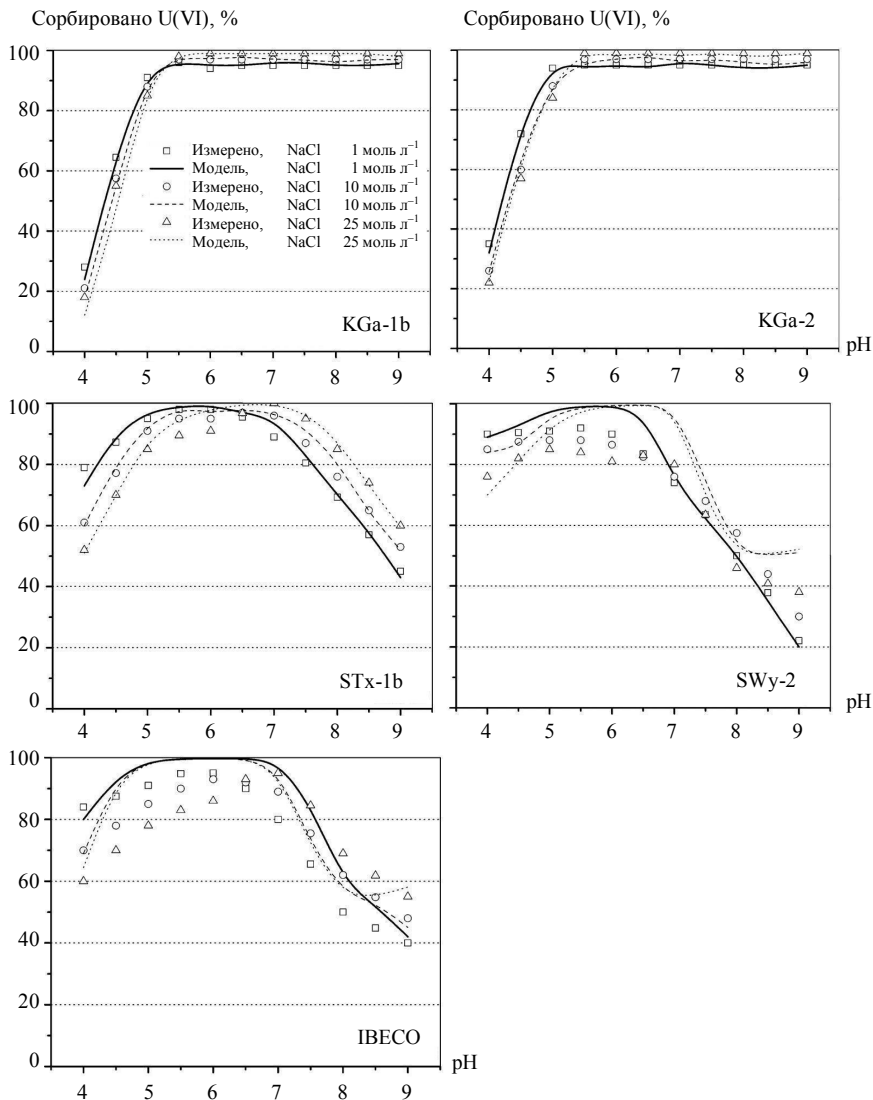


Рис. 2.15. Сравнение данных по сорбции урана каолинитами (KGa-1b и KGa-2), монтмориллонитами (STx-1b и SWy-2) и природным бентонитом (IBECO) при различной ионной силе (NaCl) и модельных расчетов поверхностного комплексообразования (SCM) [32]

Условия эксперимента: $\Sigma U = 100$ мкг л⁻¹, плотность суспензии – 1,66 г л⁻¹; $P_{CO_2} = 10^{-3.5}$ атм; $T = 25^\circ\text{C}$; время реакции – 24 ч.

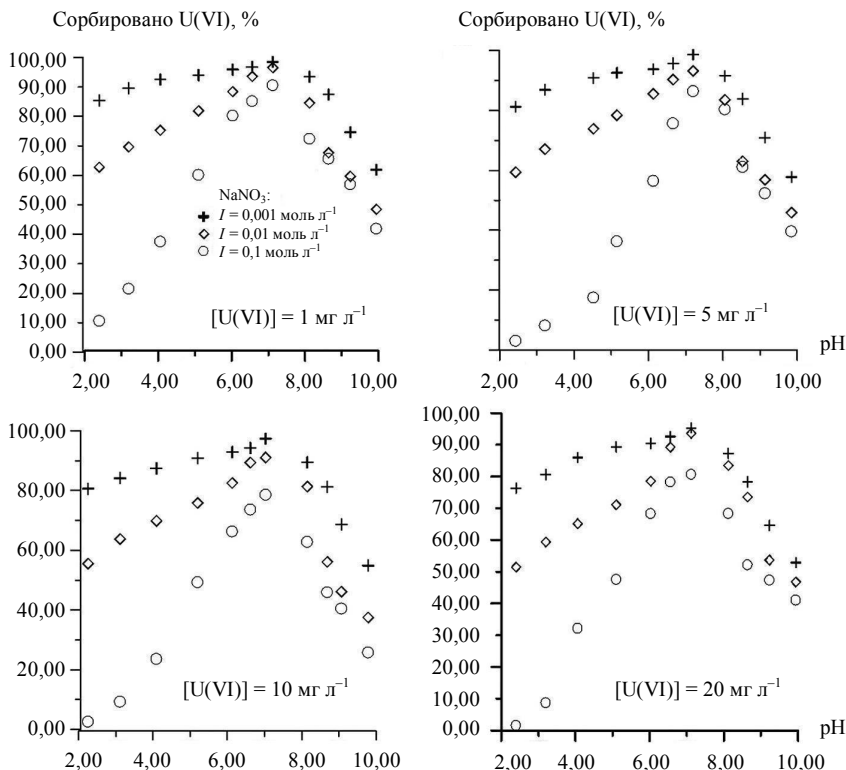


Рис. 2.16. Влияние ионной силы (NaNO_3) на сорбцию U(VI) очищенным Na-сметкитом при различных концентрациях U(VI) [168]

2.1.2.2. Изотермы

С увеличением концентрации урана ребро адсорбции на глинах сдвигается в область более высоких значений (рис. 2.17), что наблюдалось и для ферригидрита. Это указывает на непропорциональность между сорбционной плотностью и концентрацией сорбата и может быть вызвано либо многообразием типов участков поглотителя, либо насыщением доступных мест. Изотерма адсорбции при pH 6,5 показана на рис. 2.18, где заметна линейность с наклоном < 1 . Это характерно для поверхностных процессов с множеством участков адсорбции с различным сродством и соответствует изотерме Фрейндлиха (уравнение 2.2). Адсорбция урана глинистыми минералами (иллит, монтмориллонит, нонтронит, глауконит, опал, аморфный кремний, тонкозернистый биотит, мусковит, флогопит) также лучше всего описывается изотермой Фрейндлиха [24, 25].

Сорбировано U(VI), %

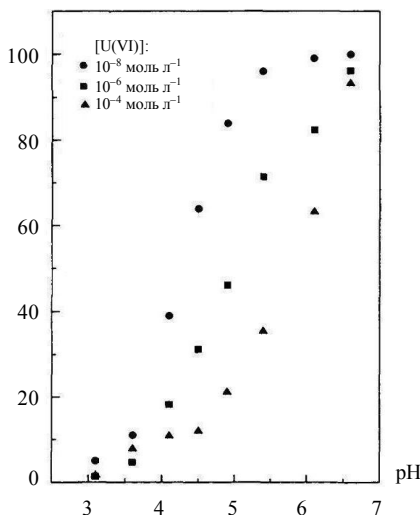


Рис. 2.17. Адсорбция U(VI) каолинитом Nichika при различных концентрациях общего урана [305]

Условия эксперимента: каолинит – 4 г л⁻¹; NaNO₃ – 0,1 моль л⁻¹.

$-\log U(VI)_{\text{адс}}$

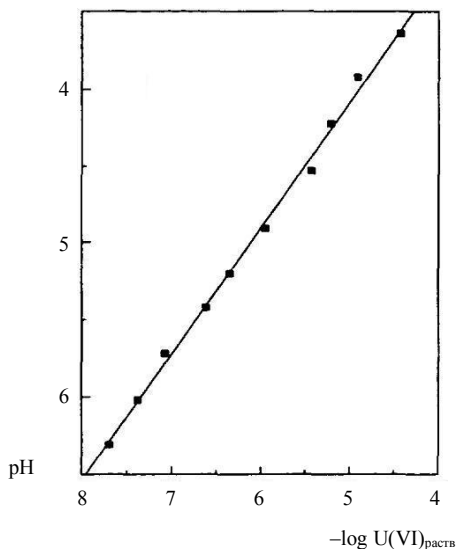


Рис. 2.18. Влияние общей концентрации урана (VI) на количество U(VI), адсорбированного каолинитом Nichika [305]

Условия эксперимента – см. рис. 2.17, $T = 25^\circ\text{C}$, pH 6,5.

В работе [54] было предпринято сравнительное исследование поглощения урана тонкозернистыми образцами каолинита, иллита и монтмориллонита. Эксперименты проводились при pH 6, общая концентрация урана изменялась от 10^{-5} до 10^{-2} моль л⁻¹. Поглощение урана из раствора при концентрации выше 10^{-4} моль л⁻¹ соответствовало изотерме Ленгмюра (рис. 2.19).

$$q = \frac{Q_{\max} K_L c}{1 + K_L c} = Q_{\max} \left(1 - \frac{1}{1 + K_L c} \right).$$

Значения параметров уравнения Ленгмюра представлены в табл. 2.2. Величина K_L характеризует относительную адсорбционную способность, и чем больше эта величина, тем круче изотерма. При более **низких исходных концентрациях урана** ($< 10^{-4}$ моль л⁻¹) адсорбция подчинялась уравнению Фрейндлиха, и в пределах его применимости величина K_d для отдельных минералов оставалась почти постоянной. Для глинистых минералов

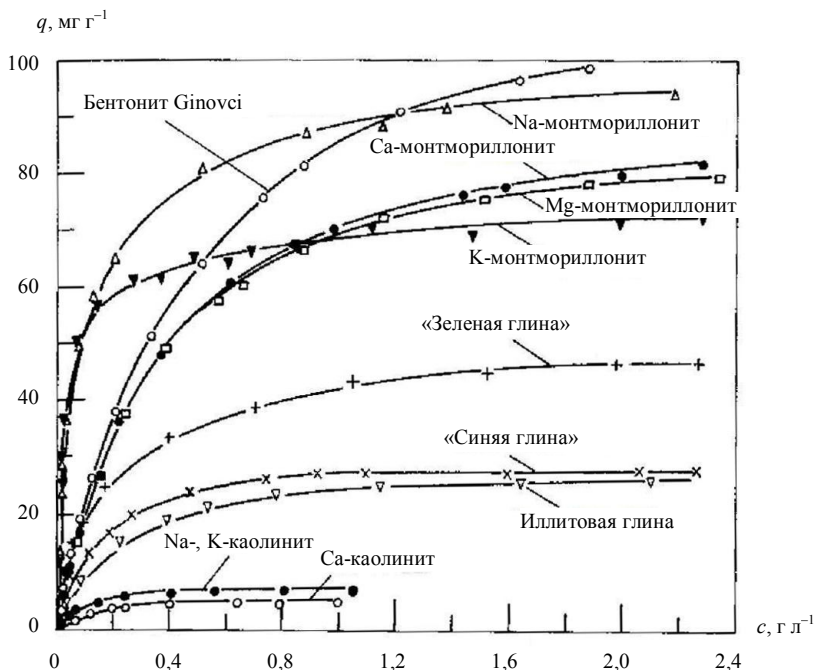


Рис. 2.19. Изотермы адсорбции форм UO_2^{2+} тонкими фракциями глин [54]

Условия эксперимента: $T = 20^\circ\text{C}$; pH 6,0.

диапазон значений K_d составлял от 50 до 1000 и последовательность адсорбционной способности возрастала в порядке каолинит < иллит < монтмориллонит. В целом каолинит проявляет более сильную адсорбционную способность по сравнению с другими глинистыми минералами благодаря большому количеству доступных алюмонольных и силанонольных мест [32].

В табл. 2.3 приведены параметры уравнения Фрейндлиха для сорбции UO_2^{2+} бентонитом в присутствии конкурирующих ионов.

Авторами [54] была изучена взаимосвязь адсорбционной способности ($Q_{\max}$, мг-экв $(100 \text{ г})^{-1}$) глинистых минералов для урана и их катионообменной способности (ЕКО, мг-экв $(100 \text{ г})^{-1}$). Эта взаимосвязь была представлена в виде уравнения регрессии: $Q_{\max} = 0,90 \text{ ЕКО} + 1,56$. Для адсорбционной способности ($Q_{\max}$) и удельной площади поверхности (УПП, $\text{м}^2 \text{ г}^{-1}$) было получено соотношение: $Q_{\max} = 0,11 \text{ УПП} + 2,05$. Показано, что когда заняты все адсорбционные участки, на один ион UO_2^{2+} приходится средняя площадь $2,73 \pm 0,24 \text{ нм}^2$ [54].

Т а б л и ц а 2.2

Параметры уравнений адсорбции форм UO_2^{2+} тонкими фракциями глин [54]

Материал	$Q_{\text{max}}, 10^{-5} \text{ моль г}^{-1}$	$K_L, 10^3 \text{ л моль}^{-1}$	$1/n$	K_F
Na-каолинит	2,33	6,6513	0,7997	14,73
K-каолинит	2,78	1,7433	0,7161	16,49
Ca-каолинит	1,81	3,1783	0,8494	10,33
Na-монтмориллонит	38,27	2,2355	0,9683	535,55
K-монтмориллонит	30,71	2,4606	0,8803	463,65
Mg-монтмориллонит	32,39	1,3581	0,9765	267,07
Ca-монтмориллонит	35,30	0,7314	0,9864	216,66
«Синяя глина»	9,55	2,0465	0,9856	195,25
Бентонит Gіnovсі	43,06	0,6275	0,9908	250,71
Иллитовая глина	9,27	0,8951	0,9861	91,98
«Зеленая глина»	17,81	2,8200	0,9587	279,77

Т а б л и ц а 2.3

Сорбционная способность и константы уравнения Фрейндлиха для сорбции ионов UO_2^{2+} тонкой фракцией бентонита Gіnovсі в присутствии конкурирующего иона металла [54]

Конкурирующий ион	Сорбционная способность, мг г^{-1} глины	Доля общей сорбционной способности, %	$1/n$	K_F
Ca^{2+}	27,63	25,1	0,8826	200,63
Mg^{2+}	28,25	25,7	0,8900	196,40
Mn^{2+}	26,94	24,5	0,9124	238,27
Zn^{2+}	17,78	16,2	0,8010	98,68
Ni^{2+}	43,64	39,7	0,9786	179,63
Co^{2+}	36,97	33,6	0,9671	323,67
Cd^{2+}	39,82	36,2	0,9193	217,53

2.1.3. Кварц

Адсорбция урана на кварце происходит только за счет силанольных групп. Но, как было показано в [54], уран имеет очень слабое сродство к Si-оксидным поверхностям, поэтому его адсорбция на кремнии намного слабее, чем, например, на каолините.

При поглощении урана кварцем наблюдался резкий рост адсорбции в области pH 4–5 [305]. Изменение ионной силы не повлияло на общий процесс (рис. 2.20), однако добавление фторид-иона, сильного несорбирующегося комплексообразователя, значительно снижало адсорбцию урана: с ростом концентрации фторид-иона ребро адсорбции сдвигалось в область высоких значений pH (рис. 2.21, [137]). Фосфат-ион не оказывал существенного влияния на поведение урана, и, вероятно, образование тройного поверхностного комплекса на кварце не происходило. В этом было существенное отличие от поведения урана на ферригидрите в присутствии фосфат-иона [305].

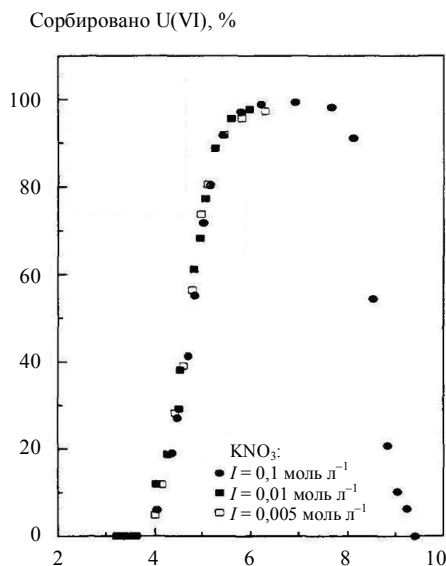


Рис. 2.20. Влияние ионной силы на адсорбцию U(VI) кварцем [305]

Условия эксперимента: $\text{U(VI)}_{\text{общ}} - 10^{-6} \text{ моль л}^{-1}$, кварц – 100 г л^{-1} , $T = 25^\circ\text{C}$

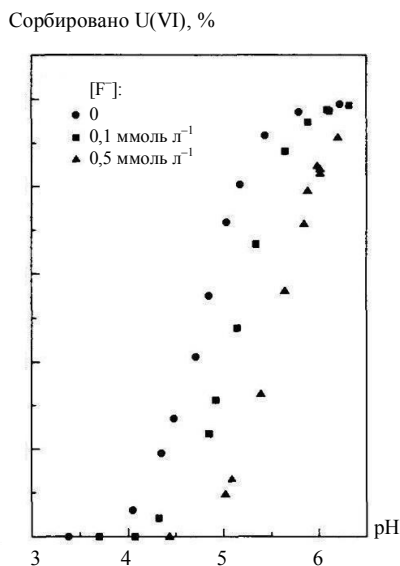


Рис. 2.21. Влияние различных концентраций фторид-иона на поглощение урана (VI) кварцем [305]

Условия эксперимента – см. рис. 2.20, $\text{KNO}_3 - 0,1 \text{ моль л}^{-1}$

2.1.4. Цеолиты

В области охраны окружающей среды широко применяют природные цеолиты, которые характеризуются термической, химической, радиационной устойчивостью, механической прочностью и необратимостью сорбции. Указанные физико-химические свойства во многом зависят от вида цеолита

и, соответственно, особенностей его структуры: размера входных окон каркаса, объема полостей, отношения Si/Al, состава и положения катионов. При необходимости очистки больших объемов радиоактивно загрязненных вод преимуществами природных цеолитов перед синтетическими сорбентами являются их дешевизна в сочетании с достаточно высокими сорбционными характеристиками, а также широкая распространенность [10].

В отношении урана высокие сорбционные свойства проявляют анальцимсодержащие породы: они сорбируют от 98,5 до 99,7% радионуклида из раствора, в то время как клиноптилолитсодержащие – от 71,3 до 80,8%, анальцимом из раствора извлекается немногим более 50% урана (рис. 2.22) [14]. При десорбции наиболее прочно удерживает уран анальцим, наименее прочно – клиноптилолитсодержащие породы.

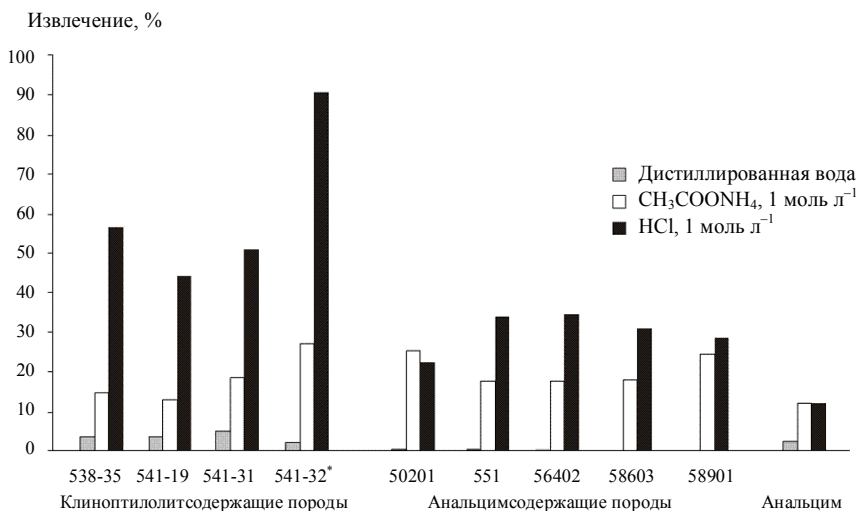


Рис. 2.22. Прочность поглощения урана цеолитсодержащими породами и анальцимом [14]

* В образце 541-32 сумма подвижных форм больше 100% за счет высокого содержания урана в самой породе и его извлечения соляной кислотой.

2.2. Взаимодействие урана с органическим веществом

Природное органическое вещество (ОВ) – другой возможный накопитель U(VI) в почвах и горных породах. Гумусовое вещество играет значительную роль в удерживании тяжелых металлов и формировании как растворимых, так и слаборастворимых комплексов с ОВ [124, 125, 293, 324].

Присутствие гидроксильных групп, плотность карбоксиллов и линейная молекулярная структура гумусового вещества обуславливают его способность к поверхностному комплексообразованию с оксидами железа [124, 125]. Гумусовое вещество может формировать комплексы внутренней сферы с металлами [323], а полиэлектролиты способны также к электростатическим взаимодействиям [76]. Подвижность комплексов металла с гумусовыми коллоидами снижается в результате поглощения гумуса почвой [30].

Хорошо известно, что уран и другие металлы адсорбируются на твердом ОВ, например на гуминовых и фульвокислотах, образовавшихся в результате распада отмирающих частей растений [177, 306]. Содержание ОВ вблизи поверхности почвы составляет от менее 1% в аридных районах до более 30% в глинистых почвах лиственных лесов. Реакции сорбции урана органическими соединениями почв могут замедлять его миграцию, часто на несколько порядков, так что уран становится неподвижным [71]. Возможный процесс поглощения включает адсорбцию урана гумусовым веществом посредством как быстрого ионного обмена, так и комплексообразования с карбоксильными и другими кислотными функциональными группами [50, 53, 145, 273]. Эти группы могут координироваться с ионом уранила, замещать гидратную воду на поверхности твердой фазы и формировать устойчивые поверхностные комплексы. Подобный процесс вероятно объясняет значительную долю органически связанного урана в поверхностных и подповерхностных слоях почв.

Природное ОВ, формируя двойные поверхностные комплексы, может участвовать и в тройном поверхностном комплексообразовании. Так, в экспериментах по адсорбции и миграции урана на поверхности кварца в присутствии фосфата или фульвокислоты (ФК) сорбция U(VI) увеличивалась и миграция снижалась по сравнению с тем, что наблюдалось в отсутствие того или иного комплексанта [137]. Кроме того, при одновременном присутствии фосфата и ФК, сорбированных предварительно на кварце, сорбция урана значительно возрастала по сравнению с индивидуальным действием этих комплексантов. Авторы [137] указали на синергетическое влияние фосфата и ФК на сорбцию U(VI) на кварце.

Комплексующая функция растворенного гумусового вещества играет противоположную роль относительно поверхностного сорбирования урана. Так, проводились исследования сорбции U(VI) на глинистых минералах в присутствии растворенных гуминовых кислот (ГК) при изменении концентраций урана и ГК в зависимости от pH и P_{CO_2} [40, 168, 264]. Адсорбция урана (VI) значительно снижалась в присутствии гуминовых кислот при $5 < pH < 8$ и ее ингибирование усиливалось с ростом концентрации ГК (рис. 2.23 [168]). Авторы [168, 264] предположили, что при $pH > 6$ происходило выделение ГК из поверхностного ассоциата и образование растворимых уранил-гуминовых комплексов. Также возможна конкуренция между карбонатными и гуминовыми комплексами урана. Константы устойчивости комплексов уранил-карбонат (UO_2CO_3 или $UO_2(CO_3)_2^{2-}$) $\log K_{1:1}$

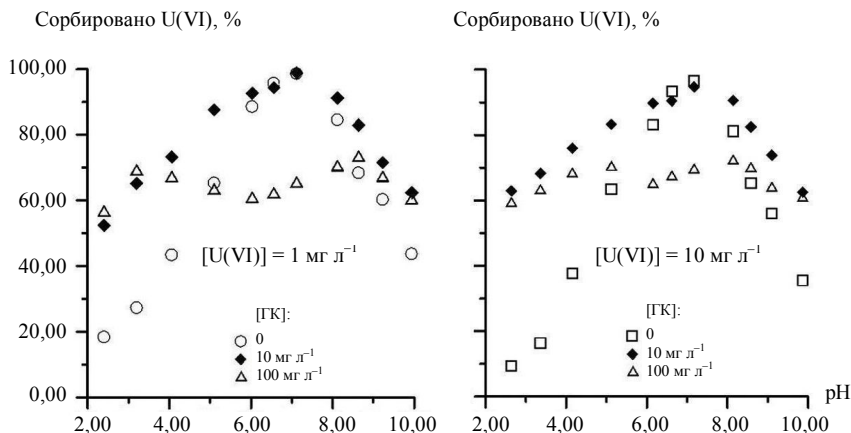


Рис. 2.23. Влияние концентрации гуминовой кислоты (ГК) на сорбцию U(VI) [168]

Условия эксперимента: ионная сила – 0,1 моль л⁻¹.

и $\log K_{1,2}$ равны 9,9 и 16,6, соответственно, и больше, чем для уранил-гуминовых комплексов, у которых $\log K$ порядка 6–7 [201]. Авторы [237] определяли условные константы устойчивости ($\log \beta$) комплексов UO_2^{2+} -ГК в составе 1 : 1 и 1 : 2 при концентрации ГК < 3 ммоль л^{-1} и pH 3,3 и 4,0. Были использованы образцы гуминовых кислот, выделенных из различных природных объектов: почвы, торфа, угля, – а также образец стандартной ГК торфа. Значение $\log \beta_{1,1}$ изменялось от 3,5 до 7,7; $\log \beta_{1,2}$ – от 7,2 до 8,9 [237]. При концентрации ГК > 3 ммоль л^{-1} формировались отрицательно заряженные разновидности комплексных соединений, а при более высоком отношении ГК : UO_2^{2+} и концентрации урана выше 1 ммоль л^{-1} наблюдалось осаждение из раствора нейтральных комплексов.

Помимо комплексообразующей функции гумусовое вещество (ГВ) играет важную роль в восстановительных процессах, а также стимулирует рост бактерий, которые могут вызывать окислительно-восстановительные реакции [71]. Известно, что ГВ состоит из разнообразных смешанных органических соединений типа полиароматических соединений, углеводов, органических кислот, аминокислот и пептидов с различными функциональными группами [201]. Компоненты ГВ фульвокислоты растворимы и в кислотах, и в щелочах, содержат более низкомолекулярные органические соединения, чем гуминовые кислоты, и могут таким образом служить донорами электронов для микробного восстановления $U(VI)$ до $U(IV)$.

Относительно немного исследований было посвящено влиянию комплексобразования на устойчивость и подвижность восстановленных форм $U(IV)$ в природной среде. Используя в экспериментах методы диализа

и ультрафильтрации, авторы [181] наблюдали комплексообразование между U(IV) и гумусовым веществом. Устойчивость комплексов соответствовала ряду: ГК > дубильная кислота > ФК. Константы устойчивости ГК с U(IV) были на порядок выше, чем с окисленной формой U(VI) [313]. Аналогично по результатам исследования влияния гумусового вещества на биологическое восстановление урана [126] был сделан вывод, что восстановленный U(IV) формировал растворимые комплексы с ГК и таким образом оставался в фазе раствора. Изучение механизма комплексообразования между U(IV) и синтетическими лигандами, например цитрат-ионом, показало, что U(IV) формировал билигандный одноядерный комплекс U(IV)–цитрат [109, 111]. Таким образом, восстановленный U(IV) даже при строго анаэробных условиях может участвовать в процессе комплексообразования и переходить в раствор в присутствии органических лигандов. Было изучено влияние ГК на сорбцию U(IV) каолином в диапазоне pH 4–8 с концентрациями ГК 15–200 ppm [101]. В отсутствие ГК 20–40% U(IV) находилось в растворе, и при более высоком pH происходила большая сорбция. Присутствие ГК делало растворимыми до 90% урана с большей растворимостью при более высоких концентрациях ГК и более высоких значениях pH. Можно предположить, что природное гумусовое вещество способно влиять на продолжительную устойчивость восстановленного U(IV).

Эффективность хелатирующего агента в процессе комплексообразования металла базируется на числе доступных мест для фиксации металла в молекуле; прочности комплекса, выраженной термодинамической константой устойчивости ($\log K$); концентрации конкурирующих катионов в почвенном растворе (макрокатионы, другие металлы). Обычно намного более устойчивы комплексы с полидентатными лигандами, чем с монодентатными. В матрице почвы селективное комплексообразование одного металла в присутствии другого зависит от разности между термодинамическими константами устойчивости для этих двух металлов. В работе [91] было изучено влияние пяти хелатирующих агентов на поведение урана в почвенной среде. Лимонная кислота, смесь лимонной кислоты и иона аммония, щавелевая кислота, S,S-этилендиаминдиптарная кислота (EDDS), нитрилотриуксусная кислота (NTA) увеличивали растворимость урана в почвах и повышали его содержание в почвенном растворе. Термодинамические константы устойчивости комплексов U ($\log K$) следуют в порядке EDDS (10,7) > NTA (9,50) > лимонная кислота (8,96) > щавелевая кислота (6,36) [151, 206, 231].

2.3. Сорбция урана на природных материалах

2.3.1. Бактериогенные оксиды железа

В природных водах подвижность урана в основном контролируется его взаимодействием с твердыми поверхностями, особенно оксидов железа. В отличие от синтетических, природные оксиды железа обычно слабо окристаллизованы, содержат некоторое количество силиката и органического вещества, а также частично деградировавшие бактериальные клетки. Такие материалы, названные бактериогенными оксидами железа (BIOS – Bacteriogenic Iron OxideS), формируются в геологической среде в процессе анаэробного биологического окисления железа (II) и являются эффективной сорбирующей фазой для растворенных металлов.

В работе I. A. Katsoyiannis с соавт. [154] было изучено влияние pH и карбонат-иона на сорбцию U(VI) бактериогенным оксидом железа для определения условий, при которых происходит максимальная адсорбция U(VI) из растворов подземных вод при концентрации U(VI) $2,1 \times 10^{-7}$ моль л⁻¹. В диапазоне первоначальной концентрации урана 30–5000 мкг л⁻¹ равновесие достигалось за 24 часа. Кинетика сорбционного равновесия для различных соотношений подземных вод и дистиллированной воды представлена на рис. 2.24. Сорбция урана снижается по мере увеличения доли подземных вод, что можно объяснить высоким содержанием анионов карбоната сульфата и хлорида. В неразбавленных подземных водах при pH 7 резко меняется состав водных форм урана (VI) (рис. 2.25). При нейтральных значениях pH преобладают карбонатные формы урана $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ и $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$. При низких значениях pH появляются сульфатные комплексы $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2$. Следовательно, в области pH 6–8, характерной для большинства нейтральных вод, уран-гидроксидные комплексы полностью смешаны с преобладающими карбонатными комплексами и, очевидно, уже не могут эффективно адсорбироваться на поверхности BIOS. В отсутствии карбонатов в системе при pH 6–8 преобладают положительно заряженные гидратные комплексы уранил-иона $\text{UO}_2(\text{OH})^+$, $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, эффективно адсорбируемые BIOS, дзета-потенциал которых отрицателен в области pH 3–9.

При низкой концентрации карбонат-иона (менее 1 ммоль л⁻¹) уран сорбировался на BIOS примерно на 9%. С ростом концентрации карбоната (выше 1 ммоль л⁻¹) адсорбция урана значительно снижалась и при концентрации 2 ммоль л⁻¹ практически подавлялась. На рис. 2.26 представлена кинетика сорбции урана при различных концентрациях карбоната в дистиллированной воде. Влияние карбоната объясняется различными факторами. В кислых условиях уран присутствует в форме положительно заряженного уранил-иона UO_2^{2+} , однако при pH > 5 формируются уранил-карбонатные комплексы, которые при высоком pH становятся отрицательно заряженными и не могут адсорбироваться на BIOS [154]. На рис. 2.27 и 2.28

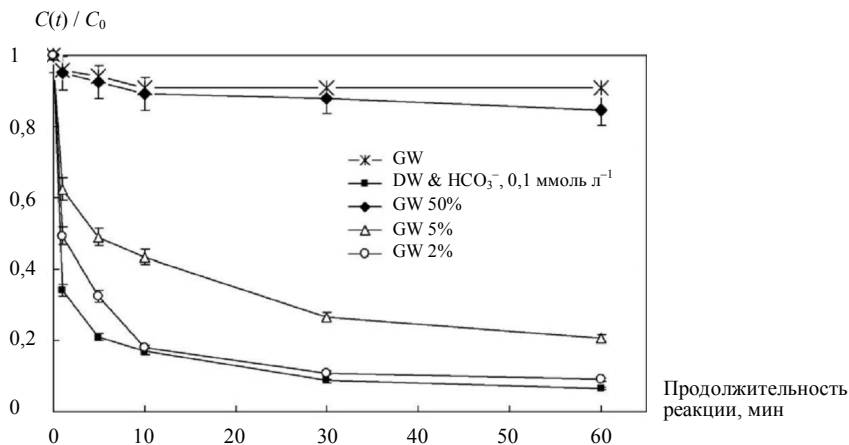


Рис. 2.24. Кинетика сорбции U(VI) на BIOS при различных соотношениях подземных вод (GW) и дистиллированной воды (DW) [154]

$C(t)/C_0$ – отношение концентрации U(VI) в растворе в момент времени t к исходной концентрации (при $t = 0$). Условия эксперимента: исходная концентрация U(VI) – $2,1 \times 10^{-7}$ моль л^{-1} , pH 7,0; нагрузка адсорбента 1 г л^{-1} .

Распределение U(VI), %

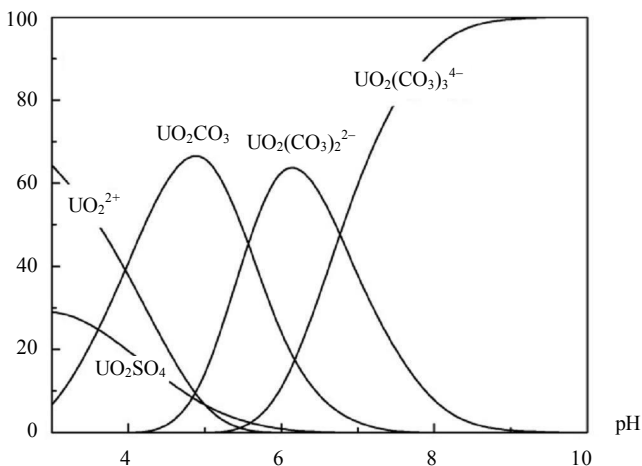


Рис. 2.25. Распределение U(VI) по формам в подземных водах Marienfelde (рассчитано PHREEQC с использованием базы данных WATEQ4F) [154]

Условия эксперимента: $[U(VI)] = 2,1 \times 10^{-7}$ моль л^{-1} , $I = 1,9 \times 10^{-2}$ моль л^{-1} .

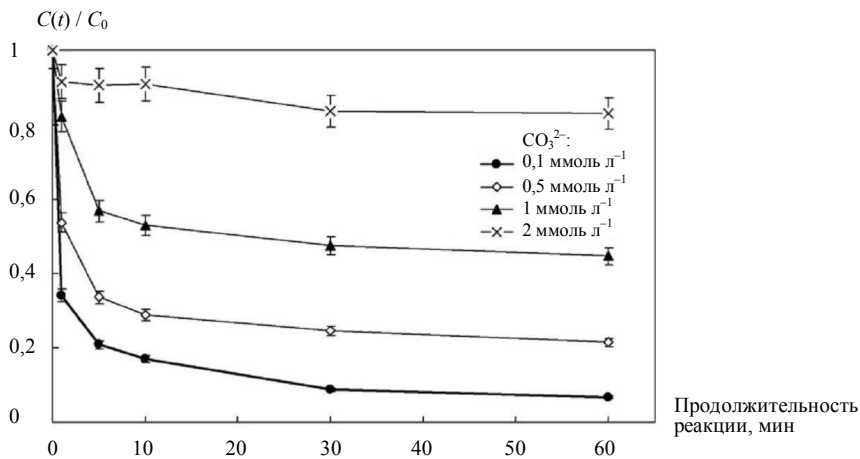


Рис. 2.26. Кинетика сорбции U(VI) на BIOS при различных концентрациях карбоната в дистиллированной воде [154]

Условия эксперимента – см. рис. 2.24.

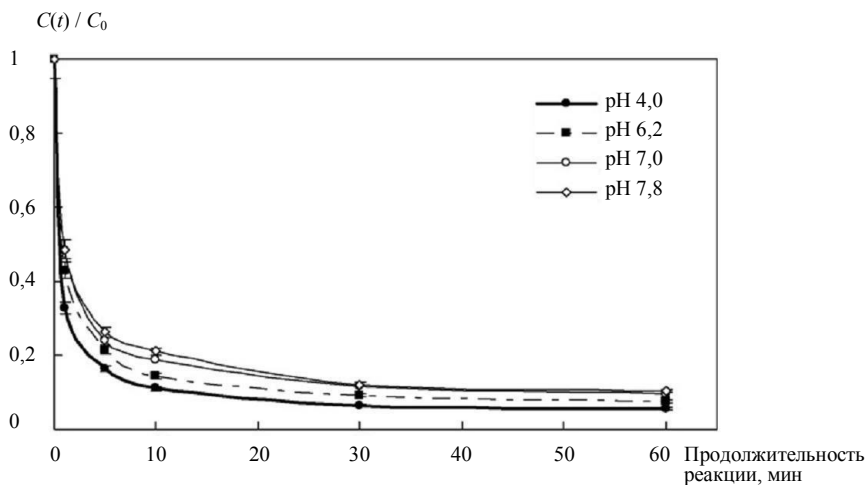


Рис. 2.27. Кинетика сорбции U(VI) на BIOS из дистиллированной воды с добавлением NaCl 0,1 моль л^{-1} при различных значениях pH [154]

Условия эксперимента: исходная концентрация U(VI) – $2,1 \times 10^{-7}$ моль л^{-1} ; нагрузка адсорбента – 1 г л^{-1} .

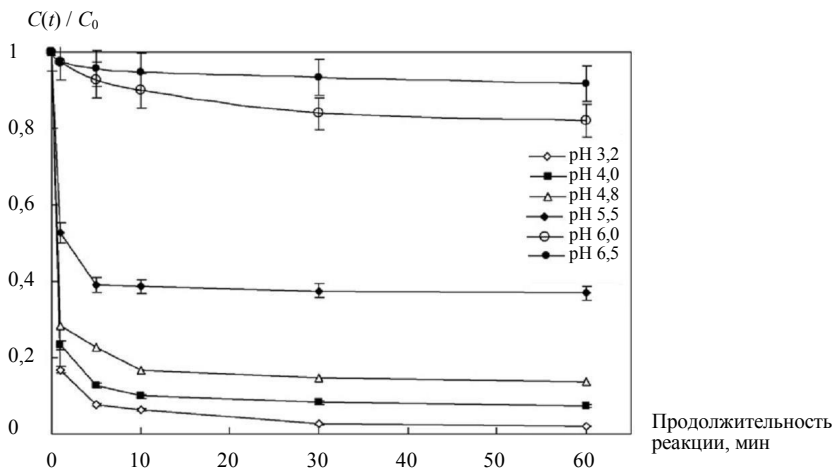


Рис. 2.28. Кинетика сорбции U(VI) на BIOS из подземных вод Marienfelde при различных значениях pH [154]

Условия эксперимента – см. рис. 2.27.

приведены результаты по кинетике сорбции урана на BIOS из дистиллированной воды и подземных вод в зависимости от pH. В табл. 2.4 приведены значения константы скорости и максимальной адсорбции урана на BIOS из подземных вод в зависимости от pH. Скорость адсорбции и максимальная адсорбционная способность возрастали при снижении концентрации карбонат-иона или значения pH.

Т а б л и ц а 2.4

Константы скорости реакции второго порядка для сорбции U(VI) на BIOS из подземных вод при различных значениях pH [154]⁽¹⁾

pH	q_e , мг г ⁻¹	k_{ads} , г мг ⁻¹ мин ⁻¹	h , мг г ⁻¹ мин ⁻¹	r^2
3,2	0,027	178,6	0,131	0,99
4,0	0,027	171,8	0,125	0,99
4,8	0,019	168,1	0,061	0,99
5,5	0,012	388,7	0,056	0,99
6,0	0,0044	39,83	0,00077	0,98
6,5	0,002	143,1	0,00057	0,98

⁽¹⁾ В таблице приведены параметры уравнения $dq/dt = k_{ads} (q_e - q)^2$, где q – адсорбированное количество в момент времени t , q_e – адсорбированное количество при равновесии, k_{ads} – константа скорости, $h = k_{ads} q_e^2$ – начальная скорость сорбции.

Авторы [154] построили изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха для адсорбции урана (VI) на BIOS при различных концентрациях карбонат-иона. Параметры адсорбции для каждой изотермы даны в табл. 2.5. В обоих случаях наблюдается снижение адсорбции урана на BIOS с ростом концентрации карбонат-иона. Относительно высокое значение K_L предполагает прочную связь с BIOS. Максимальная адсорбционная способность по изотерме Ленгмюра составляла $9,25 \text{ мг г}^{-1}$ в среде карбоната ($0,1 \text{ моль л}^{-1}$) и снижалась до $6,93 \text{ мг г}^{-1}$, когда концентрация карбоната увеличивалась до $0,5 \text{ ммоль л}^{-1}$. Подобное снижение наблюдалось и по параметрам Фрейндлиха.

Поскольку в реальных подземных водах обязательно присутствуют карбонаты, в области pH 3,2–4,0 достигалась высокая адсорбция урана на BIOS, но с ростом pH сорбция снижалась [154].

Т а б л и ц а 2.5

Константы Фрейндлиха и Ленгмюра, связанные с изотермами адсорбции U(VI) на BIOS при различных концентрациях карбоната [154]

Концентрация карбоната, ммоль л ⁻¹	Константы Фрейндлиха			Константы Ленгмюра		
	K_F	n	r^2	$Q_{\max}, \text{ мг г}^{-1}$	$K_L, \text{ л мг}^{-1}$	r^2
0,1	14,8	1,14	0,99	9,25	3,01	0,99
0,25	11,4	1,15	0,99	8,54	2,56	0,99
0,5	6,4	1,2	0,99	6,93	1,98	0,98

2.3.2. Горные породы

В работе [23] изучалась адсорбция урана в системе «базальт – искусственные подземные воды», включающей связанные с базальтами вторичные минералы. Адсорбция базальтами была незначительной, тогда как вторичные минералы (в основном, смектиты и оксиды железа) проявляли высокую адсорбционную способность. При рассмотрении нескольких изотерм адсорбции наиболее подходящей оказалась изотерма Дубинина-Радускевича (см. уравнение 2.3), основанная на теории полимолекулярной адсорбции. В этом случае адсорбция обусловлена только физическими силами, которые действуют на расстоянии, большем размера молекулы адсорбата, и образуют непрерывное силовое поле вблизи поверхности адсорбента. Поверхность адсорбента однородна, т. е. на ней нет активных центров (в отличие от теории Ленгмюра) [7]. В экспериментах [23] после удаления оксидов железа величина коэффициента распределения снижалась на порядок и сорбция урана соответствовала изотерме Фрейндлиха. Во многом сходные выводы о применении изотермы Дубинина-Радускевича для описания сорбции цинка и свинца почвами были сделаны в работе [5].

Изучение сорбции урана на 13 песчаных и 6 глинистых породах (Германия) показало, что количество адсорбированного урана сильно варьировало и величина K_d изменялась в пределах от 0,5 до 5000 мл г⁻¹ [312].

Результаты лабораторных исследований распределения урана между искусственными подземными водами и горными породами из зон выветривания в окрестностях урановых месторождений Koongarra и Ranger (Северная Австралия) были представлены в [89]. Образец из Koongarra – сильно выветренные сланцы, содержавшие 31% кварца; доминирующий глинистый минерал – каолинит со значительным количеством гетита и гематита. Удельная площадь поверхности (УПП) – 29 м² г⁻¹, общее содержание урана – 320 мкг г⁻¹. Образец пород Ranger содержал 10% кварца, а также смектит и каолинит как основные глинистые минералы; в небольших количествах присутствовали слюда, анатаз, гетит и гематит. УПП – 142 м² г⁻¹, содержание урана – 83 мкг г⁻¹. Высокая УПП этих образцов была обусловлена смектитами. Результаты адсорбционных экспериментов показаны на рис. 2.29 [305] и качественно подобны результатам, полученным другими исследователями для геологических субстратов, где сорбция сильно зависела от pH. Максимум адсорбции для обоих образцов был в диапазоне pH от 7 до 8. Результаты соответствовали изотерме Дубинина-Радushкевича с квази-гауссовым распределением сорбционных центров. Такое распределение соответствует присутствию относительно высокого числа адсорбционных мест с низкой сорбционной способностью и небольшого числа мест с высокой сорбционной способностью.

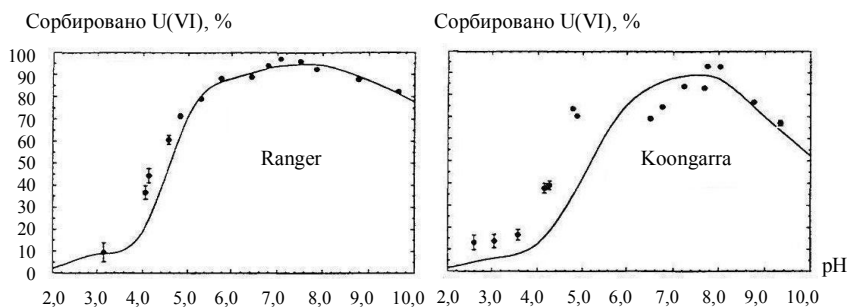


Рис. 2.29. Влияние pH на адсорбцию урана образцами Ranger и Koongarra [305]

2.3.3. Исследования на территории Хенфордского комплекса

В Хенфордском комплексе в южно-центральной части шт. Вашингтон с 1943 по 1989 г. нарабатывался плутоний для военной программы USDOE. В результате накапливались большие объемы радиоактивных отходов. Наиболее концентрированные и радиоактивные отходы направлялись на

хранение в 177 подземных резервуаров, из которых со временем происходили утечки. Вытекшие резервуарные отходы контактировали с породами зоны аэрации в течение многих десятилетий и подверглись значительным геохимическим и радиологическим преобразованиям. С 1998 г. Хенфордский комплекс активно изучался: было охарактеризовано подземное распределение загрязнителей в пределах наибольших утечек резервуарных отходов и соответствующие шлейфы загрязнителей в зоне аэрации. В исследовании J. M. Zachara с соавт. [329] объединены результаты полевых работ и лабораторных экспериментов, направленных на идентификацию первичных геохимических процессов в зоне аэрации, воздействовавших на вытекшие резервуарные отходы, в целях управления химической эволюцией и подвижностью определенных загрязнителей в геологической среде.

В Хенфордском комплексе от 30,5 до 122 м неконсолидированных пород плейстоценового и плиоценового возраста перекрывают миоценовые толеитовые базальтовые породы (базальтовая группа р. Колумбия) (рис. 2.30). Геологическая характеристика формаций представлена в табл. 2.6.

Минералогический состав песка и гравия формаций Hanford и Ringold подобен из-за общего геологического происхождения. Более 50% фрагментов базальтовых пород обычно составляет обломочный материал размера гравия от округло-угловатых до округленных форм. Фации песка обычно содержат около 50% лититовых фрагментов базальтов и 50% фрагментов гранита, тогда как в иле типично преобладают кварц, различные полевые шпаты и слюды (биотит и мусковит). Глинистая фракция заметно согласуется с различными образцами зоны аэрации. В этой фракции доминируют: набухающие филлосиликаты (смектит); хлорит, содержащий закисное железо (клинохлор); слюды (и биотит, и мусковит); а также минералы серпентиновой группы (антигорит и лизардит).

Т а б л и ц а 2.6

Геологическая характеристика формаций Hanford, Cold Creek и Ringold в Хенфордском комплексе [329]

Формация	Возраст	Характеристика
Hanford	Плейстоцен	Катастрофическая, пойменные отложения ранжируются от валунного гравия до песка, илистого песка и ила. Сортированность увеличивается с тонкостью структуры
Cold Creek	Плиоцен	Педогенно измененные речные, эоловые и / или коллювиальные отложения. Случайные педогенные калькреды
Ringold	Плиоцен	Речные / озерные отложения, включая полужатвердевшую глину, ил, песок от тонкого до грубого и переменного цементированные гранулы до обломочного гравия

Плейстоценовые породы зоны аэрации Хенфорда относительно невыветрелы из-за полупустынных условий, имеют грубую структуру и низкое объемное содержание влаги ($< 10\%$). Адсорбция урана в зоне аэрации Хенфорда показывает поведение, сопоставимое с наблюдаемым для адсорбции ферригидритом (рис. 2.31). При фиксированной концентрации $U(VI)$ и сорбента адсорбция $U(VI)$ увеличивалась с повышением pH в диапазоне 3,5–4,0 и уменьшалась при $pH > 7$. Однако реальные трудности количественного определения процессов адсорбции для $U(VI)$ в горных породах зоны аэрации Хенфорда были обусловлены диапазоном pH этих пород и относительно низким содержанием тех сорбентов, которые сильно адсорбируют $U(VI)$, а содержание ферригидрита, самого сильного и самого важного сорбента в почвах и выветрелых породах, было невелико (как правило, менее 25 мкмоль г^{-1}).

Природный pH пород зоны аэрации Хенфорда варьировал приблизительно от 7 до 8,5. Присутствие щелочных растворов резервуарных отходов в загрязненных областях расширяло диапазон pH до более высоких значений (например, $pH \approx 10$) даже после того, как происходила нейтрализация отходов путем гидролиза алюмосиликата. Этот диапазон pH накладывался на область, где поверхностное комплексообразование $U(VI)$ резко уменьшалось (рис. 2.32).

Повсеместное присутствие в почвах или породах кальцита при его низком содержании дополнительно усложняет представление о поверхностном комплексообразовании $U(VI)$. Кальцит может адсорбировать ион уранила на своей поверхности [11, 98] и включать его в свою структуру [157, 309].

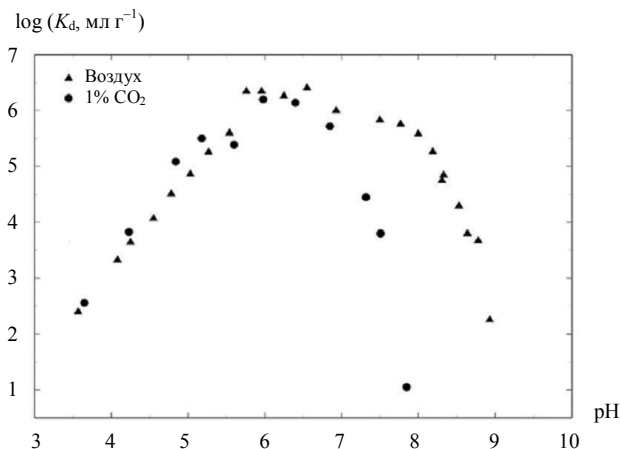


Рис. 2.31. Влияние pH на величину K_d при адсорбции $U(VI)$ ферригидритом [84]

Условия эксперимента: $[U(VI)] = 1 \text{ мкмоль л}^{-1}$, ферригидрит – 1 ммоль л^{-1} .

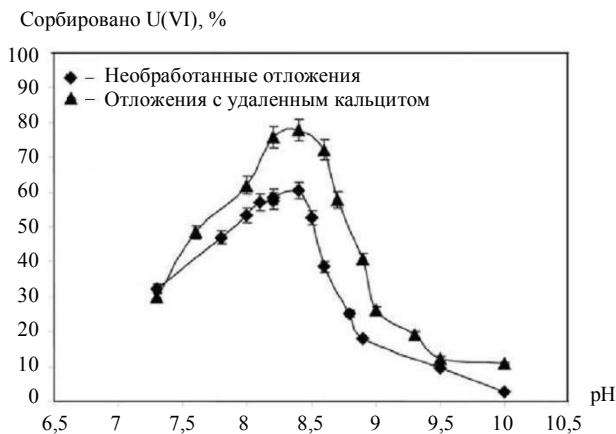


Рис. 2.32. Адсорбция U(VI) содержащими кальцит глубокими породами зоны аэрации площадки 200А Хенфорда (резервуарная станция SSX) в зависимости от pH [88]

Условия эксперимента: $[U(VI)] = 1 \text{ мкмоль л}^{-1}$, кальцит – 100 г л^{-1} .

Однако при низком содержании (например, менее 10%) кальцит, вероятно, блокирует участки с более высоким средством адсорбции на оксидах и филлосиликатах и выделяет Ca^{2+} в процессе растворения, который формирует слабо сорбирующийся водный комплекс $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^0$ [88, 106]. По-видимому, оба эти процесса уменьшали сорбционную способность горных пород Хенфорда для U(VI). Напротив, предварительные наблюдения поведения загрязнителя U(VI) при высоком содержании кальцита (например, более 35%) в реликтовых отложениях из Cold Creek ниже протекшего резервуара указывают, что кальцит при высоком содержании может сильно адсорбировать и удерживать растворимый U(VI) из резервуарных отходов [223]. Следовательно, адсорбция U(VI) в породах Хенфорда чувствительна к pH, концентрации карбоната и тонкости структуры, которая определяет площадь поверхности и общую концентрацию адсорбционных участков (см., например, [297]).

2.3.4. Сравнительное изучение адсорбции тяжелых металлов и урана различными природными сорбентами

Тяжелые металлы и радиоактивные элементы часто попадают в геологическую среду от горнорудных, плавильных и мануфактурных предприятий и представляют серьезную проблему загрязнения окружающей среды. Динамическое равновесие между тяжелыми металлами и компонентами почв

и пород зависит от pH, ионной силы, природы металла, устойчивости комплексов металлов и силы связи с функциональными группами поглотителя. Перенос урана в подземные воды в окислительном состоянии U(VI) осуществляется в виде устойчивых комплексов с карбонат-ионом. В восстановительных условиях эти комплексы превращаются в труднорастворимые. Поглощение тяжелых металлов и урана является комплексным процессом и может включать конкуренцию между различными минеральными составляющими и микроорганизмами. Было показано, что биовосстановление способно удалять эти металлы из загрязненных подземных вод [189], почв и горных пород [48, 246]. Микробиальное восстановление может снижать подвижность тяжелых металлов и урана [195]. Процесс поглощения микроорганизмами зависит от физико-химических параметров, природы металлов и физиологии микроорганизмов [95, 118, 286].

Авторы [75] изучали конкуренцию между минеральными и органическими компонентами почвы и почвенными микроорганизмами при адсорбции Pb, Cd, Zn, Ni и урана. Эксперименты проводились на двух глинистых минералах (сметит, каолинит), двух образцах глинистой почвы типа вертисоль (обработанном путем удаления оксидов железа и органического вещества и необработанном) и микроорганизмах (живых и мертвых клетках). Адсорбция тяжелых металлов и урана зависела от природы компонентов твердой фазы и увеличивалась с ростом концентрации металлов. Наибольшее количество металлов адсорбировали мертвые клетки микроорганизмов по сравнению с живыми клетками и другими компонентами почвы (рис. 2.33). При pH 6 поглощение урана мертвыми клетками было выше, чем других ионов металлов. В целом, последовательность адсорбции металлов изученными поглотителями представляла собой ряд: $U \gg Pb > Cd \approx Zn > Ni$ [75]. Изотермы сорбции подчинялись уравнению Ленгмюра (2.1); параметры уравнения регрессии для урана (концентрация U(VI) 1 мг л^{-1}) представлены в табл. 2.7. Результаты проведенного исследования показали, что клетки мертвых бактерий могут успешно использоваться для обработки загрязненных почв.

В работе [300] были определены доминирующие параметры почв, влияющие на подвижность урана. Образцы 18 почв отбирались на пастбищах в верхних 10 см после удаления матрицы корней. Образцы были взяты из коллекций почв, описанной в [304], и охватывали широкие диапазоны тех параметров, которые могут влиять на подвижность урана (pH, содержание глины, оксидов и гидроксидов Fe и Al, CaCO_3 , органического углерода, уровень фосфата).

Авторы [300] выявили значимые корреляции между параметрами почвы и концентрацией U в почвенном растворе. Но эти корреляции были, главным образом, обусловлены только несколькими данными, определившими линейное соотношение (преимущественно высокая концентрация U в почвенном растворе образца I). Проведение анализа корреляций без этих немногих доминировавших данных (т. е. исключение образца I) привело к незначимым соотношениям, что иллюстрирует рис. 2.34.

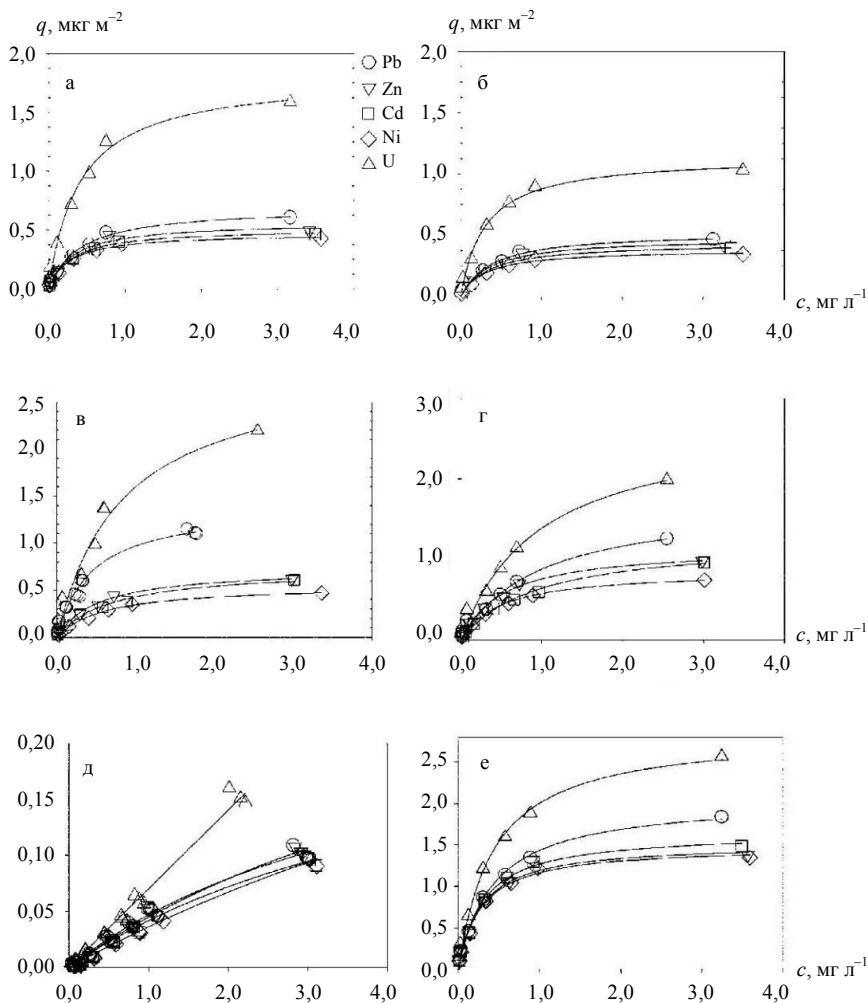


Рис. 2.33. Изотермы адсорбции тяжелых металлов и урана почвами, глинами и бактериями [75]:

а) смектит; б) каолинит; в) необработанная почва; г) обработанная почва (удалены оксиды Fe и ОВ); д) живые клетки; е) мертвые клетки. Условия эксперимента: pH 6; NaClO_4 0,05 моль л^{-1} .

Как уже отмечалось выше, сорбция U сильно зависит от pH раствора, поскольку при изменении pH меняется заряд поверхности и, соответственно, состав растворенных и поверхностных форм. Однако в том же диапазоне pH

Т а б л и ц а 2.7

Подгонка модели Ленгмюра к данным по адсорбции урана
методом нелинейной регрессии [75]

Сорбент	$Q_{\max}$, мг м ⁻²	K_L , л мг ⁻¹	r^2
Смектит	$1,833 \pm 0,009$	$2,43 \pm 0,19$	0,9877
Каолинит	$1,145 \pm 0,016$	$3,31 \pm 0,24$	0,9901
Необработанная почва	$2,902 \pm 0,008$	$1,21 \pm 0,17$	0,9659
Обработанная почва	$0,815 \pm 0,007$	$2,07 \pm 0,12$	0,9941
Живые клетки	$1,002 \pm 0,009$	$0,03 \pm 0,03$	0,9867
Мертвые клетки	$2,854 \pm 0,009$	$2,34 \pm 0,17$	0,9916

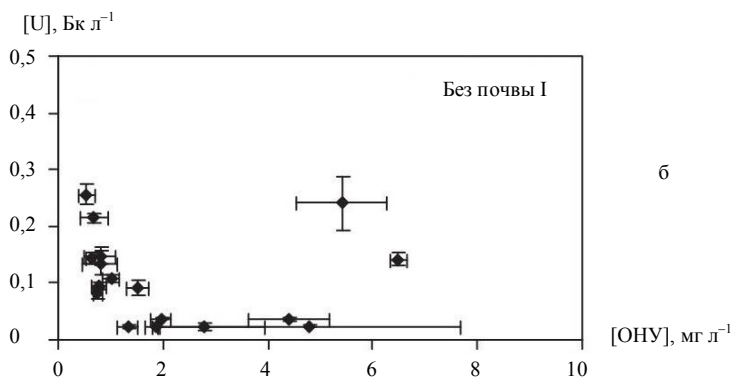
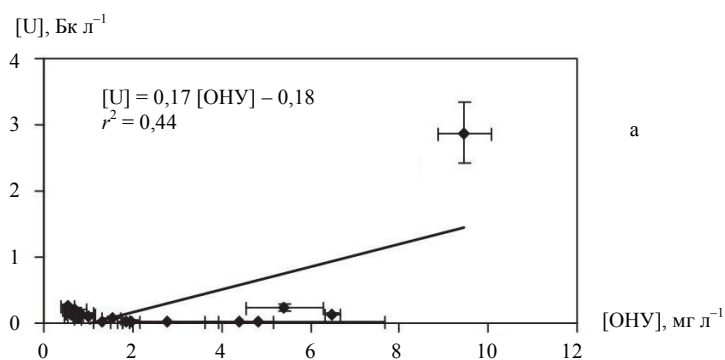


Рис. 2.34. Корреляция между концентрациями урана и общего неорганического углерода (ОНУ) в почвенном растворе для всех образцов (а) или за исключением образца I (б) [300]

почвы, богатые аморфным Fe, ОВ и глиной, и с высокой ЕКО проявляли более сильную сорбцию U [300]. Значимые связи наблюдались между коэффициентом распределения (K_d) и содержанием органического вещества почвы (ОВ, %) ($K_d = 1591 \text{ ОВ} - 3362$; $r^2 = 0,70$) и аморфного Fe (мг кг⁻¹) ($K_d = 1,08 \text{ Fe(ам)} + 2783$; $r^2 = 0,63$) (рис. 2.35).

Влияние оксигидроксидов Fe на распределение U также подтверждается значимым линейным соотношением между K_d и уровнем аморфного Fe (рис. 2.35). Положительно заряженные формы U либо сорбируются на отрицательно заряженных поверхностях полуторных оксидов, либо структурно включаются в оксиды железа в течение многих циклов осаждения / растворения этих аморфных или слабоокристаллизованных оксидов железа. Влияние других факторов (рН, растворенный карбонат) на сорбцию U на этих поверхностях может ограничить общую прогнозирующую способность соотношения между K_d и уровнем аморфного Fe [90, 241]. Однако многие исследования подтвердили важность оксигидроксидов железа для адсорбции U в приповерхностной среде [90, 138, 179, 241, 245, 306].

Таким образом, на основе статистического анализа использованной коллекции почв значимое соотношение было найдено только между K_d и содержанием ОВ [300]. Был сделан вывод, что ОВ и глинистые минералы обеспечивают обменные участки и поэтому могут увеличивать сорбцию UO_2^{2+} и других положительно заряженных форм. Авторы [288] выполнили критическую компиляцию и сделали обзор коэффициентов распределения 49 элементов в почвах для использования по умолчанию в экологических оценках. Для урана самые высокие значения K_d наблюдались для глинистых и органических почв, а наиболее низкие – для суглинистых и песчаных почв. Однако важны охваченные диапазоны концентраций металла. В работе [275] сообщалось, что фоновые концентрации U в почвах имели положительную связь с ЕКО (и / или с содержанием ОВ).

Авторы [300] пришли к заключению, что рН почвы может быть самым подходящим параметром для оценки K_d U для почв с $\text{pH} \geq 6$, а содержание органического вещества либо уровень аморфного Fe – для прогноза K_d в более низком диапазоне рН. Для уточнения прогноза растворимости урана в почве необходимы более сложные регрессионные модели, включающие несколько параметров.

2.4. Поверхностное комплексообразование как механизм адсорбции

Для определения механизма адсорбции урана рассматривались различные модели. В более ранних работах, например в [105], предлагалась модель ионного обмена, допускавшая, что при кислых и нейтральных рН сорбция урана глинистыми минералами определяется ионным обменом. В дальнейших работах [169, 211, 235, 295, 327] рассматривалась модель поверхностного

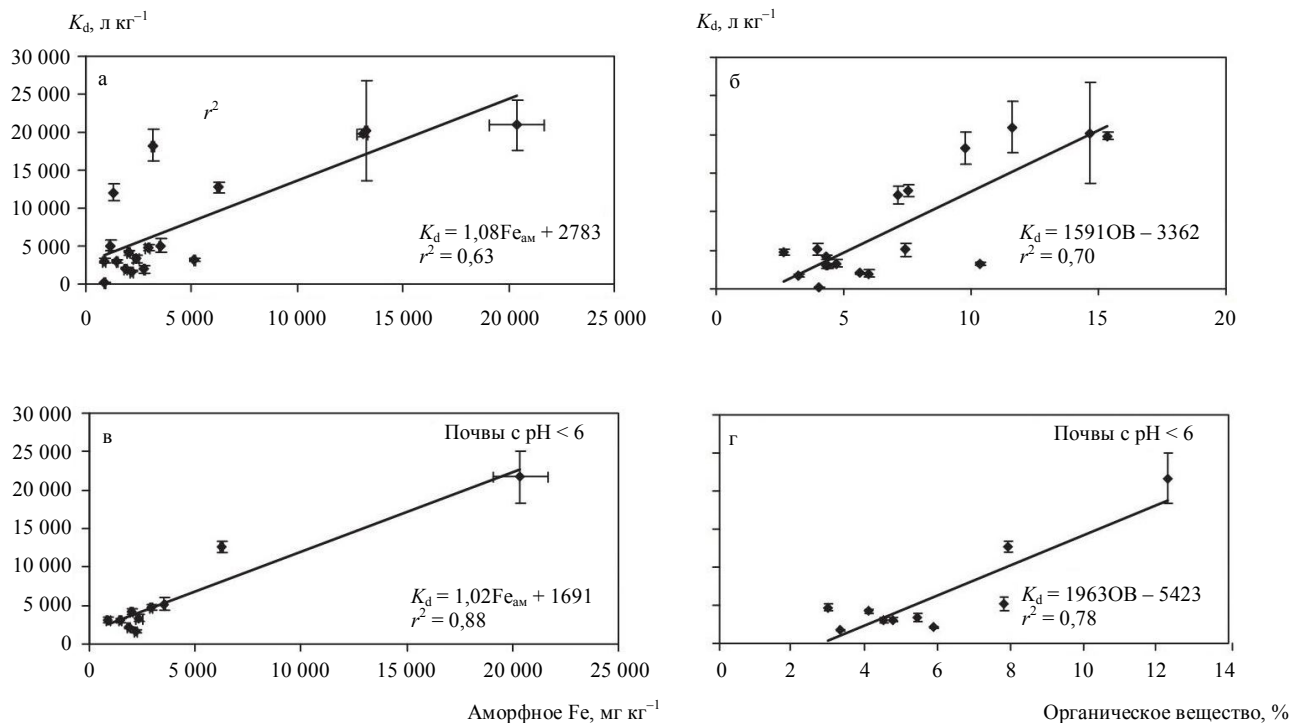


Рис. 2.35. Соотношения между коэффициентом распределения (K_d) для урана и содержанием в почве аморфного Fe (а, в) или органического вещества (б, г) для всех образцов (а, б) или для образцов с pH < 6 (в, г) [300]

комплексобразования. Современные исследователи [28, 32, 74] показали, что адсорбционная реактивность оксидов металлов подобна адсорбции на ребрах кристаллов глинистых минералов и ответственна за сорбцию урана в широкой области pH и концентрации электролитов. Это предположение было поддержано недавним спектроскопическим исследованием [74], подтвердившим, что реактивность реберных участков в глинистых минералах, подобных участкам на ребрах оксидов, в значительной степени ответственна за сорбцию урана в широком диапазоне концентраций электролита и pH.

В основе модели поверхностного комплексобразования лежит представление о наличии двух типов поверхностных участков: первый характеризуется небольшим количеством катион-связывающих мест с сильным средством, второй – присутствием реактивных мест, доступных для сорбции протонов [305]. Комбинация специфической адсорбции на «сильных» участках (SOH), где формируется комплекс $SOUO_2^+$, и «слабых» участках (WOH), где формируется комплекс $WOUO_2OH$, дает наиболее удовлетворительное соответствие между моделью и полученными экспериментальными результатами. Так, участки со слабым средством описывают адсорбцию урана кварцем, а также конкуренцию при комплексобразовании уранил-иона, например, с фтор-ионом [305]. Примеры распределения слабых и сильных участков в породах аллювиальных водоносных горизонтов и соответствующие константы поверхностного комплексобразования с ураном на этих участках приведены в табл. 2.8 [80].

Наибольшее соответствие между экспериментальными и модельными результатами было получено в работе [305] при низкой концентрации $U(VI)$

Т а б л и ц а 2.8

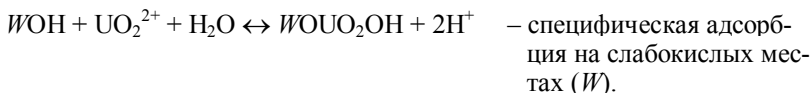
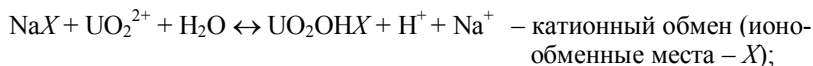
Модель поверхностного комплексобразования для пород
фоновых областей водоносного горизонта в окрестности г. Naturita,
CO (США)⁽¹⁾ [80]

Реакция	$\log K^{(2)}$
$>SSOH + UO_2^{2+} = >SSOUO_2^+ + H^+$	6,80
$>SOH + UO_2^{2+} = >SOUO_2^+ + H^+$	5,82
$>WOH + UO_2^{2+} = >WOUO_2^+ + H^+$	2,57
$>SSOH + UO_2^{2+} + H_2O = >SSOUO_2OH + 2H^+$	-0,67
$>SOH + UO_2^{2+} + H_2O = >SOUO_2OH + 2H^+$	-2,08
$>WOH + UO_2^{2+} + H_2O = >WOUO_2OH + 2H^+$	-5,32

⁽¹⁾ Данные из [84]. Фракция слабых участков ($>WOH$) составляла 0,9989; фракция сильных участков ($>SOH$) – 0,001 и фракция очень сильных участков ($>SSOH$) – 0,0001.

⁽²⁾ Логарифм кажущейся константы поверхностного комплексобразования.

с использованием модели, объединяющей катионный обмен и специфическую адсорбцию сильными и слабыми участками, т. е.:

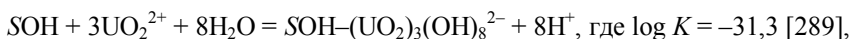


Но эта модель неадекватно описывает экспериментальные данные, полученные при высокой концентрации урана [305].

В течение последних 10 лет ряд авторов применили модель поверхностного комплексобразования к распределению урана между твердой и жидкой фазами. В [289] использовалась модель «Stanford Generalized Model for Adsorption» (SGMA), которая описывает диффузный тройной электрический слой (рис. 2.36). Автор [289] нашел, что в отсутствии комплексообразующих лигандов для объяснения pH-зависимости адсорбции U(VI) на гетите при концентрации U(VI) < 250 ppb требуется только одна реакция:



Для улучшения модели при U(VI) > 250 ppb потребовалась дополнительная вторая реакция:



хотя в некоторых экспериментальных исследованиях преобладали полимерные формы урана, такие как $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$ и $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$. При низком pH растворов описание адсорбции таких комплексов не включалось в модель [305].

В присутствии карбонатов эта модель хорошо работала при условии, что преобладающими ионами были $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ и $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, но она была менее успешна для моделирования поглощения урана при низком отношении адсорбент / адсорбат в околонеutralной области pH, где преобладали ионы $(\text{UO}_2)_3\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$. В этих условиях экспериментальные данные показали почти полное поглощение U(VI) из раствора [305].

Эта же модель хорошо описывала распределение урана в присутствии фтор-иона, прогнозируя снижение адсорбции U(VI) благодаря формированию комплексов UO_2F^+ и UO_2F_2^0 .

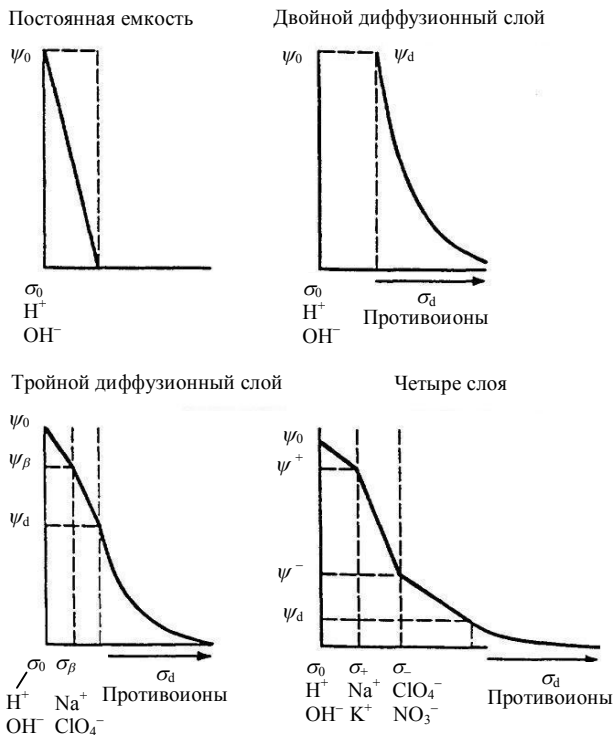
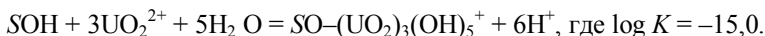


Рис. 2.36. Идеализированные схемы, иллюстрирующие падение химического потенциала с расстоянием от поверхности для моделей постоянной емкости, двойного диффузионного слоя, тройного слоя и модели с четырьмя слоями [305]

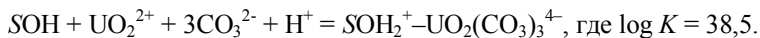
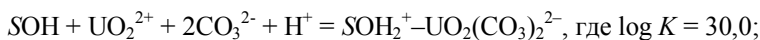
Диаграммы предполагают условия, типичные для поверхности оксида в простом электролите (например, NaClO_4 или KNO_3) при значении pH, отличном от точки нулевого заряда (ТНЗ). Также показаны обозначения поверхностного заряда (σ) на различных расстояниях от поверхности оксида.

В работе [138] для описания экспериментальных результатов по сорбции урана на оксигидроксидах железа была использована модель поверхностного комплексобразования с тройным слоем (рис. 2.36). Авторы предположили, что в модельном растворе преобладают формы UO_2OH^+ и $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, которые адсорбируются путем поверхностного комплексобразования:



Была рассмотрена возможность образования бидентатных и тридентатных поверхностных комплексов, например, бидентатных $(\text{SO})_2(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ с $\log K = -20,0$ (в сцеплении с $\text{SO}-\text{UO}_2\text{OH}^+$).

Для случая присутствия в растворе карбонат-иона авторы [138] сочли необходимым включить в модель поверхностные карбонатные комплексы, допуская, что эти доминирующие в растворе формы были почти полностью адсорбированы:



Несмотря на то, что приведенные реакции поверхностного комплексообразования и связанные с ними константы хорошо соответствовали адсорбции уранила гетитом при общей концентрации карбоната 10^{-2} моль л^{-1} , эти же константы были менее пригодны для моделирования адсорбционных данных при концентрации карбоната 10^{-3} моль л^{-1} . Чтобы получить лучшее соответствие, были приняты значения $\log K = 29,5$ для реакции формирования $\text{SOH}_2^+ - \text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ и $\log K = 42,5$ для $\text{SOH}_2^+ - \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$.

Модель поверхностного комплексообразования с несколькими типами участков была предложена в исследовании [327] для смектитов и развита в работе [242] для каолинита. Эта модель включает участки рН-независимого обмена (X^-) и гидроксильные участки ребер для SiOH и AlOH . Авторы [327] предполагали, что при низком рН и низкой концентрации Na^+ преобладает адсорбция участками с постоянным зарядом. При высоком рН и высокой концентрации Na^+ сорбцию металла обуславливало связывание с участками ребер AlOH и SiOH .

Для объяснения механизмов, управляющих сорбцией урана, в рассмотренной выше работе [32] (см. раздел 2.1.2.1 «Кинетика поглощения») были использованы модифицированная модель со многими типами участков поверхностного комплексообразования, разработанная в [327] для монтмориллонита, и модель, построенная в [242] для каолинита. Авторы [32] предположили, что сорбция урана некоторыми глинистыми минералами предпочтительно происходит на алюмоиольных и силаноиольных участках ребер, даже при кислых условиях. Кроме того, проведенные эксперименты по растворению минералов продемонстрировали, что при всех значениях рН из каждого глинистого минерала были выделены близкие количества катионов Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} . Сравнение значений рН образцов, определенных в начале и в конце экспериментов по сорбции, показало небольшое изменение ($< 0,5$ единицы), что указывает только на незначительные реакции катионного обмена [32].

Состав водных форм урана был рассчитан для раствора с общей концентрацией урана 100 мкг л^{-1} в фоновом электролите NaCl ($0,01 \text{ моль л}^{-1}$), приведенном в равновесие с атмосферой (т. е. с парциальным давлением

углекислого газа $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$ атм). Распределение водных форм уранила рассчитано с помощью геохимической программы PHREEQC-2 [238] с использованием термодинамической базы данных межправительственного Агентства по ядерной энергии (NEA_2007). Полученный состав водных форм урана представлен на рис. 2.37. Свободный ион уранила UO_2^{2+} – доминирующая форма в кислом диапазоне pH < 5. С увеличением pH ион уранила становится более гидролизованным и формирует соединения типа UO_2OH^+ . В равновесии с атмосферным CO_2 преобладающие водные формы урана при нейтральных и щелочных условиях – это комплексы уранил–карбонат: $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ и $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$.

В табл. 2.9 приведены поверхностные реакции и параметры, использованные в модельных расчетах [32]. Константы равновесия для кислотно-щелочных поверхностных реакций алюминиола (уравнения 1 и 2) взяты из [327], константы для кислотно-щелочных поверхностных реакций силанола (уравнения 6 и 7) получены из [210]. Для определения констант равновесия других поверхностных реакций авторы [32] использовали программу PEST 11.8 для нелинейной оценки параметра методом наименьших квадратов [86] совместно с PHREEQC [238].

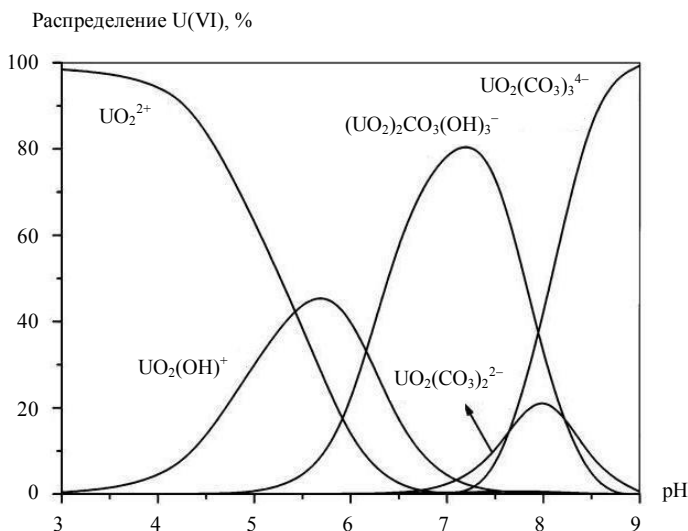


Рис. 2.37. Распределение урана по формам при концентрации общего растворенного U(VI) 100 мкг л^{-1} , рассчитанное программой PHREEQC с использованием базы данных NEA_2007 [32]

Условия эксперимента: раствор NaCl $0,01 \text{ моль л}^{-1}$; $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$ атм; $T = 25^\circ\text{C}$.

Т а б л и ц а 2.9

Поверхностные реакции и параметры, использованные
в модельных расчетах [32]⁽¹⁾

№	Поверхностные реакции на смектитах ⁽²⁾	log K		
		SWy-2	STx-1b	IBECO
(1)	Edg_alOH + H ⁺ = Edg_alOH ₂ ⁺	12,30 ⁽³⁾	12,30 ⁽³⁾	12,30 ⁽³⁾
(2)	Edg_alOH = Edg_alO ⁻ + H ⁺	-13,16 ⁽³⁾	-13,16 ⁽³⁾	-13,16 ⁽³⁾
(3)	Edg_alOH + UO ₂ ²⁺ = Edg_alOUO ₂ ⁺ + H ⁺	7,51	6,77	8,58
(4)	Edg_alOH + Na ⁺ = Edg_alONa + H ⁺	15,0	-12,75	-15,0
(5)	Edg_alOH + 2UO ₂ ²⁺ + CO ₃ ²⁻ + 3H ₂ O = Edg_alO(UO ₂) ₂ CO ₃ (OH) ₃ ²⁻ + 4H ⁺	0,99	1,0	1,0
(6)	Edg_siOH + H ⁺ = Edg_siOH ₂ ⁺	-0,95 ⁽⁴⁾	-0,95 ⁽⁴⁾	-0,95 ⁽⁴⁾
(7)	Edg_siOH = Edg_siO ⁻ + H ⁺	-6,95 ⁽⁴⁾	-6,95 ⁽⁴⁾	-6,95 ⁽⁴⁾
(8)	Edg_siOH + UO ₂ ²⁺ = Edg_siOUO ₂ ⁺ + H ⁺	4,06	3,0	2,52
(9)	Edg_siOH + UO ₂ OH ⁺ = Edg_siOUO ₂ OH + H ⁺	1,0	0,94	1,0
(10)	Edg_siOH + UO ₂ (OH) ₃ ⁻ = Edg_siOHUO ₂ (OH) ₃ ⁻	6,90	0,1	0,04
(11)	Edg_siOH + Na ⁺ = Edg_siONa + H ⁺	-2,71	-4,45	-3,04
(12)	Edg_siOH + UO ₂ ²⁺ + 3CO ₃ ²⁻ = Edg_siOUO ₂ (CO ₃) ₃ ⁵⁻ + H ⁺	6,65	5,19	2,76
№	Поверхностные реакции на каолините	log K		
		KGa-1b	KGa-2	
(13)	S_alOH + H ⁺ = S_alOH ₂ ⁺	13,33	8,83	
(14)	S_alOH = S_alO ⁻ + H ⁺	-4,72	-9,75	
(15)	S_alOH + UO ₂ ²⁺ + H ₂ O = S_alOUO ₂ OH + 2H ⁺	6,0	1,29	
(16)	S_alOH + Na ⁺ = S_alONa + H ⁺	-4,58	-15,0	
(17)	S_tiOH + H ⁺ = S_tiOH ₂ ⁺	6,89	4,96	
(18)	S_tiOH = S_tiO ⁻ + H ⁺	-1,07	-9,81	
(19)	S_tiOH + UO ₂ ²⁺ = S_tiOUO ₂ ⁺ + H ⁺	4,66	2,98	
(20)	S_tiOH + UO ₂ OH ⁺ = S_tiOUO ₂ OH + H ⁺	6,3	2,91	
(21)	S_tiOH + UO ₂ (OH) ₃ ⁻ = S_tiOHUO ₂ (OH) ₃ ⁻	1,23	10	
(22)	S_tiOH + Na ⁺ = S_tiONa + H ⁺	1,0	-7,84	
(23)	S_tiOH + UO ₂ ²⁺ + 3CO ₃ ²⁻ = S_tiOUO ₂ (CO ₃) ₃ ⁵⁻ + H ⁺	9,57	10	
(24)	S_tiOH + 2UO ₂ ²⁺ + CO ₃ ²⁻ + 3H ₂ O = S_tiO(UO ₂) ₂ CO ₃ (OH) ₃ ²⁻ + 4H ⁺	0,25	0,9	

Гидроксид	Плотность поверхностных участков, моль участков $\times 10^{-6}$				
	KGa-1b	KGa-2	SWy-2	STx-1b	IBECO
SiOH			99,85	99,9	99,9
AlOH	0,719	0,7	92,12	92,135	92,14
TiOH	0,65	0,641			

⁽¹⁾ Сорбенты: KGa-1b и KGa-2 – каолиниты, SWy-2 и STx-1b – референтные монтмориллониты, IBECO – природный бентонит.

⁽²⁾ Edg_alOH – алюмогидроксидная поверхность на участках ребер, Edg_siOH – силанольная поверхность на участках ребер, S_alOH – поверхность алюмогидроксидного участка, S_tiOH – поверхность титаногидроксидного участка.

⁽³⁾ Данные из [327].

⁽⁴⁾ Данные из [210].

Хотя смектит имеет более высокую катионообменную способность, чем каолинит, в диапазоне pH 5–9 оба минерала каолинита показали намного большую сорбцию урана, чем смектиты. Это можно считать явным подтверждением того, что поверхностное комплексобразование было доминирующим механизмом сорбции урана в данных экспериментальных условиях. Высокое сорбционное сродство каолинита к урану обусловлено тем, что каолинит содержит больше обнаженных алюмогидроксидных поверхностных участков, которые имеют большую активность по отношению к урану, чем силанольные участки.

Поглощение урана монтмориллонитами показало четкую зависимость от концентраций натрия из-за эффективной конкуренции между ионами уранила и натрия, тогда как для каолинита наблюдались менее значимые различия в сорбции. Присутствие анатаза как примеси в каолините увеличивало связывание комплексов уранил–карбонат с поверхностными участками [32].

3. КОЭФФИЦИЕНТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ (K_d) УРАНА

3.1. Изменчивость значений K_d

Многочисленные исследования по адсорбции урана на природных и искусственных материалах показали зависимость адсорбции U(VI) от pH и содержания карбоната (и других лигандов) в водных растворах. Предметом нескольких исследований была и изменчивость значений K_d [22, 37, 82, 236, 252, 294, 298, 306]. Обычно адсорбция урана почвами и отдельными минеральными фазами в водных растворах, содержащих карбонат, низка при $pH < 3$, быстро возрастает с увеличением pH от 3 до 5, достигает максимума адсорбции в диапазоне pH 5–8 и затем снижается с увеличением pH выше 8. Подобная тенденция была отмечена для значений K_d *in situ* и связана с зависящими от pH свойствами поверхностного заряда минералов и составом водных комплексов растворенного U(VI), особенно в условиях околонеutralного и более высокого pH, когда растворенный U(VI) формирует прочные анионные комплексы с растворенным карбонатом.

В исследовании [21] была представлена зависимость коэффициента распределения от величины pH при сорбции урана монтмориллонитом (рис. 3.1). Следует отметить, что при типичных для природных вод pH ≈ 7 сорбция урана на монтмориллоните очень велика, но имеет низкие значения как в щелочной, так и в кислой зоне.

При составлении обзора литературы по K_d авторами [240] были рассмотрены более 20 публикаций, где сообщалось о значениях K_d для сорбции урана почвами, обломочным материалом пород и отдельными минеральными фазами. Описанные работы обычно проводились для поддержки различных исследований миграции урана и подготовки оценок безопасности, связанных с разработкой месторождений урановых руд, реабилитацией хвостов от переработки урана, методами ведения сельского хозяйства и технологиями захоронения низко- и высокорadioактивных отходов (включая отработанное ядерное топливо). Проведенный в [240] статистический анализ показал, что **pH и концентрация растворенного карбоната** – два самых важных фактора, влияющие на адсорбционное поведение U(VI).

Скомпилированные данные включают более 500 значений K_d с указанием (если известно) pH, содержания глины, ЕКО, УПП, других характеристик раствора и поглотителя. Эти данные по K_d урана выявили большой

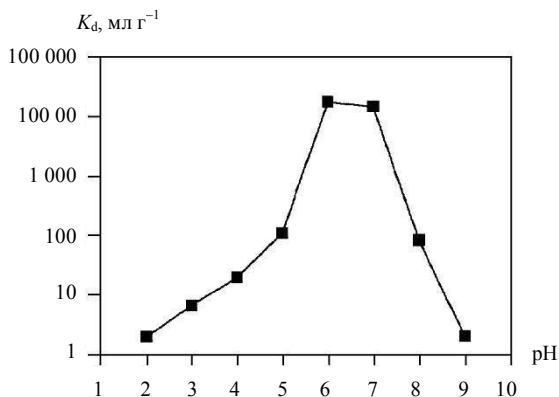


Рис. 3.1. Сорбция урана (VI) монтмориллонитом: зависимость K_d от pH при общей концентрации $U(VI) 5 \times 10^{-5}$ моль л⁻¹ [21]

разброс, который увеличивается приблизительно от 3 порядков при значениях pH ниже 5 до 3–4 порядков при pH 5–7 и 4–5 порядков при pH 7–9. Следует отметить, что в областях самых низких и самых высоких значений pH один–два порядка наблюдаемой изменчивости фактически представляют значения K_d урана меньше 10 мл г⁻¹. При pH ниже 3,5 и выше 8 эта изменчивость включает значения K_d меньше 1 мл г⁻¹.

Авторы [209] сравнили базы данных по K_d сорбции радионуклидов, используемые различными международными организациями для оценки функционирования хранилищ радиоактивных отходов. Эта компиляция значений K_d урана представлена в табл. 3.1.

Значение pH раствора авторы [240] использовали как основной параметр при построении справочной таблицы для диапазона оцененных минимальных и максимальных значений K_d урана (табл. 3.2). Из-за изменчивости наблюдаемых значений K_d был применен субъективный подход. При нецелых значениях pH, учитывая особенно быстрые изменения адсорбции урана при pH ниже 5 и выше 8, рекомендуется провести линейную интерполяцию значений K_d , приведенных в табл. 3.2.

В отчете [305] значения K_d урана были представлены в виде графиков его адсорбции (процент адсорбции в зависимости от pH) на ферригидрите, каолините и кварце (см., соответственно, рис. 2.3, 2.13 и 2.20). Эти минералы были выбраны для оценки максимальной изменчивости, которую следует ожидать от адсорбции урана на различных минеральных субстратах. Ферригидрит и каолинит (минералы с высокой адсорбционной способностью) при любом pH от 3 до 10 показали значительно большую адсорбцию, чем кварц (минерал со слабой адсорбционной способностью).

Т а б л и ц а 3.1

Значения K_d урана (мл г^{-1}) из различных баз данных [240]

Источник ⁽¹⁾	Аргиллиты (глина)		Кристаллические породы		Почвы/ отложения
	Сорбент	K_d	Сорбент	K_d	
AECL	Бентонит-песок	100	Гранит	5	20
GSF	Осадочные породы	2	—	—	—
IAEA	Океаническая глина	500	—	—	—
KBS-3	Бентонит	120	Гранит	5000	—
NAGRA	Бентонит	1000	Гранит	1000	20
	Глина	5000	—	—	100
NIREX	Глинистый аргиллит	10	—	—	—
	Глина, сланцы	20	Гранит	5	—
NRC	—	—	Базальт	4	—
			Туф	300	—
NRPB	Глина	300	—	—	300
PAGIS	Бентонит	90	—	—	1700
	Подводные пласты	100	—	—	—
PAGIS, SAFIR	Глина	600	—	—	—
PSE	Осадочные породы	0,02	—	—	—
Источник ⁽¹⁾	Аргиллиты (глина)		Кристаллические породы		Почвы/ отложения
	Сорбент	K_d	Сорбент	K_d	
RIVM	Суглинок	10	—	—	—
SKI	Бентонит	200	Гранит	5000	—
	Бентонит	90	Кристаллические породы, измельченные	200	500
TVO	Отложения Балтийского моря	500	Кристаллические породы, природные	5	—
	Океанские отложения	500	—	—	—
	Озерные отложения	500	—	—	—
	Глина	200	—	—	50

Источник ⁽¹⁾	Аргиллиты (глина)		Кристаллические породы		Почвы/ отложения
	Сорбент	K_d	Сорбент	K_d	K_d
UK DoE	Прибрежные морские воды, взвесь	1000	—	—	—

⁽¹⁾ AECL – Корпорация по атомной энергии Канады; GSF – Национальный исследовательский центр по охране окружающей среды и здоровья, Германия; МАГАТЭ – Международное агентство по атомной энергии, Австрия; KBS – Совет по ядерной безопасности, Швеция; NAGRA – Национальная организация по обращению с ядерными отходами, Швейцария; NIREX – Компания для научно-исследовательских и проектных работ по созданию установок по утилизации отходов и их эксплуатации, Великобритания; NRC – Комиссия по ядерному регулированию, США; NRPB – Национальный совет по радиологической защите, Великобритания; PAGIS – Комиссия ЕС по оценке функционирования систем геологической изоляции; SAFIR – Проект ЕС по оценке безопасности систем орошения; PSE – Проект по исследованиям проблем безопасного захоронения отходов, Германия; RIVM – Национальный институт охраны здоровья населения и окружающей среды, Нидерланды; SKI – Атомная инспекция, Швеция; TVO – Промышленная энергетическая компания, Финляндия; UK DoE – Министерство охраны окружающей среды, Великобритания.

Т а б л и ц а 3.2

Расчетные диапазоны значений K_d (мл г⁻¹) урана на основе pH [240]

K_d	3	4	5	6	7	8	9	10
Min	< 1	0,4	25	100	63	0,4	< 1	< 1
Max	32	5 000	160 000	1 000 000	630 000	250 000	7 900	5

Собранные в [240] значения K_d показаны на рис. 3.2. Максимальные и минимальные значения K_d различаются примерно на 3 порядка при pH ниже 5, на 3–4 порядка при pH 5–7 и на 4–5 порядков при pH 7–9. При pH ниже 7 диапазон значений K_d урана для ферригидрита и кварца, рассчитанный по данным из [305], охватывает более 95% значений K_d урана, взятых из других источников. При pH выше 7 полученные в [305] максимальные значения K_d урана для ферригидрита и каолинита близки к наибольшим значениям K_d урана из приведенных другими авторами. Минимальные значения K_d , рассчитанные в [240] для кварца, выше некоторых значений, полученных другими авторами для горных пород участка Хенфорд (см. раздел 2.3.3 «Исследования на территории Хенфордского комплекса»), которые обычно содержат значительное количество минералов кварца и полевого шпата.

Разброс значений K_d на рис. 3.2 также связан с неоднородностью минералогии почв. Почвы, содержащие большую долю минералов и пленок оксидов железа и / или глинистых минералов, будут проявлять более высокие сорбционные свойства, чем почвы, в которых преобладают минералы

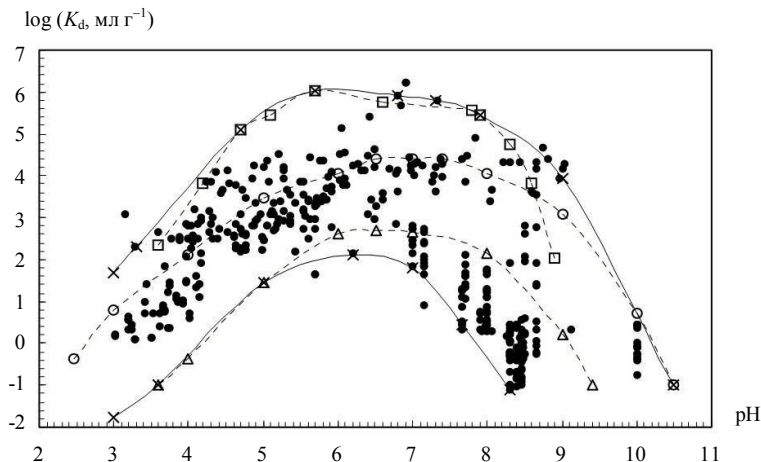


Рис. 3.2. Значения K_d , использованные для построения справочной табл. 3.2 [240]

Сплошные кружки представляют значения K_d , включенные в общую компиляцию [240]. Полые символы (соединенные пунктиром) – максимальные и минимальные значения K_d , оцененные по измерениям адсорбции в [305] для ферригидрита (полые квадраты), каолинита (полые круги) и кварца (полые треугольники). Оцененные общие максимальные и минимальные значения K_d показаны символами $\times$ и соединены сплошной линией.

кварца и полевого шпата. Эта изменчивость адсорбции урана по отношению к минералогии отражается в значениях K_d урана, рассчитанных в работах [75, 305] по измерениям адсорбции для ферригидрита, каолинита и кварца. На величину K_d влияет также присутствие обменных катионов. Наибольшее значение K_d было найдено в присутствии иона натрия, наименьшее – для ионов кальция и магния, которые конкурировали с ураном за адсорбционные места [54].

При моделировании миграции металла через зону аэрации и водовмещающие породы часто оказывается невозможно или затруднительно провести натурные или лабораторные эксперименты и выполнить измерения, обеспечивающие получение фактических параметров адсорбции. В таких случаях можно использовать справочную систему «Параметры адсорбции тяжелых металлов, радиоактивных элементов и мышьяка почвами и горными породами» (<http://www.geoenv.ru/index.php/ru/scientifics/dostizheniya/241-geoenv/struktura/laboratoriya-gidrogeoeologii/678>). Система, в частности, содержит данные из научных и технических публикаций о количественных характеристиках адсорбции урана: коэффициентах распределения, константах Ленгмюра или Фрейндлиха. Представленные материалы позволяют пользователю выбрать объекты, аналогичные по тем или иным критериям изучаемому участку, и получить соответствующие данные по адсорбции

металла. Выбор объекта-аналога даст возможность использовать опубликованные значения в качестве первого приближения при моделировании.

3.2. Определение K_d для хвостохранилищ

Для хвостохранилища на участке добычи урана вблизи г. Naturita, CO (США) были определены значения K_d *in situ*, рассчитанные по измеренным количествам подвижного и растворенного U(VI) в аллювиальных водоносных горизонтах [166]. Эксперименты проводились на 16 образцах, взятых из загрязненных ураном пород, и образце незагрязненных пород из водоносного горизонта NABS (Naturita Aquifer Background Sediment). Загрязненные породы были отобраны при бурении во время обустройства контрольных скважин в октябре 1998 г. или при ручном бурении в отдельных местах в течение 2000–2001 гг.

В аллювиальных водоносных горизонтах г. Naturita значение pH составляло от 6,8 до 7,4, щелочность – от 2,5 до 10 мг-экв л⁻¹, концентрация растворенного U(VI) – от 2×10^{-8} до 1×10^{-5} моль л⁻¹. По щелочности и pH было рассчитано равновесное парциальное давление CO₂, составившее от 0,6 до 7%. Считается, что повышенные уровни CO₂(г) – результат биологической активности, которая проявляется, в основном, после разгрузки речных вод в аллювиальные водоносные горизонты. Можно ожидать, что из-за более низких уровней щелочности и парциального давления CO₂ значения K_d , полученные в лабораторных экспериментах методом изотопного обмена, будут выше, чем полученные в полевых условиях, поскольку формирование водных карбонатных комплексов Ca с U(VI) при более высокой щелочности должно уменьшать значения K_d . В табл. 3.3 приведены оценки значений K_d *in situ* на основе измерения концентрации U(VI) в подземных водах и оценки адсорбированного U(VI) либо путем экстракции раствором бикарбоната / карбоната натрия (CARB) в натуральных условиях, либо в лабораторных экспериментах по изотопному обмену для образца пород с того же места. За исключением MAU-03 и MAU-04 значения K_d *in situ* значительно меньше, чем полученные в лабораторных условиях при равновесии с воздухом.

На практике значения K_d чаще всего получают в лабораторных экспериментах с незагрязненными почвами и породами в системах, уравновешенных с атмосферным уровнем CO₂. Экстракция CARB может быть очень полезной для исследования загрязненных ураном участков, поскольку позволяет обеспечить независимую оценку количества адсорбированного U(VI), так что значения K_d могут быть рассчитаны *in situ* для условий водоносного горизонта [166].

В работе [12] изучалось распределение урана (VI) между водными растворами и бурой лесной почвой из района расположения хранилища радиоактивных отходов в Болгарии. Азотнокислый раствор содержал уран

Т а б л и ц а 3.3

Сравнение экспериментальных значений K_d (мл г⁻¹) с результатами расчета по модели поверхностного комплексообразования (NEM) для натуральных условий (*in situ*) на полевом участке вблизи г. Naturita и в лабораторных условиях [166]

Образец пород	Лабораторные условия		Натурные условия		
	Изотопный обмен	NEM	CARB ⁽¹⁾	Изотопный обмен ⁽¹⁾	NEM
NAT-01	9,52	13,1	4,01	4,24	2,16
NAT-02	10,9	15,2	4,63	5,22	3,25
NAT-03	23,9	32,8	0,80	0,941	3,45
NAT-04	18,1	37,9	1,14	1,21	3,04
NAT-05	18,9	30,5	1,39	1,63	3,15
NAT-06	46,3	27,0	3,56	3,95	4,01
NAT-07	22,6	42,3	1,44	1,75	4,01
NAT-08	24,1	33,0	0,80	0,857	2,56
NAT-10	18,3	28,8	0,73	0,961	2,60
NAT-11	26,1	46,3	0,45	0,513	3,42
NAT-12	19,5	19,4	1,18	1,46	2,36
MAU-01	10,0	18,9	1,62	2,13	2,34
MAU-02	22,5	18,2	6,66	7,38	4,70
MAU-03	8,65	7,73	21,9	25,1	2,91
MAU-04	11,72	8,64	35,4	36,9	3,42
NABS ⁽²⁾	(3)	(3)	31,1 ⁽³⁾	19,9	4,41
NABS ⁽⁴⁾	(3)	(3)	16,0 ⁽⁵⁾	10,3	2,60

⁽¹⁾ Содержание U в твердой фазе (моль г⁻¹) определялось экспериментально либо экстракцией карбонатом, либо изотопным обменом; в качестве концентрации в растворе была использована фактическая концентрация U.

⁽²⁾ Для усредненных условий для DOE-547 со 2 апреля 1999 г. по 10 сентября 2001 г.; щелочность 3,20 мг-экв л⁻¹; pH 7,29; [U] = $2,8 \times 10^{-8}$ моль л⁻¹ (6,7 ppb U).

⁽³⁾ В зависимости от отношения «твердая / жидкая фаза» K_d колеблется от 6,5 до 16,8 мл г⁻¹ для изотопного обмена и от 16 до 28 мл г⁻¹ для NEM.

⁽⁴⁾ Для усредненных условий для NAT-20, -21, -22 с 21 сентября 1999 г. по 10 сентября 2001 г.; щелочность 4,72 мг-экв л⁻¹; pH 6,99; [U] = $5,43 \times 10^{-8}$ моль л⁻¹ (12,9 ppb U).

⁽⁵⁾ Содержание U в твердой фазе на основе экстракции CARB составляет $8,7 \times 10^{-10}$ моль г⁻¹; значение взято из [83].

в концентрации 1×10^{-2} моль л⁻¹. Распределение форм урана было *рассчитано с помощью программы «Speciation»*. Для расчетов использовались константы устойчивости гидроксокомплексов U(VI), уранил-нитратного

комплекса UO_2NO_3^+ [166] (табл. 3.4) и константа растворимости гидроксо-комплекса $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ ($\log K_{\text{раств}} = 5,6$) [234]. Коэффициенты распределения урана в системе «почва – раствор» и их зависимость от pH растворов при общей концентрации урана 1×10^{-2} моль л^{-1} представлены в табл. 3.5, из которой следует, что значение K_d возрастало в диапазоне pH 2–5 в 35 раз, а в диапазоне pH 6–7 – только в два раза. Это связано с различной адсорбционной способностью гидролизированных форм уранила в системе «почва – водный раствор» [12, 13].

На образцах пород водоносного горизонта у старого участка хвостов уранового завода в Old Rifle, CO (США) авторы [144] исследовали адсорбцию U(VI) в аэробных условиях как функцию pH, содержания U(VI), кальция и концентрации растворенного карбоната. *Серийные эксперименты* по адсорбции проводились с использованием фракции пород размера < 2 мм, фракции песка (диаметр от 2 до 63 мкм) фоновых отложений и растворов искусственных подземных вод, подготовленных для моделирования природного состава подземных вод. Чтобы охватить геохимические условия аллювиального водоносного горизонта на загрязненном участке, эксперименты проводились в следующих диапазонах: $[\text{U(VI)}]_{\text{общ}}$ от $6,8 \times 10^{-8}$ до 10^{-5} моль л^{-1} ; pH от 7,2 до 8,0; $[\text{Ca}^{2+}]$ от $3,0 \times 10^{-3}$ до $6,0 \times 10^{-3}$ моль л^{-1} ; парциальное давление углекислого газа от 0,05 до 2,6%; отношение «твердая /

Т а б л и ц а 3.4

Константы устойчивости комплексов уранила, $\log \beta$ (ионная сила $I = 0$) [12]

Комплексные формы U(VI)	$\log \beta$	Комплексные формы U(VI)	$\log \beta$
$\text{UO}_2(\text{OH})^+$	–5,2	$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+}$	–11,9
$\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$ (водн.)	–11,5	$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$	–15,6
$\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$	–20,0	$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$	–31,0
$\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$	–33,0	$(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$	–21,9
$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})^{3+}$	–2,8	UO_3NO_3^-	0,3
$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$	–5,6		

Т а б л и ц а 3.5

Сорбция U(VI) почвами из водных растворов [12, 13]

Характеристики сорбции	pH раствора						
	1	2	3	4	5	6	7
K_d , мл $\text{г}^{-1(1)}$	0,4	1,7	14	28	58	14	24
$\log (K_d, \text{мл } \text{г}^{-1}) K_d$	< 0	0,2	1,1	1,4	1,8	1,1	1,4

⁽¹⁾ Среднее отклонение при определении значений K_d урана равно 2%.

жидкая фаза» от 50 до 1000 г л⁻¹. Нормализованные по площади поверхности значения K_d адсорбции U(VI) для песка и фракции пород < 2 мм были близки, позволяя предположить сходное реактивное поверхностное покрытие на обеих фракциях.

Фоновый участок был выбран на одну милю выше по потоку от участка хвостов, чтобы гарантировать отсутствие загрязнения от перерабатываемой урановой руды или оставшихся хвостов завода. В экспериментах использовались два образца пород. Образец с фонового участка был высушен воздухом, и путем просеивания была подготовлена фракция < 2 мм. Эта фракция (называемая далее BKG-A) в основном состояла из кварца (56%), плагиоклаза (20%) и калиевого полевого шпата (15%) с незначительными примесями кальцита, хлорита, каолинита и минералов оксида железа, магнетита, гематита и гетита. Второй образец (LRC) был подготовлен из пород, отобранных в двух различных местах в пределах загрязненного участка. Фракция LRC < 2 мм была очень близка к BKG-A по основной минералогии, содержанию Fe и удельной площади поверхности.

Для прогнозных расчетов использовался **SCM-подход** (неэлектростатическая модель поверхностного комплексообразования) с обобщенным составом сорбционных участков для моделирования адсорбции U(VI) при аэробных условиях породами, отобранными на участке Old Rifle. Чтобы проверить применимость модели SCM, построенной на основе лабораторных данных, модельные прогнозы K_d были сопоставлены со значениями K_d , измеренными при многоуровневом опробовании скважины, оборудованной на участке хвостов. В табл. 3.6 представлены характеристики образцов (фракций пород < 2 мм) и измеренные и прогнозные значения K_d U(VI). Несмотря на то, что имеются несоответствия между натурными данными и расчетами по SCM (ср. с табл. 3.3), тенденция к уменьшению адсорбции U(VI) с глубиной в этой скважине хорошо прогнозируется, что создает доверие к калибровке модели SCM и ее прогнозирующей способности.

Т а б л и ц а 3.6

Характеристики подземных вод и пород в буровой скважине LR5MLS527 и прогноз адсорбции U(VI) посредством SCM [144]

Глубина от поверхности, м	[U(VI)] в подземных водах, мкмоль л ⁻¹	Фракция < 2 мм		CARB-экстрагируемый U(VI), нмоль г ⁻¹	K_d in situ	
		Влажность, %	УПП, м ² г ⁻¹		Измерено, мл г ⁻¹	Прогноз, мл г ⁻¹
4,6–5,3	0,18	36	4,5	1,06	5,9	7,0
5,3–7,2	0,17	80	3,3	0,49	2,9	2,3
7,2–7,8	0,14	58	2,6	0,28	2,0	1,3

3.3. Удельная площадь поверхности и K_d

Значение K_d продолжает широко использоваться при моделировании миграции загрязнителей, поскольку его легко измерить, можно сопоставить результаты различных экспериментов и эта величина непосредственно связана с миграцией загрязнителя. Поэтому было скомпилировано несколько референтных баз данных, содержащих значения K_d радионуклидов (например, [152, 274, 276]). Эти базы данных предоставляют диапазоны значений K_d для различных радионуклидов и множества геологических материалов, однако не дают детальной информации о факторах, управляющих сорбцией радионуклидов и значениями K_d .

Учитывая, что адсорбция – поверхностный процесс, можно ожидать, что на нее будут существенно влиять свойства поверхности, например удельная площадь. Влияние площади поверхности особенно относится к урану, который специфически адсорбируется множеством амфотерных оксидных минералов (например, оксидов железа, алюминия и титана), имеющих незначительный постоянный заряд [306, 311].

Почвы и горные породы с высокой долей аморфных или глинистых минералов могут иметь очень большие площади поверхности. Поэтому УПП варьирует в чрезвычайно широком диапазоне: опубликованы значения от $\approx 1 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ до более $1000 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ [99, 244]. Различные методы измерения для индивидуальных сорбентов могут также давать результаты, отличающиеся на порядок и более [325], особенно для почв и горных пород, содержащих значительную долю набухающих глинистых минералов типа монтмориллонита.

В работах [236; 298, р. 3.20–3.21] было предложено нормализовать значения K_d по площади поверхности следующим соотношением:

$$K_a = K_d / \text{УПП}. \quad (3.1)$$

Рисунок 3.3а показывает экспериментальные данные по K_d для сорбции U(VI) некоторыми минералами. Эти геологические субстраты включали ферригидрит (часто упоминается как водный оксид железа, или HFO), два типа выветрелой породы, глинистый минерал монтмориллонит и три образца каолинита. Данные были получены при сходных условиях ионной силы и концентрации U ($\approx 1 \text{ мкмоль л}^{-1}$) в экспериментах после приведения суспензии в равновесие с воздухом. Данные представляют сорбцию U(VI) в диапазоне pH 3–7, в котором она увеличивается от относительно низкого количества ($< 10\%$) до почти полного поглощения твердой фазой. Как показывает рис. 3.3а, тенденция увеличения сорбции U с ростом pH имеет место для всех наборов данных. Однако при близких значениях pH измеренные значения K_d отличаются до трех порядков в зависимости от рассматриваемой твердой фазы.

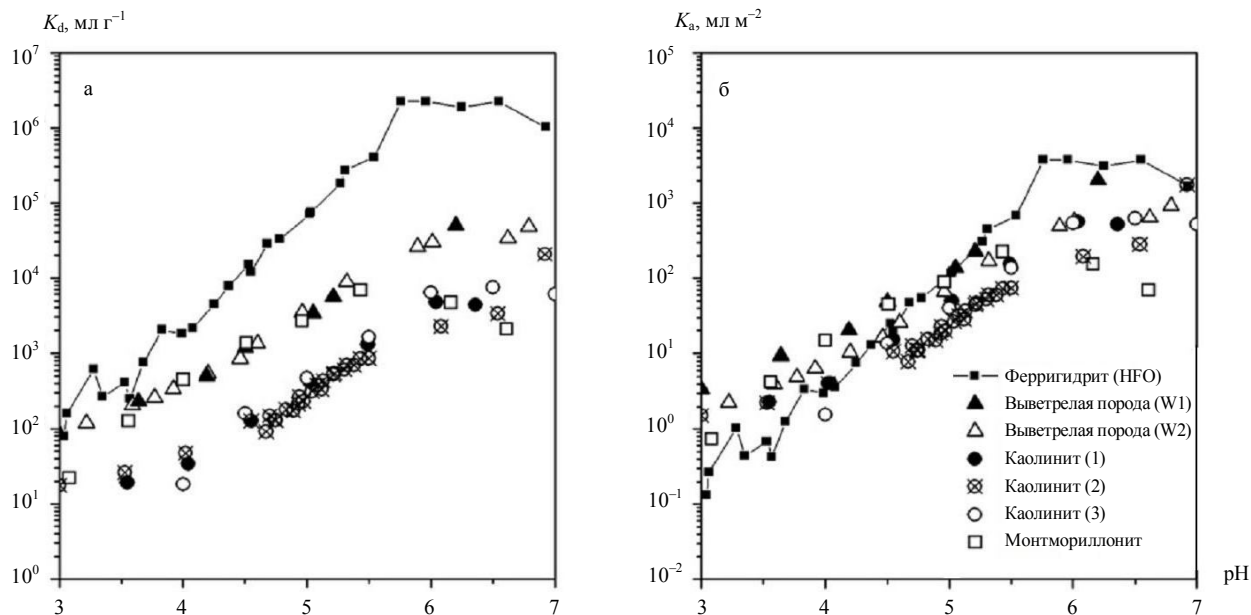


Рис. 3.3. Сорбция урана (VI) различными минералами в диапазоне pH от 3 до 7 [243]:

а) коэффициенты распределения (K_d), б) нормализованные по площади поверхности коэффициенты распределения (K_a).
Замечен намного меньший разброс экспериментальных данных расчетного K_a по сравнению с диапазоном K_d для этих минералов.

Используя УПП как нормализующий фактор, авторы [243] преобразовали данные по K_d в значения K_a согласно формуле 3.1. Сравнение рис. 3.3а и б показывает, что такой перерасчет существенно уменьшает расхождение между кривыми, полученными для сорбции U. Кривые K_a располагаются намного ближе друг к другу, чем кривые K_d , и, таким образом, влияние УПП в значительной степени устраняется нормализацией. Это позволяет предположить, что в изученном диапазоне экспериментальных условий величина K_a дает метод количественной корректировки K_d на изменчивость УПП между геологическими образцами и ее влияние на сорбцию. На основе данных, представленных в работе [243], нормализация значений K_d по УПП, по-видимому, применима для сорбции уранила отдельными минералами, где множество компонентов с весьма различной площадью поверхности показывает сходные тенденции в значениях K_a .

УПП дает аппроксимацию общей суммы всех типов участков, а не пуляций индивидуальных участков сорбции. Поэтому для сложных смесей, содержащих большой диапазон поверхностных типов с различным сродством для сорбции, общая УПП дает указание на поведение сорбции минерального комплекса в целом. Однако при следовых концентрациях радионуклидов участки специфической сорбции могут играть доминирующую роль в сорбции, особенно если радионуклид имеет сильное сродство к специфической поверхности. Поэтому в таких случаях нормализация по площади поверхности может быть менее полезна [243].

4. БИОВОССТАНОВЛЕНИЕ УРАНА (VI) В СИСТЕМЕ «ВОДА – ПОРОДА»

4.1. Разнообразие микроорганизмов, участвующих в анаэробном восстановлении урана (VI)

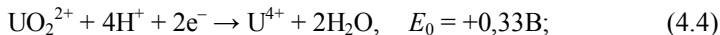
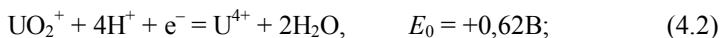
Биологическое восстановление часто предлагается как метод удаления урана из подземных вод путем его восстановительного осаждения [16, 18, 19, 35, 108, 110, 114, 120, 132, 155, 188–190, 193, 194, 246, 290–292, 296]. В этих работах было показано, что растворенный уран может восстанавливаться разнообразными микроорганизмами, включая железо- и сульфатредуцирующие бактерии и, в некоторых случаях, денитрифицирующие бактерии. При биоремедиации *in situ* присутствие смешанных культур бактерий является необходимым условием восстановления урана [15, 66].

Множество реакций с участием микроорганизмов происходит в бескислородной среде водоносных горизонтов и подземных водах. Эти среды благоприятны для жизнедеятельности анаэробных (диссимильаторных) микроорганизмов, которые трансформируют металлы, получая энергию по механизму, аналогичному использованию кислорода аэробными микроорганизмами. При *диссимильаторном восстановлении металлов* электроны от органических соединений, водорода или элементарной серы переносятся к окисленной форме металла (например, железа, марганца, урана и др.).

В природных водоносных горизонтах присутствует смесь различных видов микроорганизмов: нитрат-, метал- и сульфатредуцирующие бактерии [33, 116, 229]. При наличии источников углерода, азота и фосфора и адекватных акцепторов электронов рост этих бактерий будет стимулироваться в следующем порядке: денитрифицирующие, восстанавливающие металлы и, наконец, сульфатредуцирующие бактерии [15, 229]. При биоремедиации *in situ* присутствие смешанных культур микроорганизмов является необходимым условием восстановительного осаждения урана [20].

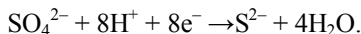
Первоначально были известны два вида микроорганизмов, способных восстанавливать U(VI) при микробиальном восстановлении. Это железовосстанавливающие микроорганизмы *Geobacter metallireducens* (ранее известный как штамм GS-15) и *Shewanella* (ранее называемая *Alteromonas putrefaciens*).

Приведем реакции восстановления железа и урана и окисления железа [4, 6]:



Сравнение окислительно-восстановительных потенциалов показывает, что система $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ имеет меньший нормальный потенциал, чем система $\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}$, и при совместном присутствии урана и железа Fe^{2+} будет действовать как восстановитель для урана UO_2^{2+} . Многие лабораторные и полевые исследования показали, что добавление *источников углерода*, например ацетата, лактата или этанола, может стимулировать активность железо-восстанавливающих микроорганизмов, что в свою очередь способствует восстановлению U(VI) [16, 27, 42, 52, 102, 120, 146, 167, 218, 267, 303, 321, 322].

Однако U(VI) может быть восстановлен и в среде, где отсутствуют железо-восстанавливающие микроорганизмы. В работах [190, 260] было обнаружено, что в подземных водах происходило соосаждение соединений сульфида S^- и урана U^{4+} . Этот процесс шел в присутствии сульфат-иона, который восстанавливался до сульфид-иона и служил акцептором электронов:



Но как показали исследования [186], сульфид является очень слабым восстановителем U(VI), и поэтому основную роль в сульфидогенных средах выполняют микроорганизмы, которые, вырабатывая *энзимы*, способны восстанавливать уран (VI). Таким микроорганизмом является, например, культура *Desulfovibrio desulfuricans* [190, 215].

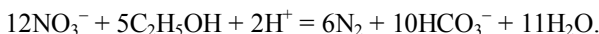
Несколько лабораторных исследований было посвящено *ферментативному* восстановлению урана в разнообразных условиях, например, при обработке жидких отходов предприятий, перерабатывающих радионуклиды [114, 204]. В этих исследованиях для объяснения воздействия неорганических (например, нитрат, сульфат, бикарбонат) и органических (например, ацетат, малонат, оксалат, цитрат) ионов на удаление урана из сточных вод использовались чистые линии бактерий (например, разновидности *Desulfovibrio*). Внесение добавок в систему подземных вод и горных пород было направлено на активизацию местных бактерий. В экспериментах к системе добавлялись только источники органического углерода или фосфора, однако уран при этом не восстанавливался. Это наблюдение позволило предположить, что ни углерод, ни фосфор в подземных водах

и породах не были доступны местным бактериям. Поэтому в указанной системе необходимо было стимулировать рост бактерий. Это осуществлялось посредством добавок *энзимов* (протеины) для сульфат-восстанавливающих микроорганизмов *Desulfovibrio desulfuricans* [189, 190, 192, 193].

Авторы [15, 43, 199] проводили *ферментативное* восстановление урана в подземных водах, используя различные источники органического углерода (ацетат, метанол, глюкоза, лактат, этанол) и фосфора (орто- и метафосфат), и нашли, что этанол (C_2H_5OH) и триметафосфат натрия (TMP, $Na_3P_3O_9$) обеспечили самые высокие скорости роста бактерий и восстановления урана. Однако присутствие карбоната и бикарбоната в подземных водах ингибировало восстановление урана сульфидом, связывая уран в комплексные соединения с карбонат-ионом [15].

В работах [1, 15, 20] утверждалось, что бактерии, способные восстанавливать U(VI) до U(IV), повсеместно присутствуют в природе, и восстановители урана – это прежде всего микроорганизмы-восстановители сульфата, рост которых стимулируется при добавлении в подземные воды питательных веществ. Эти авторы [20] попытались определить, встречаются ли в подземных водах и почвах различных районов бактерии, способные восстанавливать уран, и можно ли их легко активизировать. Для обогащения подземных вод использовались этанол и TMP. Подземные воды были отобраны в различных местах: один образец с участка хвостов завода вблизи Tuba City, AZ (США), четыре образца (GW1–GW4) с участка добычи и хвостов в Германии, два образца (NMW1 и NMW2) с участка хвостов завода в Grants, NM (США), один образец с участка предприятия по переработке молока в Bernalillo, NM (США) и один образец подземных вод с бывшей фермы в Albuquerque, NM (США). Все подземные воды имели околонейтральное значение pH, кроме отобранных с участка хвостов Grants (pH 10). В этих водах процесс щелочного выщелачивания, использованный для экстрагирования урана из пород, привел к высокому обогащению подземных вод карбонатом ($1,3 \times 10^{-1}$ моль $л^{-1}$), который мог ингибировать биологическое восстановление урана [246]. Никакие pH-буферы или восстановительные агенты не добавлялись. Концентрации урана (VI) изменялись в диапазоне 0,25–50 мг $л^{-1}$; сульфата – 0,105–17,9 г $л^{-1}$; нитрата – 0,0085–1,2 г $л^{-1}$.

При изучении процесса денитрификации для различных значений отношения «этанол : нитрат» авторы [20] приняли, что оно должно быть несколько выше стехиометрического 5 : 12:



Для подземных вод с *низкой* концентрацией сульфата в целях восстановления урана и сульфата было взято отношение «этанол : сульфат» = 2 : 3:



При *высокой* концентрации сульфата это отношение было выбрано таким, чтобы восстановить весь сульфат вместе с ураном: «этанол : сульфат» = 3 : 5.

Для достижения конечной концентрации иона PO_4^{2-} 20 мг л⁻¹ к подземным водам добавлялся триметафосфат натрия (TMP, $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$), что привело к самой высокой скорости восстановления сульфата и урана.

Результаты [20] по восстановлению урана в подземных водах показаны на рис. 4.1. Во всех случаях, кроме экспериментов с подземными водами

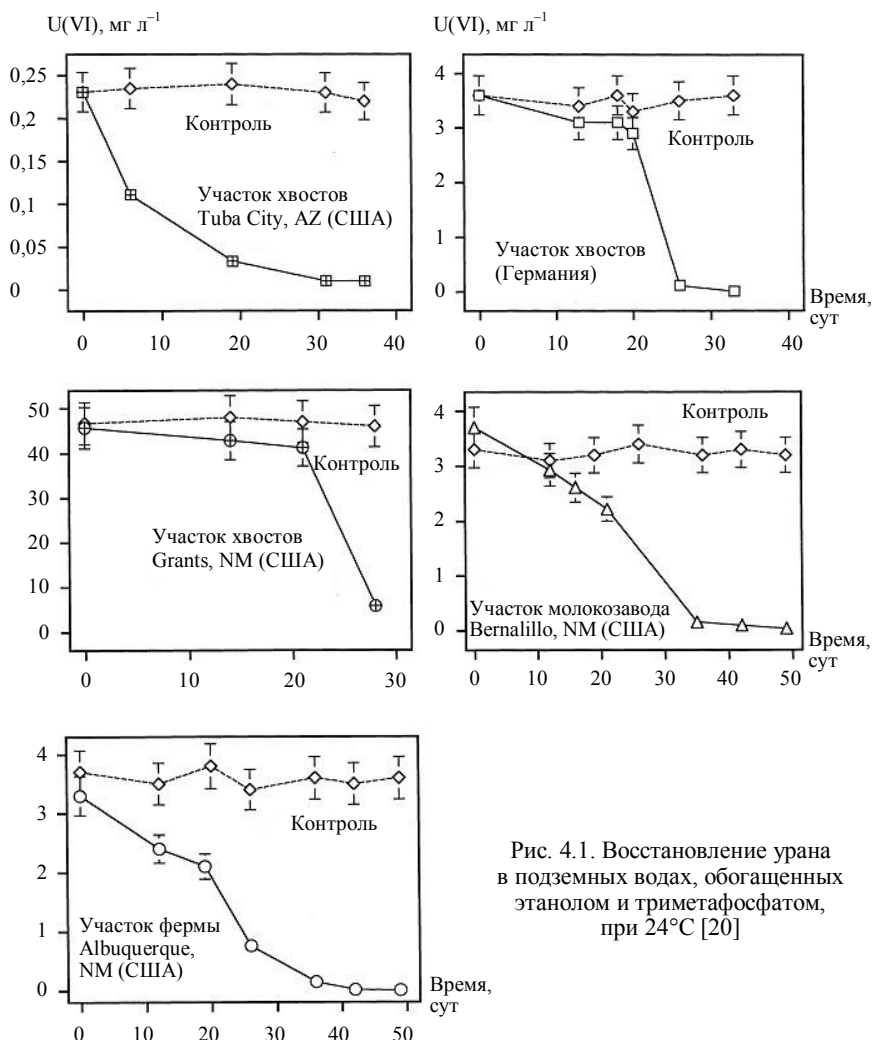


Рис. 4.1. Восстановление урана в подземных водах, обогащенных этанолом и триметафосфатом, при 24°C [20]

участка хвостов в Grants с высокими концентрациями сульфата, концентрация урана снизилась до уровня ниже норматива защиты подземных вод США (44 мкг л⁻¹). При 24°C восстановление урана происходило в течение 5 недель. В экспериментах, использующих подземные воды участка в Grants, концентрация урана за 4 недели понизилась на 90%, достигнув конечного значения 5 мг л⁻¹. Авторы [16] сделали вывод, что в подземных водах восстановление урана сульфидом возможно, но этот процесс относительно медленный и его ингибирует присутствие карбоната и бикарбоната, связывающих уран в комплексные соединения с карбонат-ионом.

Контрольные эксперименты с автоклавированными образцами подземных вод и пород не показали никакого восстановления урана, позволяя предположить, что оно имеет **микробиальную природу**.

4.2. Совместное влияние железа Fe(III) и сульфат-иона на биовосстановление урана (VI)

В связи с возрастающим интересом к использованию биостимуляции восстановления U(VI) посредством добавления донора электронов для реабилитации загрязненных ураном подземных вод необходимо понимать биогеохимическую динамику этого процесса. В работе [27] отмечалось, что восстановление U(VI) было максимальным в железо-восстанавливающих условиях и уменьшалось с началом формирования сульфат-восстанавливающих условий. Это могло быть связано с уменьшением доступного Fe(III), а также с изменениями микробиального сообщества. Однако возможно проведение стимуляции восстановления железа (III). Так, в исследовании [27] по биостимуляции восстановителей урана на участке Old Rifle в Колорадо (участок деятельности Министерства энергетики США по ремедиации хвостов уранового завода) было установлено, что добавление соединений ацетата (питательная среда) в водоносный горизонт стимулировало восстановление Fe(III) и рост бактерий *Geobacteraceae*, при этом происходило снижение концентрации U(VI) в подземных водах ниже по потоку от места инъекции добавок. Продолжительное добавление в водоносный горизонт соединений ацетата привело к сдвигу доминирующего конечного электроноакцепторного процесса (КЭАП) от восстановления Fe(III) к восстановлению сульфата, что соответствовало уменьшению скорости удаления растворимого U(VI) из подземных вод. Сдвиг к восстановлению сульфата был объяснен уменьшением количества биодоступного аморфного железа и потреблением слабоокристаллизованного оксида Fe(III). В присутствии гетита железо было биодоступно в течение длительного периода времени [167, 217]. Эти результаты означают, что поддержание биологического восстановления Fe(III) может быть существенным для обеспечения биовосстановления U(VI).

Хотя принято считать, что потребление конечных акцепторов электронов происходит последовательно от наиболее высокого до самого низкого выделения энергии, восстановление железа и сульфата часто наблюдалось одновременно [250]. В анализе параллельного восстановления Fe(III) и сульфата был использован подход частичного равновесия. Этот подход дает теоретическую основу для объяснения, почему в присутствии множества минералов железа в широком диапазоне условий окружающей среды возможно одновременное восстановление Fe(III) и сульфата и почему в присутствии в высокой степени биодоступных (или менее устойчивых) фаз Fe(III), например аморфного Fe(OH)₃, предпочтительно восстановление железа, тогда как по мере повышения устойчивости фаз железа предпочтительно восстановление сульфата. В работе [218] было установлено, что добавление к породам ⁵⁷Fe-гетита как биостимулятора оказывало существенное влияние на общий состав микробной популяции. В образцах породы с ⁵⁷Fe-гетитом наблюдалась большая доля микроорганизмов *Geobacter* sp. в структуре сообщества, чем в отложениях без этой добавки. Полученные в [218] результаты показывают:

- сдвиг к восстановлению сульфата как доминирующему КЭАП в ходе биостимуляции добавками ⁵⁷Fe-гетита не приводит к истощению биодоступного (т. е. аморфного) Fe(III), но вероятно связан с постепенным его расходом;

- *Geobacter*-подобные микроорганизмы оставались активными и после того, как восстановление сульфата стало доминирующим КЭАП, и в течение 100-суточного периода биостимуляции.

Предыдущие исследования [68, 186, 216] также показали, что в присутствии биодоступных Fe(III)-оксидов Fe(III)-восстанавливающие микроорганизмы могут ингибировать восстановление сульфата, вытесняя бактерии-восстановители сульфата. Таким образом, увеличение количества биодоступного Fe(III) путем добавления наноразмерных частиц ⁵⁷Fe-гетита оказало существенное влияние на общий поток электронов к различным акцепторам, это понизило степень восстановления сульфата, но заметно не повлияло на восстановление общего урана. Большинство бактерий, в том числе и *Geobacter*-подобные разновидности, были активны и росли в течение периода биостимуляции, включая и то время, когда восстановление сульфата было доминирующим КЭАП. В ходе биостимуляции биологическое восстановление железа действительно происходит одновременно с восстановлением сульфата, и относительная важность каждого процесса связана с биодоступностью фаз Fe(III). В течение второй половины экспериментального периода, когда доминирующим КЭАП было восстановление сульфата, число *Geobacter*-подобных разновидностей увеличилось вблизи притока в колонку и там же увеличивалось осаждение урана [218].

Микробиологические исследования показали, что имело место четкое разделение между микробными сообществами в двух обработках (с ⁵⁷Fe-гетитом и без него). Это означает, что небольшое увеличение биодоступ-

ного Fe(III) влияет не только на общий поток электронов к этому акцептору электронов, но также на структуру сообщества микроорганизмов. Во всех случаях в ходе биостимуляции микробное разнообразие уменьшалось.

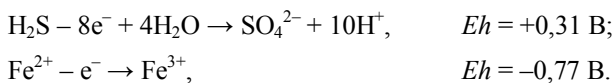
В целом, эти результаты позволяют предположить, что можно управлять структурой и активностью микробного сообщества, добавляя частицы Fe(III)-оксидов. В дальнейшем необходимо исследовать миграцию наноразмерных частиц Fe(III) в водоносных горизонтах как средство увеличения восстановления Fe и подавления восстановления сульфата в загрязненных ураном водоносных горизонтах [218].

4.3. Связь микробиальных и абиотических процессов при восстановлении урана (VI)

Реабилитация *in situ* загрязненных ураном почв, горных пород и подземных вод привлекательна, поскольку разнообразный спектр микробиальных и абиотических процессов восстанавливает растворимый и подвижный U(VI) до труднорастворимого и неподвижного U(IV). Часто эти микробиальные и абиотические процессы связаны [1]. Например, сульфатредуцирующие бактерии (SRB) ферментативно восстанавливают U(VI) до U(IV), но также производят сульфид водорода, который сам по себе может восстанавливать U(VI) абиотически [52].

4.3.1. Сульфид-ион

Исследования [41, 140, 182, 232] показали, что ионы Fe^{2+} и минералы Fe(II), типа зеленой ржавчины и аморфного сульфида железа (FeS), могут восстанавливать U(VI) при нейтральном pH, хотя при некоторых условиях требовались поверхностные катализаторы. В экспериментах [52] следовое количество Fe^{2+} увеличило восстановление U(VI) в присутствии сульфида водорода, но в его отсутствие влияния железа не наблюдалось. С одной стороны, в системе без сульфида водорода следовых количеств железа, вероятно, было недостаточно для реакции восстановления урана. С другой стороны, хотя сульфид водорода является более слабым восстановителем, чем Fe^{2+} , при недостаточном количестве железа он обеспечивает процесс восстановления и предоставляет большее количество электронов по сравнению с ионом Fe^{2+} :



Кроме того, сульфид-ион мог восстанавливать образовавшееся Fe^{3+} и пополнять содержание Fe^{2+} в системе.

Абиотическое восстановление U(VI) и сульфидом водорода, и содержащими сульфид минералами наблюдалось в исследованиях [139, 140, 316].

4.3.2. Бикарбонат-ион

Присутствие карбоната и бикарбоната в подземных водах ингибирует восстановление урана сульфид-ионом [20, 139]. В растворах с типичным для подземных вод содержанием бикарбоната с концентрацией 5 ммоль л⁻¹ количество восстановленного сульфидом водорода U(VI) было больше в присутствии Fe(II) или следовых металлов Co, Ni, Cu, Mo (рис. 4.2). Кроме того, восстановление Fe(III) и U(V–VI) происходит при близких потенциалах (уравнения 4.1, 4.2, 4.4) и можно ожидать, что направление реакции будет сильно зависеть от относительных концентраций этих элементов и их химических форм [52].

Наибольшее количество восстановленного металла наблюдалось в присутствии Fe²⁺ и H₂S, а также следовых металлов и H₂S. Сами следовые металлы в восстановительном процессе не участвовали (рис. 4.2). Это позволяет предположить, что при указанной концентрации бикарбоната за увеличенное восстановление U(VI), как правило, отвечает Fe(II), а добавление следовых металлов может катализировать процесс восстановления U(VI).

В большинстве исследований [96, 114, 189, 190, 192, 193, 246, 248, 249, 277, 278] скорости микробиального восстановления урана оценивались в присутствии *высоких* концентраций бикарбоната (20–30 ммоль л⁻¹). И в этих условиях восстановление U(VI) сульфидом водорода было незначительным. Авторами [20] был сделан вывод, что восстановление урана сульфидом возможно, но этот процесс относительно медленный.

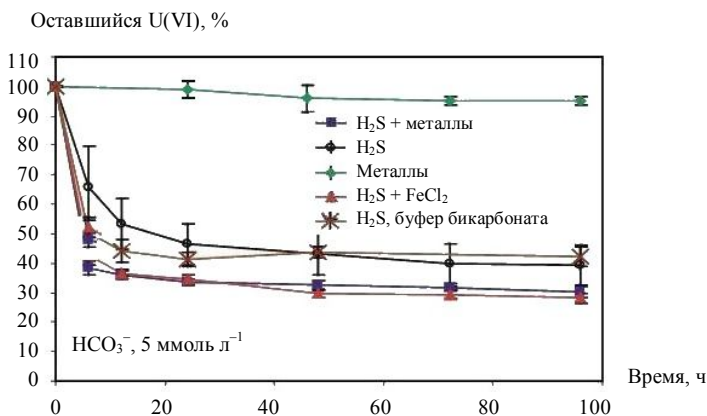


Рис. 4.2. Абиотическое восстановление U(VI) в растворе бикарбонат-иона [52]

Ряд сообщений [268, 271, 308] указывает на повторное окисление уранинита в присутствии соединений Fe(III) при высоких концентрациях бикарбонат-иона HCO_3^- , выделяемого при бактериальным дыханием. Но такое повторное окисление термодинамически благоприятно только при концентрациях Fe(II) менее $0,025 \text{ ммоль л}^{-1}$ на начальных стадиях восстановления и $0,050 \text{ ммоль л}^{-1}$ на последних стадиях [280].

4.4. Факторы, ограничивающие микробиальное восстановление урана (VI)

4.4.1. Кальций

Шестивалентный уран легко восстанавливается до U(IV) диссимиляторно восстанавливающими бактериями в водных системах, где доминируют комплексы уранил–карбонат, например $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ и $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ [57, 77, 188], которые обычно, в отсутствие кальция, представляют $\approx 95\%$ растворенного U(VI) в типичных подземных водах [16]: pH $\approx 6,9$; температура 16°C ; концентрации HCO_3^- и U(VI) 1 и 4 мкмоль л^{-1} , соответственно. Однако включение в систему кальция приводило к формированию двух типов тройных комплексов «кальций–уранил–карбонат»: $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ и $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$, которые становились доминирующими водными разновидностями и составляли 99,6% U(VI) в растворе [45, 46, 153, 156, 280]. При этом изменялось микробиальное восстановление U(VI): наблюдалось *снижение восстановления U(VI) на 40% посредством Shewanella putrefaciens за 30 часов после добавления кальция* в концентрации $0,45 \text{ ммоль л}^{-1}$ по сравнению с восстановлением без кальция [57].

В зависимости от конкретной разновидности уранила окислительно-восстановительный потенциал пары U(VI/IV) может изменяться более чем на 200 мВ: от UO_2^{2+} , приводящего к самому высокому окислительно-восстановительному потенциалу, до $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ – к самому низкому. Таким образом, сдвиг химического равновесия U(VI) в сторону образования тройного комплекса кальция создает условия, неблагоприятные для восстановления урана [280].

Ионы кальция оказывают влияние и на процесс восстановления железа. При сравнении восстановительных свойств оксидов железа в присутствии кальция для *ферригидрита* наблюдалось, что концентрация Fe(II) в водной фазе увеличивалась в течение реакционного периода при всех концентрациях Ca. Так, если концентрация Fe(II), выделившегося за 528 ч, в отсутствие кальция составляла $0,11 \text{ ммоль л}^{-1}$, то в присутствии Ca ($0,8 \text{ ммоль л}^{-1}$) она возросла до $0,29 \text{ ммоль л}^{-1}$ [280]. Растворенный кальций явно коррелировал с концентрацией выделившегося Fe(II), подтверждая предположение, что ионы кальция делают U(VI) менее предпочтительным для восстановления, так что Fe(III) в ферригидрите становится доминирующим акцептором электронов.

В отличие от системы с ферригидритом, в системах с *гетитом* или *гематитом* при любой концентрации кальция присутствовали незначительные количества водного железа ($< 0,2$ мкмоль л^{-1}), и в [280] указано на минимальное восстановление Fe(II) (меньше, чем способность Fe(II) к перeadсорбции на гетите или гематите). Наблюдаемые различия между Fe-оксидами согласовались с их площадью поверхности и выделением свободной энергии: железо, по крайней мере первоначально, было более доступно для биовосстановления в форме ферригидрита, чем в форме гетита или гематита [131, 187].

Имеется несколько возможных механизмов, посредством которых кальций может влиять на восстановление соединений урана. Формируя доминирующий комплекс, в котором уран находится в труднодоступном месте, кальций тем самым может кинетически ограничить восстановление. Авторы [280] пришли к заключению, что восстановление U(VI) из комплекса «уранил–кальций–карбонат» посредством бактерий *S. putrefaciens* может иметь неблагоприятную орбитальную симметрию, стерические ограничения или высокую энергию активации, связанную с диссоциацией комплекса. Наконец, кальций может оказывать токсическое воздействие на микроорганизмы, хотя исследования [57] позволили исключить возможность токсичного влияния Ca или комплексов Ca-U-CO_3 на бактерии.

4.4.2. Оксиды железа (III)

В почвах и горных породах, находящихся в анаэробных условиях, конкурирующие конечные акцепторы электронов, например соединения трехвалентного железа (в форме Fe(III)-оксигидроксида), могут уменьшать и скорость, и степень микробиального восстановления U(VI) [17, 317]. В целом, железо оказывает необычное воздействие на уран: оно может служить как окислителем, так и восстановителем в зависимости от специфических геохимических условий [117] и может даже переключаться между этими ролями в течение одной инкубации (см., например, [308]). Значения окислительно-восстановительных потенциалов пар Fe(III/II) и U(VI/IV) сопоставимы, и таким образом специфические разновидности любого из этих элементов наряду с концентрационными градиентами определяют, что служит окислителем или восстановителем. Другими словами, оксиды железа (III) могут служить конкурирующими акцепторами электронов U(VI) и окислителями U(IV). Например, ферригидрит часто служит конкурирующим акцептором электронов, который уменьшает степень восстановления U(VI). Это соединение Fe(III) имеет самый высокий окислительно-восстановительный потенциал из Fe(III)-оксигидроксилов и, следовательно, наибольшую вероятность конкурировать как акцептор электронов в микробиальном дыхании и служить окислителем U(IV). В описанных в работе [317] экспериментах по восстановлению уранила в растворе посредством *Shewanella alga* присутствие ферригидрита вызвало 52% снижение

восстановления уранила, тогда как ни гетит, ни гематит никак не повлияли на этот процесс. Однако ферригидрит не является статичной фазой и подвергается ряду вторичных реакций, преимущественно приводящих к гетиту или магнетиту в зависимости от концентраций Fe(II) [130]. При прогрессивной инкубации система ферригидрита подобна гетиту и гематиту, что согласуется со сдвигом минералогического состава от ферригидрита к гетиту в ходе диссимиляторного восстановления железа [131]. Ранее авторы [131] сообщали о пороговом пределе в $0,4 \text{ ммоль л}^{-1}$ (1 ммоль Fe(II) на 1 г ферригидрита), ниже которого ферригидрит преобразуется прежде всего в гетит, а выше – и в гетит, и в магнетит [130].

С другой стороны, оксиды железа (III) могут также регулировать концентрацию растворенного кальция, уменьшая долю тройного комплекса Ca-U-CO_3 и увеличивая восстановление U(VI) [280]. Это происходит благодаря адсорбции ионов кальция, которая снижает его водную концентрацию и таким образом уменьшает долю трудно восстанавливаемой формы соединений урана – $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$. Подобное влияние очевидно также для гетита и гематита (рис. 4.3). Кроме того, когда кальций связывается в прочные труднорастворимые формы, ингибирующее воздействие Са на восстановление U(VI) может уменьшаться. Таким образом, концентрация растворенного Са в равновесии с разновидностями уранила является управляющим фактором в окислительно-восстановительных процессах [280].

Биологическое восстановление U(VI), как правило, приводит к трудно-растворимой биогенной фазе UO_2 , задерживая миграцию урана в поверхностных и подповерхностных средах. Однако преобладающие геохимические условия могут резко изменить скорость микробиального восстановления U(VI). Кальций снижает ее, причем более высокие концентрации Са увеличивают долю менее реактивной разновидности $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ и уменьшают скорость восстановления урана (VI). Оксиды железа, напротив, нелинейно влияют на восстановление U(VI). Гетит и гематит действуют как сорбенты Са и в результате снижают долю $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$. Ферригидрит служит конкурирующим акцептором электронов при низких концентрациях Са, но способствует восстановлению U(VI) в условиях, когда форма $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ преобладает. В итоге, растворенный Са и связанные комплексы U(VI) будут снижать скорость восстановления, но смещение геохимических факторов, например, связанное с Fe(III)-оксидами, поможет гарантировать восстановление U(VI) [280].

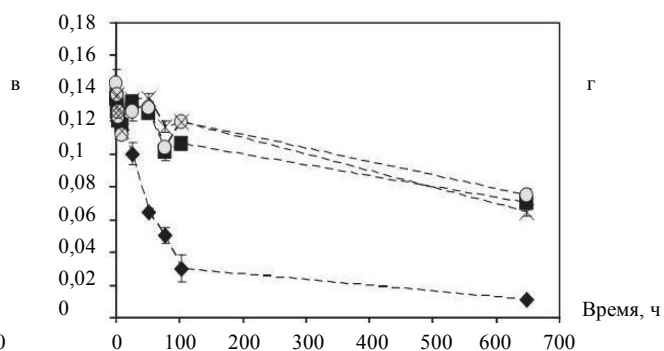
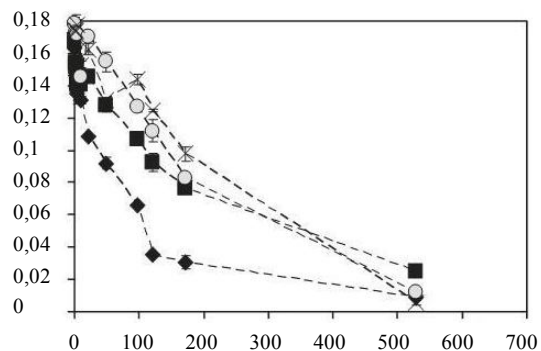
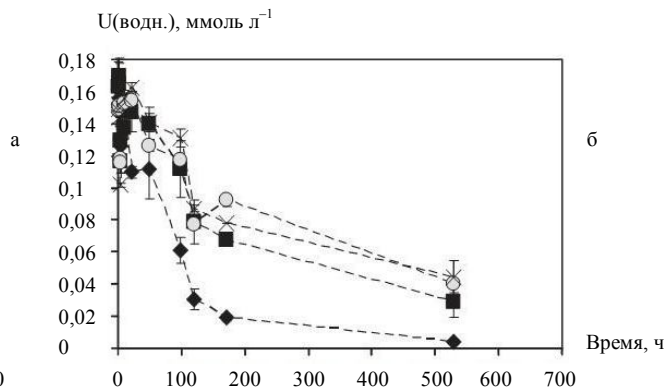
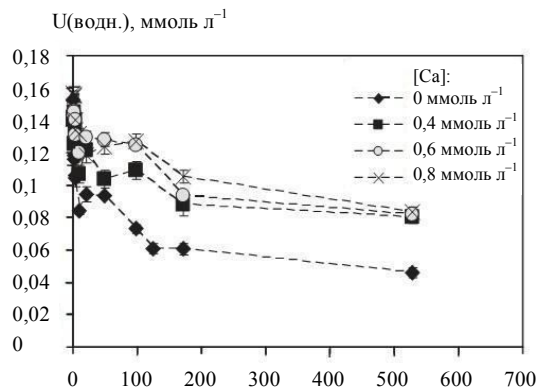


Рис. 4.3. Изменения концентрации уранила со временем, вызванные *S. putrefaciens*, при концентрации Са от 0 до 0,8 ммоль л⁻¹ в присутствии ферригидрита (а), гетита (б), гематита (в) и в системе без Fe-оксидов (г) [280]

4.4.3. Нитрат-ион

Нитрат – широко распространенный компонент в системе «вода – порода» и часто является сопутствующим урану загрязнителем [261]. Подобно Fe(III), нитрат является одним из конкурирующих конечных акцепторов электронов для урана, ингибирует восстановление U(VI) в водовмещающих породах [280]. Как только нитрат исчерпывается, одновременно происходит восстановление и U(VI), и Fe(III) [103, 104, 219, 270]. Когда к образцам пород, в которых U(VI) был восстановлен, добавляли нитрат, U(VI) вновь появлялся в растворе (рис. 4.4). Параллельные эксперименты с диссимиляторным восстановлением Fe(III), U(VI) и нитрата микроорганизмами *Geobacter metallireducens* показали, что нитрат ингибировал восстановление Fe(III) и U(VI) в суспензиях клеток, которые были выращены с нитратом как акцептором электронов, но не в клетках, выращенных с Fe(III). Суспензии *G. Metallireducens*, выращенного с нитратом, окисляли Fe(II) и U(IV), при этом нитрат служил акцептором электронов [104].

Нитрат может влиять на микробиальное восстановление U(VI) несколькими способами. Так, в исследованиях [85, 104] было показано, что для *G. metallireducens* и *S. putrefaciens* некоторые диссимиляторно восстанавливающие Fe(III) микроорганизмы, способные использовать в качестве

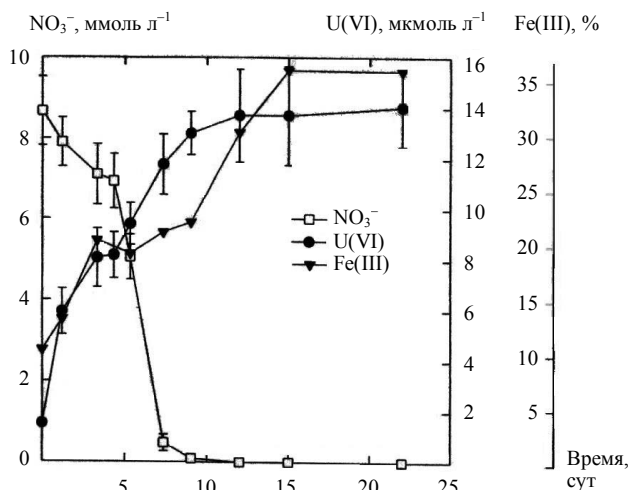


Рис. 4.4. Восстановление нитрата и формирование U(VI) и Fe(III) при добавлении нитрата к образцам пород, в которых Fe(III) и U(VI) были уже полностью восстановлены [104]

Точки данных – среднее по трем анализам. Линейки ошибок обозначают одно стандартное отклонение.

акцептора электронов и нитрат, и Fe(III), могут предпочтительно восстанавливать нитрат, если доступны оба акцептора электронов, даже в присутствии высоких концентраций донора электронов. Эксперименты с *G. metallireducens* показали, что аналогичным образом нитрат-ион восстанавливается предпочтительнее урана (VI). Поэтому возможно, что нитрат будет препятствовать восстановлению U(VI) [257, 281–283]. Однако это может быть не единственным объяснением ингибирующего воздействия нитрата на восстановление Fe(III) и U(VI). Как показали эксперименты с *G. sulphurreducens*, нитрат не оказывал никакого влияния на восстановление металла диссимиляторно восстанавливающими микроорганизмами, которые не могут использовать нитрат как альтернативный акцептор электронов. Возможно, суммарного восстановления Fe(III) и U(VI) в присутствии нитрата не происходит по той причине, что образовавшиеся Fe(II) или U(IV) будут вновь быстро окислены до Fe(III) или U(VI) и нитрат при этом может служить акцептором электронов. Эксперименты с *G. metallireducens* позволили предположить, что окисление U(IV) могло быть частично реализовано непосредственно микроорганизмами, которые могут совмещать этот процесс с восстановлением нитрата [104].

Другой возможный механизм – абиотическое окисление U(IV) свежеосажденными оксидами Fe(III), которые сформировались в результате микробиального окисления Fe(II) совместно с восстановлением нитрата. В работе [230] было показано, что такие высокореактивные оксиды Fe(III) могут абиотически окислять U(IV). Добавление Fe(II) стимулировало окисление U(IV) в содержащих нитрат клеточных суспензиях *G. metallireducens*, по-видимому, из-за того, что Fe(III), образовавшийся в результате окисления Fe(II) в клеточных суспензиях, абиотически окислял часть U(IV). Кроме того, в случае, когда в горных породах после восстановления нитрата накапливался нитрит, окисление U(IV) могло отчасти быть результатом абиотической реакции между нитритом и U(IV). Однако в образцах пород, стерилизованных при высокой температуре, абиотическое окисление U(IV) с нитритом происходило медленно по сравнению с окислением при добавлении нитрата к природным горным породам. В водовмещающих породах могут действовать и прямые, и косвенные механизмы. Независимо от того, какой механизм преобладает, результирующее влияние на геохимию урана одинаково [104].

Однако микробиальная активность в загрязненных подповерхностных средах часто сдерживается недостаточной доступностью углерода [94]. Но после развития более плотной растительности может начаться нитрат- и Fe(III)-восстановительная активность микроорганизмов и повлиять на подвижность металлов. Иногда добавление экстракта дрожжей как источника углерода стимулирует восстановление нитрата и Fe(III) в экспериментах с микрокосмами, показывая потенциальную способность природного микробного сообщества к этим восстановительным процессам [61].

4.4.4. Фосфат-ион

Фосфаты являются обычными поверхностными и подповерхностными добавками, эффективно удерживающими уран в загрязненных почвах или породах благодаря формированию устойчивых соединений [160–162, 164]. При этом происходит ингибирование процесса восстановления $U(VI)$.

Известны некоторые бактерии (*Alcaligenes*, *Acinetobacter*, *Arthrobacter*, *Azospirillum*, *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Rhizobium* и др.), способные растворять минералы фосфата [263] и таким путем усиливать реабилитацию загрязненных ураном природных сред *in situ* методом добавки фосфата. Эти разновидности бактерий обычно присутствуют в почвах и донных отложениях. Принято считать, что основной механизм растворения минерального фосфата – действие органических кислот, синтезируемых микроорганизмами. Продуцирование органических кислот приводит к подкислению почвенной среды.

Авторы [164] провели эксперименты по влиянию добавок фосфата на подвижность урана. Использовались два образца отложений: один из ручья Tims Branch (на территории ядерного могильника Savannah River Site Министерства энергетики США вблизи г. Aiken, SC) и другой из траншеи на территории Хенфордского комплекса (предприятие Министерства энергетики США в шт. Вашингтон, см. раздел 2.3.3). Ручей Tims Branch был загрязнен ураном и другими металлами (Ni, Al, Cr, Cu, Cd), поступавшими от производства ядерного топлива. Отложения Хенфорда не были загрязнены, и для повышения содержания урана к образцу добавлялся матричный раствор U. Обогащенные ураном отложения Хенфорда использовались для оценки подвижности урана после смешивания с добавками. Кроме того, часть этих отложений стерилизовалась для определения влияния микробиальной активности на экстрагируемость U. В экспериментах были использованы два вида микроорганизмов (*Alcaligenes piechaudii* и *Pseudomonas putida*) и четыре вида добавок фосфата (минеральный, биогенный, фитат² кальция и фитат натрия). Минеральный фосфат ($Ca_5(PO_4)_3OH$) – это апатит из Северной Каролины (NCA). Фитат кальция (CaP) – органическое вещество, при гидролизе и минерализации которого выделяется неорганический фосфат-ион PO_4^{3-} , что приводит к последующему удерживанию загрязнителя-металла путем формирования нерастворимых вторичных осадков его фосфата. Биогенный апатит (BA) – это кости рыб. Биогенный апатит относительно растворим, что делает его непосредственно доступным для взаимодействия с загрязненными почвами и отложениями [207]. Для выявления действия микроорганизмов использовались также стерилизованные образцы NCA, CaP и BA [164]. Более подробно механизмы удаления урана из подземных вод посредством фитата и биогенного апатита рассмотрены в разделе 6 «Использование геохимических барьеров для реабилитации подземных вод».

² Фитаты – органические соединения фосфора растительного происхождения.

Из-за формирования осадков нерастворимого фосфата урана все изученные добавки фосфата (рис. 4.5) снижали водные концентрации U более чем на 90%, тем самым уменьшая возможности восстановления урана (VI). Ранжирование обработок по эффективности удаления U из водной фазы следующее: фитат кальция (CaP) > апатит Северной Каролины (NCA) > биогенный апатит (BA) > апатит из Флориды (FA) > *A. piechaudii* (M1) > *P. putida* (M2) > органическая глина (OC) > фитат натрия (NaP).

Микробиальные добавки M1 и M2 к обработанным фосфатом образцам отложений немного повышали концентрацию урана в растворах (рис. 4.6). Апатит из Флориды совместно с *P. putida* (M2) показал небольшое снижение концентрации U, скорее всего из-за сорбции. Значения коэффициента распределения (K_d) для урана в образцах, обработанных фосфатом BA и CaP, существенно уменьшились в присутствии микроорганизмов (рис. 4.7).

Результаты [164] показали, что в присутствии изученных микроорганизмов (*Alcaligenes piechaudii* и *Pseudomonas putida*) эффективность воздействия фосфата на сорбцию урана снижалась, на что указывают значения K_d (рис. 4.7).

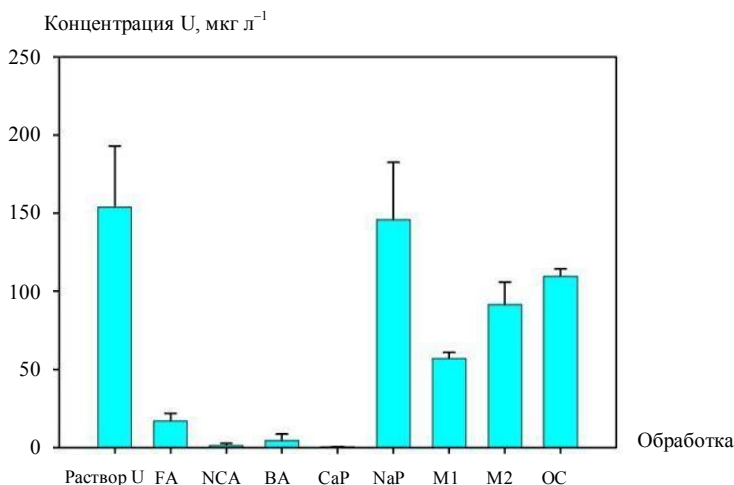


Рис. 4.5. Удаление водного U при обработках фосфатами и микроорганизмами [164]:

FA – апатит из Флориды, NCA – апатит из Северной Каролины, BA – биогенный апатит, CaP – фитат кальция, NaP – фитат натрия, M1 – *A. piechaudii*, M2 – *P. putida*, OC – органическая глина (отношение добавка / жидкость = 0,15 г / 30 мл). Линейки ошибок представляют стандартные отклонения.

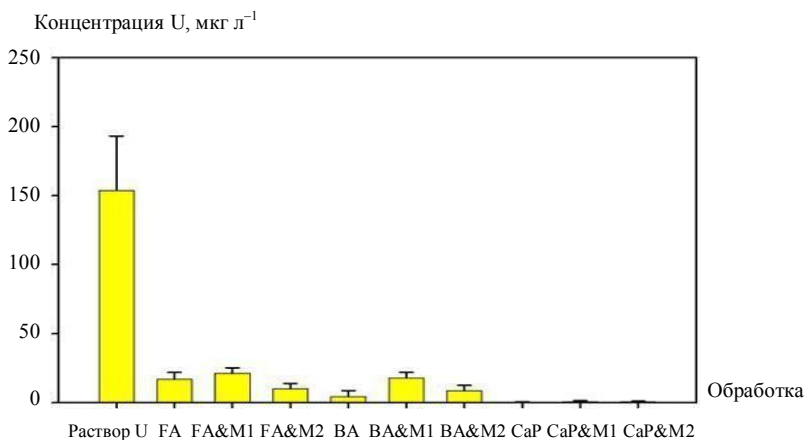


Рис. 4.6. Влияние микробиальной обработки на эффективность добавки фосфата [164]:

FA – апатит из Флориды, BA – биогенный апатит, CaP – фитат кальция, M1 – *A. piechaudii*, M2 – *P. putida*.

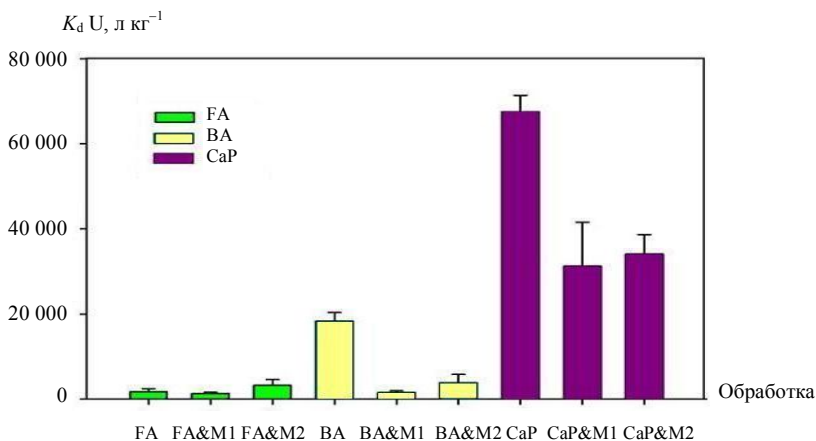


Рис. 4.7. Влияние микроорганизмов на значения K_d [164]:

Обозначения см. на рис. 4.6

4.4.5. Гумусовое вещество и пигменты

Гумусовое вещество играет значительную роль в удерживании металлов путем формирования комплексов на поверхности оксидов. Хотя природное гумусовое вещество повсеместно присутствует в почвах, его количество и специфические характеристики значительно варьируют. Способность микробиального сообщества продуцировать соединения типа гумуса открывает возможность увеличения сорбционной способности почв для металлов. К таким соединениям относятся природные пигменты класса меланинов.

В исследованиях [293] продемонстрирован физиологический потенциал подповерхностных бактерий производить природные пигменты, способные связывать уран (VI) в неподвижные формы в течение длительных периодов времени. На примере пигмента пиомеланина показана способность метаболитов формировать комплексные соединения урана в зависимости от pH и концентрации пигмента (рис. 4.8). При pH 4 было достигнуто почти полное связывание урана в количестве 100 мкг л^{-1} для всех проанализированных концентраций пигмента. При pH 4 добавки пиомеланина значительно увеличивали адсорбцию урана гетитом и в меньшей степени илли-том (рис. 4.9).

Однократное добавление питательного вещества – тирозина – к почве стимулировало способность местных микроорганизмов вырабатывать пиомеланин, что приводило к удерживанию урана в течение длительного времени (примерно 13 месяцев).

Таким образом, в присутствии гетита или иллита пиомеланин увеличивал удерживание U этими минералами, а почвы, обогащенные дополнительными питательными веществами, демонстрировали повышенную способность удерживать уран [293].

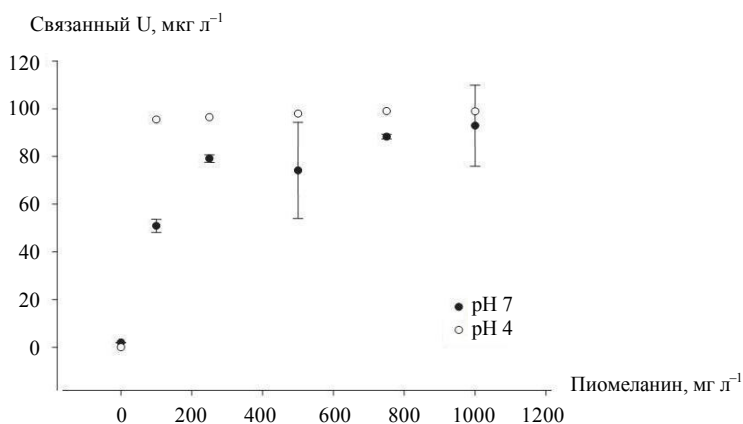


Рис. 4.8. Взаимодействия U с пиомеланином [293]

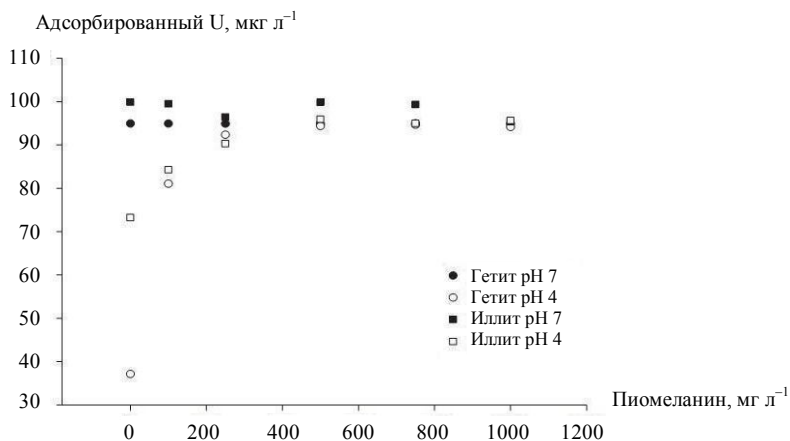


Рис. 4.9. Адсорбция урана гетитом и иллитом (10 мг л^{-1}) в зависимости от концентрации пиомеланина [293]

В целом, использование изолирующих агентов для трансформации радионуклидов при их низком содержании в загрязненных почвах или отложениях открывает значительный потенциал для экологической реабилитации почв.

5. УДАЛЕНИЕ УРАНА ИЗ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ

5.1. Фиторемедиация и хелатирующие агенты

Такие виды деятельности человека, как добыча и переработка U, депонирование загрязненных промышленных отходов на поверхности земли и применение удобрений приводили к загрязнению ураном сельскохозяйственных почв и почв промышленных районов. Вопреки обычным, более агрессивным методам реабилитации почвы, связанным с выемкой и промыванием почв, фиторемедиация по существу не нарушает структуру и плодородие почвы и вызывает только минимальные экологические возмущения [315]. Фитоэкстракция – это использование высших растений для удаления загрязнителей из окружающей среды [256]. Главный фактор, сдерживающий потенциальное использование фитоэкстракции, – ограниченная доступность радионуклидов для растений [119].

Фитодоступность U может быть увеличена добавлением хелатирующих агентов или лигандов [66, 92, 142, 272]. Комплексы с полидентатными лигандами обычно намного более устойчивы, чем с монодентатными. В матрице почвы селективное комплексообразование одного металла в присутствии другого зависит от разности между термодинамическими константами устойчивости для этих двух металлов.

Синтетический хелатирующий агент этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) была широко протестирована на способность увеличивать фиторемедиацию, поскольку она эффективно повышает растворимость металла в почвах [200, 272]. Однако ЭДТА довольно устойчива в почвах и ее период полураспада составляет 6 месяцев. Это увеличивает риск выщелачивания металла и его последующей миграции до подземных вод. Кроме того, ЭДТА очень фитотоксична [70]. Низкомолекулярные органические кислоты были протестированы как природная альтернатива с более короткими периодами полураспада в окружающей среде и меньшей токсичностью, чем синтетические хелаты. Органические кислоты известны своим влиянием на растворимость важнейших и токсичных ионов в ризосфере непосредственно путем окисления, хелатирования, осаждения и окислительно-восстановительных реакций либо косвенно через их положительное влияние на рост и активность бактерий [100, 212].

Авторы [284] нашли высокие скорости биологического распада цитрата (ион лимонной кислоты) в известковых почвах. Приблизительно одна треть введенного в почву цитрата была минерализована в пределах первых 24 ч после применения. Авторы [92] сообщили о четырех- и 334-кратном повышении концентрации растворенного U в околонеутральной промышленно загрязненной почве (рН 6,8) после 24 ч инкубаций со щавелевой (25 ммоль кг⁻¹) и лимонной (16,7 ммоль кг⁻¹) кислотами, соответственно. Авторы [142] наблюдали 58- и 200-кратное повышение концентрации U в почвенном растворе после применения лимонной кислоты с нагрузкой 5 и 20 ммоль кг⁻¹, соответственно, в то время как ЭДТА в количестве 5 ммоль кг⁻¹ не оказывала никакого влияния на концентрацию урана. В экспериментах [272] в присутствии лимонной кислоты с нагрузкой 20 ммоль кг⁻¹, внесенной на почвы с контрастирующими значениями рН и других параметров, было удалено от 50 до 87% адсорбированного U (600 мг кг⁻¹ почвы). Авторы показали, что эффективность лимонной кислоты зависела от характеристик почвы, например меньший отклик давали известковые почв. Авторы [213] также отмечали, что подвижность тяжелых металлов в известковых отложениях снизилась до исходного уровня в течение семи суток после применения лимонной кислоты с нагрузкой 50 ммоль кг⁻¹.

5.2. Сравнительная оценка влияния хелатирующих агентов на выщелачивание урана

Для повышения растворимости металлов в почвах были предложены легко биоразлагаемые хелатирующие агенты типа NTA (нитрилотриуксусная кислота) и EDDS (S,S-этилендиаминдиянтарная кислота) [123, 172, 200, 214, 254]. Эти хелаты менее устойчивы в почвах, чем ЭДТА; опубликованные периоды полураспада составляют 3–7 суток для NTA [60, 287] и 2,5 суток для EDDS [180]. Поэтому использование этих хелатов могло создавать меньший риск миграции металла за пределы участка и загрязнения подземных вод [51, 214].

В работе [91] оценивалось влияние пяти биоразлагаемых добавок на выделение U в раствор в загрязненных почвах. В исследование были включены три почвы: одна с относительно высоким фоновым уровнем U и две, загрязненные U от промышленных стоков. Почвы обрабатывались лимонной кислотой, смесью NH₄-цитрата и лимонной кислоты (NH₄CCA), щавелевой кислотой, EDDS или NTA – все в количестве 5 ммоль кг⁻¹ сух вес. Концентрация U в растворе отслеживалась в течение двух недель. Все добавки повышали концентрацию U, но лимонная кислота и смесь NH₄CCA были наиболее эффективны, приводя к увеличению в 479 раз. Для щавелевой кислоты, EDDS и NTA повышение концентрации U в растворе составило от 10 до 100 раз.

В экспериментах описанных в работе [92], лимонная кислота в 112 раз лучше, чем щавелевая, десорбировала U из почвы после 3 суток инкубации. В экспериментах [91] показано, что после 3 суток лимонная кислота выщелачивала в раствор максимум в 9 раз больше U по сравнению со щавелевой кислотой. Предыдущие исследования показали, что в щелочных почвах действие лимонной кислоты было менее эффективным, поскольку она быстрее разрушалась [213, 272, 284]. Поэтому относительная эффективность лимонной кислоты по сравнению со щавелевой, наблюдавшаяся в [91], могла быть вызвана более быстрой деградацией лимонной кислоты в нейтральных почвах.

Можно предположить, что различия в подвижности U между добавками были связаны с устойчивостью комплексов с ураном. Термодинамические константы устойчивости комплексов с ураном ($\log K$) соответствуют последовательности: EDDS (10,7) > NTA (9,50) > лимонная кислота (8,96) > щавелевая кислота (6,36) [151, 206, 231]. Это позволяло предположить, что EDDS и NTA могли экстрагировать из почв больше U, чем лимонная и щавелевая кислоты. Однако в [91] наблюдался следующий порядок эффективности выщелачивания: лимонная кислота и NH_4CCA > NTA > EDDS и щавелевая кислота.

Другие металлы, присутствующие в почвах, например Fe, Al и макрокатионы Ca, Mg, конкурируют с U за комплексообразование с хелатами [148]. Значения $\log K$ для Fe с хелатами следующие: лимонная кислота – 10,9, щавелевая кислота – 10, EDDS – 22 и ЭДТА – 15,9 [171, 231]. Для всех изученных авторами [91] добавок Fe имело более высокую константу устойчивости, чем U. Концентрации Fe в почвенном растворе нескольких образцов почв также были выше в 10–27 раз, чем концентрации U. Значение отношения $\log K(\text{U}) / \log K(\text{Fe})$ было наибольшим для лимонной кислоты, далее следовали щавелевая кислота, NTA и EDDS, что подобно порядку эффективности выделения U в почвенный раствор. Значения $\log K$ для Al примерно равны или выше, чем для U: для щавелевой кислоты $\log K(\text{Fe}) = 6,2$ (U – 6,36), для EDDS 14,8 (U – 10,7) и для NTA 11,4 (U – 9,50) [231]. Следовательно, хелаты будут скорее формировать комплексы с Fe и Al, чем с U. Для макрокатионов Ca и Mg значение констант устойчивости $\log K$ для всех указанных добавок ниже, чем для U.

Карбонаты уранила типа $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ и $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ имеют очень высокие значения $\log K = 21,84$ и $16,61$, соответственно [129], и сильное связывание U с карбонатами в почвах препятствовало комплексообразованию с добавленными хелатами.

В целом, эффективность добавок лучше прогнозировалась по относительному родству хелата к Fe, чем к U.

6. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ ДЛЯ РЕАБИЛИТАЦИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Известно, что оксиды железа и марганца – важные накопители тяжелых металлов в почвах и горных породах [39, 208, 269]. Формирование реактивных вторичных минералов может приводить к существенному природному накоплению некоторых элементов в локальных эпигенетических зонах, называемых *геохимическими барьерами*, где условия миграции элемента резко изменяются [4, 8, 26, 141, 307]. Геохимические процессы, ведущие к формированию или исчезновению геохимических барьеров, могут быть связаны с микробиальной активностью [44, 247].

В ходе процессов восстановления и растворения оксидов марганца и железа анаэробными микроорганизмами адсорбированные тяжелые металлы могут выделяться в раствор [62, 69, 107, 184, 185]. Восстанавливающие металл и сульфат микроорганизмы способны удерживать некоторые металлы путем их прямого ферментативного восстановления до неподвижной формы. Однако в некоторых случаях микробиальное восстановление металла (например, арсената) ведет к формированию более подвижной разновидности [114, 188, 247]. Микроорганизмы могут также косвенно способствовать восстановлению металлов, вырабатывая восстановители, например, Fe(II) или сульфид [113, 173, 182, 205]. При изменении окислительно-восстановительных условий металлы могут вновь перейти в подвижное состояние посредством химических или микробиологических механизмов [62, 69, 107].

На примере района бывших рудников вблизи г. Ronneburg (Тюрингия, Германия) [147], где добыча урана вызвала серьезные загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами, включая радионуклиды, был показан процесс формирования геохимического барьера. На этих предприятиях низкосортную урановую руду (черные сланцы) выщелачивали кислыми шахтными водами (рН 2,7–2,8) и разбавленной серной кислотой. Оставшиеся материалы отвала удалялись в ходе реабилитации территории. Однако в расположенных ниже породах сохранялись повышенные концентрации тяжелых металлов из-за просачивания фильтрата через основание отвала в ходе горных работ [64, 122]. В неоднородном цементированном слое – орштейне – песчаного суглинка в зоне мелководного водоносного горизонта встречались повышенные концентрации As, Cd, Ni и U. Сформировавшиеся

ортштейны в основном состояли из гетита [64]. В Ronneburg самые высокие концентрации первоначально растворенных металлов наблюдались выше или в пределах слоя ортштейна, поскольку его низкая проницаемость замедляла движение металлов в аэробной среде. Пористость, как правило, была понижена из-за осаждения вторичных фаз и гелей, которые могут покрывать и склеивать частицы твердой фазы [121]. Цементированные слои часто наблюдаются при переходе между окислительными и восстановительными зонами с высокой изменчивостью pH и *Eh*. Осаждение вторичных фаз запечатывает поровое пространство ортштейна, ограничивает процесс аэрации и может способствовать развитию активности анаэробных микроорганизмов, восстанавливающих металлы [61].

Для накопления тяжелых металлов часто более важны оксиды марганца из-за их большой площади поверхности и низкой точки нулевого заряда, чем оксиды железа [87, 208]. Формирование геохимических барьеров, подобных цементированным слоям или ортштейнам, при низком содержании сульфида и карбоната также было описано для хвостов полиметаллических руд [121].

Геохимический барьер можно сформировать, используя соединения фосфора как изолирующего агента для преобразования радионуклидов при низких концентрациях в загрязненных почвах, отложениях и горных породах. Это открывает значительный потенциал для долговременной экологической реабилитации загрязненных сред [224]. Правильно подобранные добавки фосфата, внесенные в загрязненные отложения или почвы, могут эффективно снижать подвижность, биодоступность и токсичность металлов. Добавки фосфата можно применять к загрязненным отложениям как активное покрытие. В отличие от пассивного, активное, или реактивное покрытие включает использование покрывающих материалов, которые реагируют с загрязнителями в отложениях, снижая их токсичность или биодоступность. Активное покрытие – это высокоразвитая технология, имеющая значительный потенциал для более долговременных решений, которые избегают остаточных рисков, обусловленных миграцией загрязнителя через покрытие или его дефекты.

Фитат кальция удаляет загрязнители тем же способом, что и минералы апатита (см. раздел 4.4.4 «Фосфат-ион»). Недавние исследования [150, 225–227] позволили предположить, что фитат можно применять в растворимой форме для внесения в глубокие загрязненные отложения, где он подвергается различным реакциям, которые в конечном счете приводят к осаждению металлов-загрязнителей с фосфатом. Взаимодействия металлов с фитатом кальция могут привести к внутри- и межмолекулярному связыванию и в результате – к одновременному формированию многочисленных мономерных и полимерных разновидностей, что может вызвать соосаждение нестехиометрических твердофазных смесей по мере увеличения отношения «металл : лиганд» [318]. Было показано, что присутствие в природной среде ионов металлов, подобных Ca^{2+} , оказывало положи-

тельное воздействие на обмен иона металла-загрязнителя и его минерализацию в присутствии фитата [225]. Металлы-загрязнители могут соосаждаться или обмениваться с ионами кальция в фитате Са при концентрациях, недостаточных для собственно осаждения [318]. Хотя соосаждение или обмен металла с фитатом Са может первоначально понизить растворимость металла-загрязнителя, К. L. Nash с коллегами [150, 225–227] предположили, что при гидролизе и минерализации фитата Са выделяется неорганический ион PO_4^{3-} , и это может привести к последующему удерживанию загрязнителя путем формирования нерастворимых вторичных осадков фосфата загрязнителя – как при добавлении апатита или гидроксиапатита к загрязненным металлами отложениям или почвам.

Уран может реагировать с апатитом, формируя минеральные фазы группы отунита – 40 разнообразных минералов с общей формулой $\text{M}(\text{UO}_2\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [55]. Минералы апатита, как известно, реагируют со многим переходными и тяжелыми металлами, металлоидами и радионуклидами, быстро формируя вторичные осадки фосфата, устойчивые в широком диапазоне геологических условий [29, 202, 203, 319, 320]. Синтетический апатит использовался для удерживания урана и его дочерних продуктов [115, 149, 222], а также для снижения водных концентраций U до значений, близких к стандарту питьевой воды, в серийных равновесных экспериментах с двумя различными стратами отложений с содержанием общего урана 1703 и 2100 мг кг^{-1} [29].

Кости придонных рыб (биогенный апатит) также были очень эффективны для удаления растворенного урана из синтетических подземных вод, и при высоких нагрузках урана формировался кристаллический отунит (фосфат уранила кальция) [55, 320].

Роль бактерий в технологии реабилитации загрязненных ураном почв и отложений с применением фосфата необходимо тщательно исследовать. Значительное внимание следует уделить возможности увеличения нисходящей миграции урана и других элементов, обусловленного бактериальными добавками, чтобы препятствовать вторичному загрязнению подземных вод или окружающих территорий [164].

Исследование [255] показало, что наряду с технологиями реабилитации подземных вод по методу «откачки и очистки» («pump and treat») используются *водопроницаемый реактивный барьер* с наполнителем из гранул железа нулевой валентности и *биологический барьер* (природный или инженерный) для биоремедиации *in situ*, что является наиболее рентабельным. Биоремедиация *in situ* включает активизацию местных микробных популяций для разложения или осаждения загрязнителей. Обычная методика откачки и очистки не всегда пригодна для удаления урана, поскольку при откачке воды возможно изменение его форм, что может сопровождаться сорбцией урана на материнских породах [16]. При биоремедиации *in situ* и растворенный, и сорбированный U(VI) может быть восстановлен и удержан бактериями. В природных водоносных горизонтах, вероятно,

будет присутствовать смесь культур нитрат-, метал- и сульфатредуцирующих бактерий [33, 116, 136, 229]. В присутствии источников углерода, азота и фосфора и адекватных акцепторов электронов рост этих бактерий будет стимулироваться в следующем порядке: денитрифицирующие, восстанавливающие металлы и наконец сульфатредуцирующие бактерии [15, 199, 229].

В природных условиях *морской среды* восстановление $U(VI)$ в анаэробных отложениях – самый важный процесс связывания и удаления растворенного урана [78, 159, 194, 198].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Тяжелые металлы и радиоактивные элементы часто попадают в геологическую среду как смешанное загрязнение от горнорудных, плавильных и обрабатывающих предприятий и представляют важную проблему загрязнения окружающей среды. Загрязнение ураном подземных вод, почв и горных пород особенно опасно из-за длительной токсичности соединений урана. Ободеженный уран является побочным продуктом процесса обогащения урана, применяемого в производстве атомной энергии, и состоит приблизительно из 99,275% ^{238}U , 0,72% ^{235}U и 0,005% ^{234}U . Радиоактивность ^{234}U на несколько порядков больше, чем ^{238}U , а радиоактивность ^{235}U приблизительно в семь раз выше, чем ^{238}U . Однако опасности, связанные с ураном, обусловлены, главным образом, его токсичностью как тяжелого металла, а не его радиоактивностью. Атмосферный перенос, водная и биологическая миграция – доминирующие механизмы миграции урана в окружающей среде. Содержание урана в земной коре и морской воде – 2,7 мкг г⁻¹ и 3,3 мкг л⁻¹, соответственно. С другой стороны, в химически окислительных и восстановительных системах подземных вод находили уран в количестве 0,1–100 мкг г⁻¹ и менее 0,1 мкг г⁻¹, соответственно.

На воздухе металлический уран легко окисляется до U(VI), который обычно присутствует в природе в форме иона уранила UO_2^{2+} . Другие разновидности урана, например четырех-, пяти- и трехвалентный, менее распространены, чем U(VI), и могут существовать только при специфических химических условиях. Например, четырехвалентный уран находят во влажных почвах с низким окислительно-восстановительным потенциалом.

Подвижность урана является результатом окислительно-восстановительных реакций и реакций комплексообразования. Уран может формировать комплексы с присутствующими в подземных водах ионами, такими как OH^- , CO_3^{2-} , F^- , PO_4^{3-} и SO_4^{2-} , и / или адсорбироваться (например, гуминовыми и фульвокислотами). Перенос урана в подземные воды в окислительном состоянии U(VI) осуществляется в виде устойчивых комплексов с карбонат-ионом.

Основной вклад в природное удерживание урана в твердой фазе вносят процессы сорбции, ионного обмена, осаждения и окисления / восстановления.

Уран взаимодействует со всеми компонентами почв или горных пород, например с глинистыми минералами, оксидами алюминия и железа, органическим веществом и микроорганизмами. Сорбция U сильно зависит от

pH раствора, определяющего состав растворенных и поверхностных форм и поверхностный заряд поглотителя. Ион уранила (UO_2^{2+}) сорбируется на отрицательно заряженных поверхностях глинистых минералов, полуторных оксидов и органических соединений. С повышением pH благодаря выделению протонов становятся доступными дополнительные отрицательно заряженные связывающие участки на поверхностях. С другой стороны, с повышением pH имеется тенденция к увеличению концентрации карбоната-иона, который является наиболее важным комплексующим агентом для уранил-иона. При pH выше 6 доля урана закомплексованного карбоната-ионом, возрастает, что ведет к увеличению его подвижности в почве [165]. Максимальные концентрации урана в почвенном растворе наблюдались при **щелочном pH, высоких концентрациях неорганического углерода и низких значениях катионообменной способности почв и пород, содержания органического вещества, глины, уровней аморфного Fe и фосфата**. Уран образует устойчивые комплексные соединения с фосфат-ионом. Фосфаты являются обычными поверхностными и подповерхностными добавками, эффективно удерживающими уран в загрязненных почвах или породах [160–163], что позволяет предложить экономичную, простую и экологически безопасную альтернативу для реабилитации загрязненной окружающей среды. Правильно подобранные добавки фосфата, внесенные в загрязненные почвы или горные породы, могут эффективно снижать подвижность, биодоступность и токсичность урана.

Высокая изменчивость наблюдаемых значений коэффициента распределения, K_d , между твердой и жидкой фазами почвы при выделении одного конкретного свойства почвы продемонстрирована авторами [288], выполнившими критическую компиляцию значений K_d , предлагаемых для использования по умолчанию в экологических оценках. Наибольшие значения K_d соответствуют глинистым и органическим почвам (диапазон наблюдений 33–395 100 л кг⁻¹), наименьшие – суглинистым и песчаным почвам (0,03–4500 л кг⁻¹), но изменчивостью нельзя пренебрегать. Поэтому неопределенность, связанная со значениями K_d или концентрациями U в почвенном растворе, – фракции, доступной для миграции и поглощения, – будет в результате приводить к высокой изменчивости в прогнозах.

Площадь поверхности – одно из множества свойств системы, которые определяют степень сорбции U наряду с другими важными переменными, включая концентрации лиганда и pH. Однако для сорбции U(VI) сложными материалами типа почв требуется способ оценки значения K_d , устраняющий влияние площади поверхности. Если ее можно измерить или если доступны данные по сорбции U сопоставимыми материалами с известной УПП при сходных химических условиях, то можно использовать величину $K_a = K_d / \text{УПП}$. Знание изменчивости K_a в присутствии лигандов также могло бы помочь ограничить диапазоны значений K_d в сложных системах. Этот метод оценки K_d может быть полезен при отсутствии детального понимания сорбционных свойств всех составляющих фаз в сложном мате-

риале. Предпочтительно K_d следует рассчитывать только для ограниченного диапазона химических условий, или когда имеются ясно понимаемые соотношения K_a с химией урана.

Хорошо известны трудности получения полевых данных. Поэтому мощным инструментом оценки риска при загрязнении геологической среды соединениями урана становится компьютерное моделирование миграции урана в поверхностных и подповерхностных системах. Так, серия модельных расчетов равновесия и кинетики сорбции и полученные прогнозы трансформаций и миграции урана для оценки экологического риска показали, что при повышении pH от 3,5 до 5,0 сорбция урана увеличивается от 0 до 100%. Моделирование кинетики продемонстрировало, что **сорбция является быстрым процессом**, тогда как моделирование миграции обедненного урана с учетом растворенных форм, окислительно-восстановительных реакций, осаждения и сорбции показало, что **миграция является относительно медленным процессом**.

Распространение урана, обусловленное миграцией с инфильтрующимися и подземными водами, было оценено на основе четырех крайних вариантов сочетания климатических условий и способов введения урана. Модельные расчеты показали, что миграция урана была медленной из-за низкой скорости инфильтрации и низкой концентрации урана. Кроме того, одномерное моделирование поведения урана демонстрирует, что природная очистка от загрязнения может быть медленным процессом из-за низкой скорости потока подземных вод и слабо обратимых реакций сорбции и осаждения урана [71].

В своей окисленной форме – $U(VI)$ – уран существует как относительно подвижный ион уранила (UO_2^{2+}), особенно в карбонатных растворах, где формируются водные карбонатные комплексы урана. Напротив, при восстановительных условиях уран присутствует в более низком состоянии окисления – $U(IV)$ – и обычно формирует относительно нерастворимые твердые фазы типа уранинита (UO_2) [78].

Биологическое восстановление урана было предложено как метод его удаления из *подземных вод* путем восстановительного осаждения [16, 18, 19, 36, 38, 108, 110, 114, 120, 132, 155, 188–190, 193, 194, 246, 290–292, 296]. Продукт восстановления урана – уранинит (UO_2), почти нерастворимый минерал при восстановительных условиях [175, 191, 195, 197, 239].

Благодаря общему снижению растворимости и, следовательно, подвижности урана процессы восстановления играют важную роль в круговороте и в некоторых случаях в природном истощении урана [56, 112, 188, 196, 224, 280]. Процесс восстановления и сопутствующего удерживания $U(VI)$ почвами, отложениями и горными породами часто облегчается диссимбиотично восстанавливающими бактериями, которые совмещают окисление углерода с восстановлением окисленных металлов [120, 183, 188]. Микробиальное восстановление растворенного урана (VI) до нерастворимой формы $U(IV)$ играет важную роль в геохимическом цикле урана

и служит механизмом биоремедиации загрязненных вод. Осаждение U(IV) в анаэробных морских осадках является глобальным стоком для растворенного урана. Восстановительное осаждение в донных отложениях прудов-отстойников, содержащих водоросли, способствует очистке промышленных сточных вод [280]. Загрязнение ураном подземных вод представляет специфическую проблему, и микробиальное восстановление урана фактически изучается как стратегия реабилитации подземных вод, содержащих уран. Бактерии, способные восстанавливать уран, можно найти в подземных водах с различным химическим составом. Восстановители урана – это прежде всего восстановители сульфата, их деятельность можно активизировать добавлением питательных веществ к подземным водам не только с высокими, но и с низкими концентрациями сульфата. Для систем подземных вод и пород, бедных железом и сульфатом, может потребоваться добавление сульфата железа, чтобы осадить достаточное количество сульфида железа для защиты уранинита от повторного окисления в аэробных подземных водах.

Однако преобладающие геохимические условия могут резко изменить скорость микробиального восстановления U(VI): кальций снижает скорость восстановления, причем более высокие концентрации Ca увеличивают долю слабореактивной разновидности $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$, в которой уран трудно доступен для восстановительных процессов. Оксиды железа нелинейно влияют на восстановление U(VI). Гетит и гематит действуют как сорбенты Ca и в результате снижают долю $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$. Ферригидрит служит конкурирующим акцептором электронов при низких концентрациях Ca, но не препятствует восстановлению U(VI), присутствующего в связанной форме $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$. В итоге, растворенный Ca и связанные комплексы U(VI) будут снижать скорость восстановления, но смещение геохимических факторов, вызванное, например, Fe(III)-оксидами, поможет гарантировать восстановление U(VI) с приемлемой скоростью [20].

Нитрат-ионы являются конкурирующими акцепторами электронов и могут подавлять восстановление урана (VI). Однако, как только нитрат будет восстановлен, параллельно подобным способом продолжат восстанавливаться Fe(III) и U(VI), что наблюдалось в водоносных горизонтах, не содержащих нитрат [104], и уран фактически будет удаляться из подземных вод. При использовании микробиального восстановления U(VI) для осаждения урана (IV) из загрязненных вод необходимо добавить достаточное количество донора электронов для восстановления всего нитрата, чтобы эта стратегия оказалась успешной.

Микробиальное восстановление U(VI) способно удалить загрязнитель-уран из подземных вод и, на основе соответствующего инженерного решения, сконцентрировать уран в отдельных зонах в виде осадка. Это препятствует дальнейшей миграции загрязнения, однако уран остается в породах. Представленные результаты позволили предложить следующий подход: как только реабилитация загрязненных ураном подземных вод закончится,

необходимо извлечь осажденный уран, вводя нитрат в подповерхностную среду для стимулирования окисления $U(IV)$ и обеспечивая регенерацию концентрированного раствора $U(VI)$, который можно затем откачать на поверхность из скважины, расположенной ниже по потоку. Таким образом, последовательно манипулируя микробным сообществом, чтобы сначала восстановить $U(VI)$, а затем окислить $U(IV)$, можно реализовать простую и недорогую стратегию реабилитации загрязненных ураном подземных вод [104].

Представленные результаты позволяют предположить, что биоремедиация *in situ* может найти применение при очистке загрязненных ураном участков. Проектирование процесса биоремедиации от *U in situ* основывается на решении двух критических проблем:

- 1) присутствие бактерий, способных восстанавливать уран;
- 2) введение в загрязненные воды необходимых добавок.

Для первой проблемы проведенные исследования позволяют предположить, что восстановители урана повсеместно распространены в природе. Вторая проблема – чисто техническая, и существует множество ее решений [20].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Водяницкий Ю.Н.* Химические аспекты поведения урана в почвах (обзор литературы) // Почвоведение. – 2011. – №8. – С. 940–952.
2. *Дутова, Е. М.* Физико-химическое моделирование поведения урана в системе «вода – гранитоиды» / *Е. М. Дутова, А. Н. Никитенков* // Вестн. Томск. гос. ун-та. – 2010. – № 330. – С. 202–208.
3. *Зельдович, Я. Б.* К теории изотермы адсорбции Фрейндлиха // *Зельдович Я. Б.* Избранные труды. Химическая физика и гидродинамика. – М. : Наука, 1984. – С. 54–65.
4. *Крайнов, С. Р.* Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты / *С. Р. Крайнов, Б. Н. Рыженко, В. М. Швец*. – М. : Наука, 2004. – 677 с.
5. *Ладонин, Д. В.* Влияние основных почвенных компонентов на поглощение меди, цинка и свинца городскими почвами / *Д. В. Ладонин, М. М. Карпунин* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 17: Почвоведение. – 2008. – № 3. – С. 33–38.
6. *Лурье, Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии : изд. 4-е, перераб. и доп. – М. : Химия, 1971. – 454 с.
7. *Пальтиель, Л. Р.* Коллоидная химия : учеб. пособ. / *Л. Р. Пальтиель, Н. Ф. Волынец, Г. С. Зенин* // Сев.-зап. гос. заоч. техн. ун-т. – СПб. : СЗТУ, 2004. – 68 с.
8. *Перельман, А. И.* Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза) : 3-е изд. – М. : Недра, 1968. – 331 с.
9. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03 : утв. 27.04.2003; дата введения: 15.06.2003. – 2003. – URL: <http://www.dioxin.ru/doc/gn2.1.5.1315-03.htm>
10. *Рачкова, Н. Г.* Роль сорбентов в процессах трансформации соединений урана, радия и тория в подзолистой почве / *Н. Г. Рачкова, И. И. Шуктомов*. – СПб. : Наука, 2006. – 146 с.
11. *Савенко, А. В.* Сорбция UO_2^{2+} на карбонате кальция // Радиохимия. – 2001. – Т. 43, № 2. – С. 174–177.
12. *Филиппов, М. Ф.* Исследование сорбции U(VI) почвой из района хранилища радиоактивных отходов : препринт Р6-2008-5 / *М. Ф. Филиппов, Г. А. Божиков, М. В. Густова, О. Д. Маслов, М. В. Миланов, Ш. Цэрэнпил* ; Объединенный институт ядерных исследований. – Дубна : ОИЯИ, 2008. – 9 с.
13. *Филиппов, М. Ф.* Сорбция U(VI) почвой из района хранилища радиоактивных отходов ПХРАО Нови Хан в Болгарии / *М. Ф. Филиппов, Г. А. Божиков, М. В. Густова, О. Д. Маслов, М. В. Миланов, Ш. Цэрэнпил* // Радиохимия. – 2009. – Т. 51, № 1. – С. 67–69.

14. Шушков, Д. А. Сорбция радиоактивных элементов цеолитсодержащими породами / Д. А. Шушков, И. И. Шуктомова // Изв. Коми науч. центра УрО РАН. – 2013. – № 1(13). – С. 69–73.
15. Abdelouas, A. Reduction of U(IV) to U(IV) by indigenous bacteria in contaminated ground water / A. Abdelouas, Y. Lu, W. Lutze, E. Nuttall // J. of Contaminant Hydrology. – 1998. – Vol. 35, N 1. – P. 217–233.
16. Abdelouas, A. Chemical reactions of uranium in ground water at a mill tailings site / A. Abdelouas, W. Lutze, E. Nuttall // J. of Contaminant Hydrology. – 1998. – Vol. 34, N 4. – P. 343–361.
17. Abdelouas, A. Reduction of nitrate and uranium by indigenous bacteria / A. Abdelouas, W. Lutze, E. Nuttall // Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. Series IIA. Earth & Planetary Science. – 1998. – Vol. 327, N 1. – P. 25–29.
18. Abdelouas, A. Oxidative dissolution of uraninite precipitated on Navajo sandstone / A. Abdelouas, W. Lutze, E. Nuttall // J. of Contaminant Hydrology. – 1999. – Vol. 36, N 3–4. – P. 353–375.
19. Abdelouas, A., Lutze W., Nuttall E. Uranium contamination in the subsurface: characterization and remediation // Burns P.C, Finch R., eds. Uranium: Mineralogy, Geochemistry and the Environment. Reviews in Mineralogy. – 1999. – Vol. 38. – P. 433–473.
20. Abdelouas, A. Biological reduction of uranium in groundwater and subsurface soil / A. Abdelouas, W. Lutze, W. Gong, E. H. Nuttall, B. A. Strietmeier, B. J. Travis // Sci. Total Environ. – 2000. – Vol. 250, N 1–3. – P. 21–35.
21. Akçay, H. Aqueous speciation and pH effect on the sorption behavior of uranium by montmorillonite // J. of Radioanalytical & Nuclear Chemistry. – 1998. – Vol. 237, N 1–2. – P. 133–137.
22. Altmann, S., Bruno J. Using thermodynamic sorption models for guiding radioelement distribution coefficient (K_d) investigations for performance assessment : a status report. Part 2. – Paris: OECD-AEN/NEA, 2001. – 189 p. – по [166].
23. 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, N 3–4. – P. 205–225.
24. Ames, L. L. Sorption of trace constituents from aqueous solutions onto secondary minerals. I. Uranium / L. L. Ames, J. E. McGarrah, B. A. Walker // Clays & Clay Minerals. – 1983. – Vol. 31, N 5. – P. 321–334.
25. Ames, L. L. Sorption of uranium and radium by biotite, muscovite and phlogopite / L. L. Ames, J. E. McGarrah, B. A. Walker // Clays & Clay Minerals. – 1983. – Vol. 31, N 5. – P. 343–351.
26. Anderson, R. T. Microbial redox interactions with uranium: an environmental perspective / R. T. Anderson, D. R. Lovley // Interactions of Microorganisms with Radionuclides (Radioactivity in the Environment) / M. J. Keith-Roach, F. R. Livens (eds.). – Amsterdam, London : Elsevier Science, 2002. – P. 205–223.
27. 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, R. Dayvault, K. Karp, P. E. Long, D. R. Lovley, M. Lowe, S. Marutsky, D. R. Metzler, I. Ortiz-Bernad, A. Peacock, C. T. Resch, H. A. Vrionis, D. C. White // Appl. & Environ. Microbiol. – 2003. – Vol. 69, N 10. – P. 5884–5891.
28. Arda, D. Surface complexation modelling of uranyl adsorption onto kaolinite based clay minerals using FITEQL 3.2 / D. Arda, R. Apak, J. Hizal // Radiochimica Acta. – 2006. – Vol. 94, N 12. – P. 835–844.

29. *Arey, J. S.* Immobilization of uranium in contaminated sediments by hydroxyapatite addition / *J. S. Arey, P. M. Bertsch, J. C. Seaman* // *Environ. Sci. & Technol.* – 1999. – Vol. 33, N 2. – P. 337–342.
30. *Artinger, R.* A kinetic study of Am(III)/humic colloid interactions / *R. Artinger, J.-I. Kim, T. Schaefer, W. Schuessler* // *Environ. Sci. & Technol.* – 2002. – Vol. 36, N 20. – P. 4358–4363.
31. *Bachmaf, S.* Effect of sulfate, carbonate, and phosphate on the uranium(VI) sorption behavior onto bentonite / *S. Bachmaf, B. J. Merkel, B. Planer-Friedrich* // *Radiochimica Acta.* – 2008. – Vol. 96, N 6. – P. 359–366.
32. *Bachmaf, S.* Sorption of uranium(VI) at the clay mineral-water interface / *S. Bachmaf, B. J. Merkel* // *Environ. Earth Sci.* – 2011. – Vol. 63, N 5. – P. 925–934.
33. *Bachofen, R.* Microorganisms in the subsurface / *R. Bachofen, P. Ferloni, I. Flynn* // *Microbiological Research.* – 1998. – Vol. 153, N 1. – P. 1–22.
34. *Bain, J. G.* Modelling the closure-related geochemical evolution of groundwater at a former uranium mine / *J. G. Bain, D. W. Blowes, E. O. Frind, U. Jenk, R. Kahnt, K. U. Mayer, J. W. H. Molson* // *J. of Contaminant Hydrology.* – 2001. – Vol. 52, N 1–4. – P. 109–135.
35. *Barisic, D.* Radium and uranium in phosphate fertilizers and their impact on the radioactivity of waters / *D. Barisic, S. Lulic, P. Miletic* // *Water Research.* – 1992. – Vol. 26, N 5. – P. 607–611.
36. *Barnes, C. E.* Uranium geochemistry in estuarine sediments: controls on removal and release processes / *C. E. Barnes, J. K. Cochran* // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 1993. – Vol. 57, N 3. – P. 555–569.
37. *Barnett, M. O.* U(VI) Adsorption to heterogeneous subsurface media: application of a surface complexation model / *M. O. Barnett, P. M. Jardine, S. C. Brooks* // *Environ. Sci. & Technol.* – 2002. – Vol. 36, N 5. – P. 937–942.
38. *Barton, L. L.* Bacterial reduction of soluble uranium: the first step of in situ immobilization of uranium / *L. L. Barton, K. Choudhury, A. R. Groffman, K. Steenhoudt, B. M. Thomson* // *Radioactive Waste Management & Environ. Restoration.* – 1996. – Vol. 20, N 2–3. – P. 141–151.
39. *Basta, N. T.* Trace element chemistry in residual-treated soil: key concepts and metal bioavailability / *N. T. Basta, R. L. Chaney, J. A. Ryan* // *J. of Environ. Quality.* – 2005. – Vol. 34, N 1. – P. 49–63.
40. *Bednar, A. J.* Effects of organic matter on the distribution of uranium in soil and plant matrices / *A. J. Bednar, W. N. Brostoff, B. A. Frey, B. L. Johnson, S. L. Larson, V. F. Medina, D. S. Ulmer-Scholle* // *Chemosphere.* – 2007. – Vol. 70, N 2. – P. 237–247.
41. *Behrends, T.* Competition between enzymatic and abiotic reduction of uranium (VI) under iron reducing conditions / *T. Behrends, P. Van Cappellen* // *Chemical Geology.* – 2005. – Vol. 220, N 3–4. – P. 315–327.
42. *Bender, J.* Bioremediation and bioreduction of dissolved U(VI) by microbial mat consortium supported on silica gel particles / *J. Bender, M. C. Duff, M. Hill, P. Phillips* // *Environ. Sci. & Technol.* – 2000. – Vol. 34, N 15. – P. 3235–3241.
43. *Benner, S. G.* A full-scale porous reactive wall for prevention of acid mine drainage / *S. G. Benner, D. W. Blowes, C. J. Ptacek* // *Groundwater Monitoring & Remediation.* – 1997. – Vol. 17, N 4. – P. 99–107.
44. *Benner, S. G.* Geochemistry of a permeable reactive barrier for metals and acid mine drainage / *S. G. Benner, D. W. Blowes, W. D. Gould, R. B. Herbert, Jr., C. J. Ptacek* // *Environ. Sci. & Technol.* – 1999. – Vol. 33, N 16. – P. 2793–2799.

45. *Bernhard, G.* Speciation of uranium in seepage waters of a mine tailing pile studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS) / *G. Bernhard, V. Brendler, G. Geipel, H. Nitsche* // *Radiochimica Acta.* – 1996. – Vol. 74. – P. 87–91. – no [280].
46. *Bernhard, G.* Uranyl(VI) carbonate complex formation: Validation of the $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq.})$ species / *G. Bernhard, S. Amayri, V. Brendler, G. Geipel, H. Nitsche, T. Reich* // *Radiochimica Acta.* – 2001. – Vol. 89, N 8. – P. 511–518.
47. *Bernhard, G.* Speciation of uranium in environmental relevant compartments // *Landbauforschung Völkenrode.* – 2005. – Bd 55, N 3. – S. 139–148.
48. *Beveridge, T. J.* Metal Ions and Bacteria / *T. J. Beveridge, R. J. Doyle.* – New York : John Wiley & Sons, Inc., 1989. – 339 p.
49. *Biehler, D.* Simulation of the effects of geochemical reactions on groundwater quality during planned flooding of the Königstein uranium mine, Saxony, Germany / *D. Biehler, W. E. Falck* // *Hydrogeology J.* – 1999. – Vol. 7, N 3. – P. 284–293.
50. *Boggs, S., Jr., Livermore D., Seitz M. G.* Humic substances in natural waters and their complexation with trace metals and radionuclides: A review, ANL-84-78. – Argonne, IL : Argonne National Laboratory, 1985. – 110 p.
51. *Bolton, H.* Degradation of metal-nitrilotriacetate complexes by *Chelatobacter heintzii* / *H. Bolton, D. C. Girvin, S. D. Harvey, A. E. Plymale, D. J. Workman* // *Environ. Sci. & Technol.* – 1996. – Vol. 30, N 3. – P. 931–938.
52. *Boonchayaanant, B.* Can microbially-generated hydrogen sulfide account for the rates of U(VI) reduction by a sulfate-reducing bacterium? / *B. Boonchayaanant, C. S. Criddle, B. Gu, M. E. Ortiz, W. Wang* // *Biodegradation.* – 2010. – Vol. 21, N 1. – P. 81–95.
53. *Borovec, Z.* Sorption of uranyl by humic acids / *Z. Borovec, B. Kribek, V. Tolar* // *Chemical Geology.* – 1979. – Vol. 27, N 1–2. – P. 39–46.
54. *Borovec, Z.* The adsorption of uranyl species by fine clay // *Chemical Geology.* – 1981. – Vol. 32, N 1–4. – P. 45–58.
55. *Bostick, W. D.* Use of apatite and bone char for the removal of soluble radionuclides in authentic and simulated DOE groundwater / *W. D. Bostick, J. L. Conca, R. J. Jara-bek, R. J. Stevenson* // *Advances in Environmental Research.* – 2000. – Vol. 3, N 4. – P. 488–498.
56. *Brooks, S. C.* Sustained bacterial reduction of $\text{Co}^{\text{III}}\text{EDTA}^-$ in the presence of competing geochemical oxidation during dynamic flow / *S. C. Brooks, S. L. Carroll, P. M. Jardine* // *Environ. Sci. & Technol.* – 1999. – Vol. 33, N 17. – P. 3002–3011.
57. *Brooks, S. C.* Inhibition of bacterial U(VI) reduction by calcium / *S. C. Brooks, S. L. Carroll, S. Fendorf, J. K. Fredrickson, S. D. Kelly, K. M. Kemner, D. W. Kennedy, A. E. Plymale, J. M. Zachara* // *Environ. Sci. & Technol.* – 2003. – Vol. 37, N 9. – P. 1850–1858.
58. *Bruno, J.* The kinetics of dissolution of UO_2 (s) under reducing conditions / *J. Bruno, I. Casas, I. Puigdomenech* // *Radiochimica Acta.* – 1988. – Vol. 11. – P. 44–45. – no [259].
59. *Bruno, J.* The kinetics of dissolution of UO_2 under reducing conditions and the influence of an oxidized surface layer (UO_{2+x}) : application of a continuous flow-through reactor / *J. Bruno, I. Casas, I. Puigdomenech* // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 1991. – Vol. 55, N 3. – P. 647–658.
60. *Bucheli-Witschel, M.* Environmental fate and microbial degradation of aminopolycarboxylic acids / *M. Bucheli-Witschel, T. Egli* // *FEMS Microbiology Reviews.* – 2001. – Vol. 25, N 1. – P. 69–106.

61. Burkhardt, E.-M. Heavy metal retention and microbial activities in geochemical barriers formed in glacial sediments subjacent to a former uranium mining leaching heap / E.-M. Burkhardt, G. Büchel, K. Küsel, S. Meißner, D. Merten // *Chemie der Erde. Geochemistry*. – 2009. – Vol. 69, suppl. 2. – P. 21–34.
62. Cambier, P. Influence of reducing conditions on the mobility of divalent trace metals in soils / P. Cambier, R. Charlatchka // *Fate and Transport of Heavy Metals in the Vadose Zone* / H. M. Selim, I. K. Iskandar (eds.). – Boca Raton, FL: Lewis Publishers, 1999. – P. 159–175.
63. Cardenas, E. Microbial communities in contaminated sediments, associated with bioremediation of uranium to submicromolar levels / E. Cardenas, J. Carley, S. Carroll, C. S. Criddle, T. Gentry, M. Ginder-Vogel, B. Gu, P. M. Jardine, P. K. Kitani-dis, M. B. Leigh, J. Luo, T. L. Marsh, J. A. Tiedje, D. Watson, W. M. Wu, J. Zhou // *Appl. & Environ. Microbiol.* – 2008. – Vol. 74, N 12. – P. 3718–3729.
64. Carlsson, E. Screening of residual contamination at a former uranium heap leaching site, Thuringia, Germany / E. Carlsson, G. Büchel // *Chemie der Erde. Geochemistry*. – 2005. – Bd 65, suppl. 1. – S. 75–95.
65. Catalano, J. G. Uranyl adsorption onto montmorillonite: evaluation of binding sites and carbonate complexation / J. G. Catalano, G. E. Brown // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2005. – Vol. 69, N 12. – P. 2995–3005.
66. Chabalala, S. Removal of uranium(VI) under aerobic and anaerobic conditions using an indigenous mine consortium / S. Chabalala, E. M. N. Chirwa // *Minerals Engineering*. – 2010. – Vol. 23, N 6. – C. 526–531.
67. Chao, J. C. Selection of chelating agents for remediation of radionuclide-contaminated soil / J. C. Chao, A. Hong, R. W. Okey, R. W. Peters // *Bridging Gaps in Technology and Culture : Proceedings of the 1998 Conference on Hazardous Waste Research*, May 18–21 1998. – Snowbird, UT, 1998. – P. 142–160. – URL: <http://www.engg.ksu.edu/HSRC/98Proceed/13Chao/13chao.pdf>
68. Chapelle, F. H. Competitive exclusion of sulphate reduction by Fe(III)-reducing bacteria: a mechanism for producing discrete zones of high-iron ground water / F. H. Chapelle, D. R. Lovely // *Ground Water*. – 1992. – Vol. 30, N 1. – P. 29–36.
69. Charlatchka, R. Influence of reducing conditions on solubility of trace metals in contaminated soils / R. Charlatchka, P. Cambier // *Water, Air, & Soil Pollution*. – 2000. – Vol. 118, N 1–2. – P. 143–167.
70. Chen, H. EDTA and HEDTA effects on Cd, Cr, and Ni uptake by *Helianthus annuus* / H. Chen, T. Cutright // *Chemosphere*. – 2001. – Vol. 45, N 1. – P. 21–28.
71. Chen, J. P. Modeling of depleted uranium transport in subsurface systems / J. P. Chen, S. Yiaccoumi // *Water, Air, & Soil Pollution*. – 2002. – Vol. 140, N 1–4. – P. 173–201.
72. Cheng, T. Effects of phosphate on uranium(VI) adsorption to goethite-coated sand / T. Cheng, M. O. Barnett, E. E. Roden, J. Zhuang // *Environ. Sci. & Technol.* – 2004. – Vol. 38, N 22. – P. 6059–6065.
73. Chisholm-Brause, C. J. Speciation of uranyl sorbed at multiple binding sites on montmorillonite / C. J. Chisholm-Brause, C. T. Buscher, S. D. Conradson, P. G. Eller, D. E. Morris // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1994. – Vol. 58, N 17. – P. 3625–3631.
74. Chisholm-Brause, C. J. Uranyl sorption by smectites: spectroscopic assessment of thermodynamic modeling / C. J. Chisholm-Brause, J. M. Berg, K. M. Little, R. A. Matzner, D. E. Morris // *J. of Colloid & Interface Sci.* – 2004. – Vol. 277, N 2. – P. 366–382.

75. *Choi, J.* Competitive adsorption of heavy metals and uranium on soil constituents and microorganism / *J. Choi, J.-W. Park* // *Geosciences J.* – 2005. – Vol. 9, N 1. – P. 53–61.
76. *Choppin, G. R.* Comparison of two models for metal–humic interactions / *G. R. Choppin, N. Labonne-Wall* // *J. of Radioanalytical & Nuclear Chemistry.* – 1997. – Vol. 221, N 1–2. – P. 67–71.
77. *Clark, D. L.* 1995. Actinide carbonate complexes and their importance in actinide environmental chemistry / *D. L. Clark, D. E. Hobart, M. P. Neu* // *Chemical Reviews.* – 1995. – Vol. 95, N 1. – P. 25–48.
78. *Cochran, J. K.* The geochemistry of uranium and thorium in coastal marine sediments and sediment pore waters / *J. K. Cochran, A. E. Carey, E. R. Sholkovitz, L. D. Surprenant* // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 1986. – Vol. 50, N 5. – P. 663–680.
79. Contaminant Geochemistry and K_d Values. General // Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d. Values. Vol. II. Geochemistry and Available K_d Values for Selected Inorganic Contaminants. Chapter 5: EPA 402-R-99-004B / US EPA, US DOE. – Washington, DC, 1999. – P. 5.1–5.4. – URL: http://www.epa.gov/radiation/docs/kdreport/vol2/402-r-99-004b_ch5a.pdf
80. *Curtis, G. P.* Simulation of reactive transport of uranium (VI) in groundwater with variable chemical conditions / *G. P. Curtis, J. A. Davis, D. L. Naftz* // *Water Resources Research.* – 2006. – Vol. 42, N 3. – W04404. – 15 p.
81. *Davis, J. A., Kent D. B., Rea B. R., Maest A. S., Garabedian S. P.* Influence of redox environment and aqueous speciation on metal transport in groundwater: preliminary results of tracer injection studies // *H. Allen, D. Brown, E. M. Perdue (eds.). Metals in Groundwater.* – Boca Raton, FL: Lewis Publishers, 1993. – P. 223–273.
82. *Davis, J. A.* Simulating the pH and P_{CO₂} dependence of uranium(VI) adsorption by a weathered schist with surface complexation models / *J. A. Davis, T. E. Payne, T. D. Waite* // *Geochemistry of Soil Radionuclides.* – Madison, WI : Soil Science Society America, 2002. – P. 61–86.
83. *Davis, J. A., Curtis G. P., Randall J. D.* Application of Surface Complexation Modeling to Describe Uranium (VI) Adsorption and Retardation at the Uranium Mill Tailings Site at Naturita, Colorado: NUREG/ CR-6708 / USGS. – Rockville, MD: U.S. Nuclear Regulatory Commission, 2003. – 238 p. – URL: <http://www.nrc.gov/reading-rm/doc-collections/nuregs/contract/cr6820/cr6820.pdf>
84. *Davis, J. A.* Approaches to surface complexation modeling of uranium (VI) adsorption on aquifer sediments / *J. A. Davis, G. P. Curtis, M. Kohler, D. E. Meece* // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2004. – Vol. 68, N 18. – P. 3621–3641.
85. *DiChristina, T. J.* Effects of nitrate and nitrite on dissimilatory Fe(III) reduction by *Shewanella putrefaciens* // *J. of Bacteriology.* – 1992. – Vol. 174, N 6. – P. 1891–1896.
86. *Doherty, J.* Model-Independent Parameter Estimation: User Manual: 5th Edition. – Brisbane, Australia : Watermark Numerical Computing. – 2006. – 336 p.
87. *Dong, D.* Comparison of lead, cadmium, copper and cobalt adsorption onto metal oxides and organic materials in natural surface coatings / *D. Dong, X. Hua, L. Liu, Y. Lu* // *Microchemical J.* – 2007. – Vol. 85, N 2. – P. 270–275.
88. *Dong, W.* Influence of calcite and dissolved calcium on uranium(VI) sorption to a Hanford subsurface sediment / *W. Dong, W. P. Ball, C. Liu, Z. Wang, A. T. Stone, J. Bai, J. M. Zachara* // *Environ. Sci. & Technol.* – 2005. – Vol. 39, N 20. – P. 7949–7955.

89. *Duerden, P.* Radionuclide migration around uranium ore bodies – Analogues of radioactive waste repositories / *P. Duerden, D. Roman, C. Golian, T. Nightingale, T. Payne, B. G. Davey, R. Edghill* / U. S. Nuclear Regulatory Commission Contract NRC-04-81-172; Annual Report 1986-87; Australian Atomic Energy Commission Report C72. – 1987. – по [305].
90. *Duff, M. C.* Uranium(VI) adsorption on goethite and soil in carbonate solutions / *M. C. Duff, C. Amrhein* // *Soil Sci. Society of America J.* – 1996. – Vol. 60, N 5. – P. 1393–1400.
91. *Duquène, L.* Effect of biodegradable amendments on uranium solubility in contaminated soils / *L. Duquène, F. Tack, E. Meers, J. Baeten, J. Wannijn, H. Vandenhove* // *Sci. Total Environ.* – 2008. – Vol. 391, N 1. – P. 26–33.
92. *Ebbs, S. D.* The effect of acidification and chelating agents on the solubilization of uranium from contaminated soil / *S. D. Ebbs, W. A. Norvell, L. V. Kochian* // *J. of Environ. Quality.* – 1998. – Vol. 27, N 6. – P. 1486–1494.
93. *Echevarria, G.* Effect of pH on the sorption of uranium in soils / *G. Echevarria, M. I. Sheppard, J. L. Morel* // *J. of Environ. Radioactivity.* – 2001. – Vol. 53, N 2. – P. 257–264.
94. *Edwards, L. E.* Electron flow in acidic subsurface sediments co-contaminated with nitrate and uranium / *L. Edwards, K. Küsel, H. Drake, J. E. Kostka* // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2007. – Vol. 71, N 3. – P. 643–654.
95. *El-Sheekh, M. M.* Growth and heavy metals removal efficiency of *Nostoc muscorum* and *Anabaena subcylindrica* in sewage and industrial wastewater effluents / *M. M. El-Sheekh, W. A. El-Shouny, M. E. H. Osman, E. W. E. El-Gammal* // *Environ. Toxicology & Pharmacology.* – 2005. – Vol. 19, N 2 – P. 357–365.
96. *Elias, D. A.* Periplasmic cytochrome c_3 of *Desulfovibrio vulgaris* is directly involved in H_2 -mediated metal but not sulfate reduction / *D. A. Elias, L. R. Krumholz, M. J. McInerney, J. M. Suflita* // *Appl. & Environ. Microbiol.* – 2004. – Vol. 70, N 1. – P. 413–420.
97. *Elless, M. P.* Uranium solubility of carbonate-rich uranium-contaminated soils / *M. P. Elless, S. Y. Lee* // *Water, Air, & Soil Pollution.* – 1998. – Vol. 107, N 1–4. – P. 147–162.
98. *Elzinga, E. J.* Spectroscopic investigation of U(VI) sorption at the calcite water interface / *E. J. Elzinga, R. J. Donohoe, D. E. Morris, K. D. Rector, R. J. Reeder, C. D. Tait* // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2004. – Vol. 68, N 11. – P. 2437–2448.
99. *Ersahin, S.* Estimating specific surface area and cation exchange capacity in soils using fractal dimension of particle size distribution / *S. Ersahin, S. Coban, H. Gunal, T. Kutlu, B. Yetgin* // *Geoderma.* – 2006. – Vol. 136, N 3–4. – P. 588–597.
100. *Evangelou, M. W. H., Ebel M., Schaeffer A.* Evaluation of the effect of small organic acids on phytoextraction of Cu and Pb from soil with tobacco *Nicotiana tabacum* / *M. W. H. Evangelou, M. Ebel, A. Schaeffer* // *Chemosphere.* – 2006. – Vol. 63, N 6. – P. 996–1004.
101. *Evans, N.* Influence of humic acid on the sorption of uranium(IV) to kaolin / *N. Evans, N. Bryan, T. Lewis, P. Warwick* // *Environ. Chemistry Letters.* – 2011. – Vol. 9, N 1. – P. 25–30.
102. *Finneran, K. T.* Potential for bioremediation of uranium-contaminated aquifers with microbial U(VI) reduction / *K. T. Finneran, R. T. Anderson, D. R. Lovley, K. P. Nevin* // *Soil & Sediment Contamination.* – 2002. – Vol. 11, N 3. – P. 339–357.
103. *Finneran, K. T.* *Desulfotobacterium metallireducens* sp. nov., an anaerobic bacterium that couples growth to the reduction of metals and humic acids as well

- as chlorinated compounds / *K. T. Finneran, H. M. Forbush, D. R. Lovley, C. V. G. VanPraagh* // International J. of Systematic & Evolutionary. – 2002. – Vol. 52, N 6. – P. 1929–1935.
104. *Finneran, K. T.* Multiple influences of nitrate on uranium solubility during bioremediation of uranium-contaminated subsurface sediments / *K. T. Finneran, M. E. Housewright, D. R. Lovley* // Environ. Microbiol. – 2002. – Vol. 4, N 9. – P. 510–516.
 105. *Fletcher, P.* The chemical modeling of clay electrolyte interactions for montmorillonite / *P. Fletcher, G. Sposito* // Clay Minerals. – 1989. – Vol. 24, N 2. – P. 375–391.
 106. *Fox, P. M.* The effect of calcium on aqueous uranium (VI) speciation and adsorption to ferrihydrite and quartz / *P. M. Fox, J. A. Davis, J. M. Zachara* // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2006. – Vol. 70, N 6. – P. 1379–1387.
 107. *Francis, A. J.* Anaerobic microbial remobilization of toxic metals coprecipitated with iron oxide / *A. J. Francis, C. J. Dodge* // Environ. Sci. & Technol. – 1990. – Vol. 24, N 3. – P. 373–378.
 108. *Francis, A. J.* Microbial transformations of uranium in wastes / *A. J. Francis, C. J. Dodge, J. B. Gillow, J. E. Cline* // Radiochimica Acta. – 1991. – Vol. 52–53, N 2. – P. 311–316.
 109. *Francis, A. J.* Biodegradation of metal–citrate complexes and implications for toxic-metal mobility / *A. J. Francis, C. J. Dodge, J. B. Gillow* // Nature. – 1992. – Vol. 356, N 6365. – P. 140–141.
 110. *Francis, A. J.* XPS and XANES studies of uranium reduction by *Colstridium* sp. / *A. J. Francis, C. R. Clayton, C. J. Dodge, G. P. Halada, F. Lu* // Environ. Sci. & Technol. – 1994. – Vol. 28, N 4. – P. 636–639.
 111. *Francis, A. J.* Microbial transformations of uranium complexed with organic and ligands // Uranium in the Environment: Mining Impact and Consequences / *B. J. Merkel, A. Hasche-Berger* (eds.). – Berlin : Springer Verlag, 2005. – P. 191–197.
 112. *Fredrickson, J. K.* Reduction of U(VI) in goethite (α -FeOOH) suspensions by a dissimilatory metal-reducing bacterium / *J. K. Fredrickson, M. C. Duff, Y. A. Gorby, D. W. Kennedy, K. M. Krupka, S.-M. W. Li, J. M. Zachara* // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2000. – Vol. 64, N 18. – P. 3085–3098.
 113. *Fude, L.* Reduction of Cr(VI) by a consortium of sulfate-reducing bacteria (SRB III) / *L. Fude, T. J. Beveridge, B. Harris, M. M. Urrutia* // Appl. & Environ. Microbiol. – 1994. – Vol. 60, N 5. – P. 1525–1531.
 114. *Ganesh, R.* Reduction of hexavalent uranium from organic complexes by sulfate- and iron-reducing bacteria / *R. Ganesh, G. D. Reed, K. G. Robinson, G. S. Sayler* // Appl. & Environ. Microbiol. – 1997. – Vol. 63, N 11. – P. 4385–4391.
 115. *Gauglitz, R.* Immobilization of actinides by hydroxyapatite / *R. Gauglitz, W. Frank, M. Holterdorf, G. Marx* // Materials Research Symposium Proceedings. – Cambridge : Cambridge University Press, 1992. – Vol. 257. – P. 567–573. – no [164].
 116. *Ghiorse, W. C.* Subterranean life // Sci. – 1997. – Vol. 275, N 5301. – P. 789–790.
 117. *Ginder-Vogel, M. A.* Thermodynamic constraints on the oxidation of biogenic UO_2 by Fe(III) (hydr) oxides / *M. A. Ginder-Vogel, C. S. Criddle, S. Fendorf*. // Environ. Sci. & Technol. – 2006. – Vol. 40, N 11. – P. 3544–3550.
 118. *Gomes, P. C.* Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils / *P. C. Gomes, M. P. F. Fontes, E. S. Mendonça, A. R. Netto, A. G. Silva* // Soil Sci. Society of America J. – 2001. – Vol. 65, N 4. – P. 1115–1121.
 119. *Gobran, R. G.* Trace Elements in the Rhizosphere / *R. G. Gobran, W. W. Wenzel, E. Lombi*. – Washington, DC : CRC Press, 2001. – 321 p.
 120. *Gorby, Y. A.* Enzymatic uranium precipitation / *Y. A. Gorby, D. R. Lovley* // Environ. Sci. & Technol. – 1992. – Vol. 26, N 1. – P. 205–207.

121. *Graupner, T.* Formation of sequences of cemented layers and hardpans within sulfide-bearing mine tailings (mine district Freiberg, Germany) / *T. Graupner, A. Fiege, M. Furche, A. Kassahun, D. Kock, J. A. Meima, F. Melcher, D. Rammilmair, A. Schippers* // *Appl. Geochemistry*. – 2007. – Vol. 22, N 11. – P. 2486–2508.
122. *Grawunder, A.* Distribution and bonding of residual contamination in glacial sediments at the former uranium mining leaching heap of Gessen/Thuringia, Germany / *A. Grawunder, G. Büchel, M. Lonschinski, D. Merten* // *Chemie der Erde. Geochemistry*. – 2008. – Vol. 69, suppl. 2. – P. 5–19.
123. *Grčman, H.* Ethylenediaminedisuccinate as a new chelate for environmentally safe enhanced lead phytoextraction / *H. Grčman, D. Lestan, S. Velikonja-Bolta, D. Vodnik* // *J. Environ. Quality*. – 2003. – Vol. 32, N 2. – P. 500–506.
124. *Gu, B.* Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide / *B. Gu, Z. Chen, L. Liang, J. F. McCarthy, J. Schmitt* // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1995. – Vol. 59, N 2. – P. 219–229.
125. *Gu, B.* Competitive adsorption, displacement, and transport of organic matter on iron oxide: II. Displacement and transport / *B. Gu, L. Liang, J. F. McCarthy, T. L. Mehlhorn* // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1996. – Vol. 60, N 16. – P. 2977–2992.
126. *Gu, B.* Bioreduction of uranium in a contaminated soil column / *B. Gu, C. Criddle, S. Fendorf, M. W. Fields, M. A. Ginder-Vogel, P. M. Jardine, W. Wu, H. Yan, J. Zhou* // *Environ. Sci. & Technol.* – 2005. – Vol. 39, N 13. – P. 4841–4847.
127. *Gu, B. H.* Natural humics impact uranium bioreduction and oxidation / *B. H. Gu, J. Istok, M. Park, D. B. Watson, H. Yan, P. Zhou* // *Environ. Sci. & Technol.* – 2005. – Vol. 39, N 13. – P. 5268–5275.
128. Guidelines for drinking-water quality, 3rd edn / World Health Organization. – Geneva : WHO, 2004. – P. 204. – URL: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/ru/index.html, http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3_8.pdf
129. *Guillaumont, R.* Chemical Thermodynamics. Vol. 5 / *R. Guillaumont, T. Fanhänel, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, D. A. Palmer, M. H. Rand* / OECD Nuclear Energy Agency. – Amsterdam et al. : Elsevier, 2003. – 919 p.
130. *Hansel, C. M.* Secondary mineralization pathways induced by dissimilatory iron reduction of ferrihydrite under advective flow / *C. M. Hansel, S. G. Benner, A. Dohnalkova, S. Fendorf, R. K. Kukkadapu, J. Neiss* // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2003. – Vol. 67, N 16. – P. 2977–2992.
131. *Hansel, C. M.* Structural constraints of ferric (hydr)oxides on dissimilatory iron reduction and the fate of Fe(II) / *C. M. Hansel, S. G. Benner, S. Fendorf, P. Nico* // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2004. – Vol. 68, N 15. – P. 3217–3229.
132. *Hard, B. C.* Bioremediation of acid-mine water using facultatively methylotrophic metal-tolerant sulfate-reducing bacteria / *B. C. Hard, W. Babel, S. Friedrich* // *Microbiol. Research*. – 1997. – Vol. 152, N 1. – P. 65–73.
133. *Hem, J. D.* Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water: 3rd edn. // United States Geological Survey, Water-Supply Paper 2254. – US Govern Printing Office, 1985. – 272 p. URL: <http://pubs.usgs.gov/wsp/wsp2254/pdf/wsp2254a.pdf>
134. *Ho, C. H.* The sorption of uranyl species on a hematite sol / *C. H. Ho, D. C. Doern* // *Canadian J. of Chemistry*. – 1985. – Vol. 63, N 5. – P. 1100–1104.
135. *Ho, C. H.* Adsorption of uranyl species from bicarbonate solution onto hematite particles / *C. H. Ho, N. H. Miller* // *J. of Colloid & Interface Sci.* – 1986. – Vol. 110, N 1. – P. 165–171.

136. *Hodgkinson, D. P.* The NIREX safety assessment research program on near-field effects in cementitious repositories // Radioactive Waste Management & Nuclear Fuel Cycle. – 1987. – Vol. 9. – P. 272–291.
137. *Hongxia, Z.* Effects of phosphate and fulvic acid on the sorption and transport of uranium(VI) on silica column / *Z. Hongxia, Y. Chao, T. Zuyi* // J. of Radioanalytical & Nuclear Chemistry. – 2009. – Vol. 279, N 1. – P. 317–323.
138. *His, C-K. D.* Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: Application of the surface complexation site-binding model / *C-K. D. His, D. Langmuir* // *Geochimica et Cosmochimica Acta* – 1985. – Vol. 49, N 9. – P. 1931–1941.
139. *Hua, B.* Kinetics of uranium (VI) reduction by hydrogen sulfide in anoxic aqueous system / *B. Hua, B. Deng, J. Terry, H. Xu* // *Environ. Sci. & Technol.* – 2006. – Vol. 40, N 15. – P. 4666–4671.
140. *Hua, B.* Reductive immobilization of uranium (VI) by amorphous iron sulfide / *B. Hua, B. Deng* // *Environ. Sci. & Technol.* – 2008. – Vol. 42, N 23. – P. 8703–8708.
141. *Huang, B.* Geochemical barriers and element retention in soils in different landscapes of the Tianshan Mountain area, Xinjiang, China / *B. Huang, Z. Gong* // *Geoderma*. – 2005. – Vol. 126, N 3–4. – P. 337–351.
142. *Huang, J. W.* Phytoremediation of uranium-contaminated soils: role of organic acids in triggering uranium hyperaccumulation in plants / *J. W. Huang, M. J. Blaylock, B. D. Ensley, Y. Kapulnik* // *Environ. Sci. & Technol.* – 1998. – Vol. 32, N 13. – P. 2004–2008.
143. *Hyun, S. P.* Sorption mechanism of U(VI) on a reference montmorillonite: binding to the internal and external surfaces / *S. P. Hyun, Y. H. Cho, P. S. Hahn, S. J. Kim* // *J. of Radioanalytical & Nuclear Chemistry*. – 2001. – Vol. 250, N 1. – P. 55–62.
144. *Hyun, S. P.* Surface complexation modeling of U(VI) adsorption by aquifer sediments from a former mill tailings site at Rifle, Colorado / *S. P. Hyun, K. M. Campbell, J. A. Davis, P. M. Fox, K. F. Hayes, P. E. Long* // *Environ. Sci. & Technol.* – 2009. – Vol. 43, N 24. – P. 9368–9373.
145. *Idiz, E. F.* Interaction between organic matter and trace metals in a uranium rich bog, Kern County, California, USA / *E. F. Idiz, D. Carlisle, I. R. Kaplan* // *Appl. Geochemistry*. – 1986. – Vol. 1, N 5. – P. 573–590.
146. *Istok, J. D.* In situ bioreduction of technetium and uranium in a nitrate-contaminated aquifer / *J. D. Istok, M. A. Bogle, Y. J. Chang, L. R. Krumholz, A. Peacock, J. M. Senko, D. Watson, D. C. White* // *Environ. Sci. & Technol.* . – 2004. – Vol. 38, N 2. – P. 468–475.
147. *Jakubick, A. T.* The Wismut waste rock pile remediation program of the Ronneburg mining district, Germany / *A. T. Jakubick, R. Gatzweiler, D. Mager, A. M. Robertson* // Proceedings of the Fourth International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC, Canada, May 31 – June 6, 1997. – Ottawa, Ont : MEND, 1997. – P. 1285–1301.
148. *Jang, J.-H.* Reduction of U(VI) by Fe(II) in the presence of hydrous ferric oxide and hematite: Effects of solid transformation, surface coverage, and humic acid / *J.-H. Jang, W. D. Burgos, B. A. Dempsey* // *Water Research*. – 2008. – Vol. 42, N 8–9. – P. 2269–2277.
149. *Jeanjean, J.* Sorption of uranium and other heavy metals on hydroxyapatite / *J. Jeanjean, J. C. Rouchard* // *J. of Radioanalytical & Nuclear Chemistry*. – 1995. – Vol. 201, N 6. – P. 529–539.
150. *Jensen, M. P.* Immobilization of actinides in geomedias by phosphate precipitation. Humic and fulvic acids: isolation, structure and environmental role / *M. P. Jensen,*

- E. H. Appelman, L. R. Morss, K. L. Nash, M. A. Schmidt* // ACS Symposium Series. – 1996. – Vol. 651. – P. 272–285.
151. *Jones, P. W.* Chemical speciation used to assess [S,S']-ethylenediaminedisuccinic acid (EDDS) as a readily-biodegradable replacement for EDTA in radiochemical decontamination formulations / *P. W. Jones., D. R. Williams* // *Appl. Radiation & Isotopes*. – 2001. – Vol. 54, N 4. – P. 587–593.
 152. *Jung, J.* Development and application of a sorption data base for the performance assessment of a radwaste repository / *J. Jung, P. S. Hahn, J. K. Lee* // *Waste Management*. – 2001. – Vol. 21, N 4. – P. 363–369.
 153. *Kalmykov, S. N.* Mixed $\text{Ca}^{2+}/\text{UO}_2^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$ complex formation at different ionic strengths / *S. N. Kalmykov, G. R. Choppin* // *Radiochimica Acta*. – 2000. – Vol. 88, N 9–11. – P. 603–606.
 154. *Katsoyiannis, I. A.* The effect of groundwater composition on uranium (VI) sorption onto bacteriogenic iron oxides / *I. A. Katsoyiannis, H. W. Althoff, H. Bartel, M. Jekel* // *Water Research*. – 2006. – Vol. 40, N 19. – P. 3646–3652.
 155. *Kauffman, J. W.* Microbiological treatment of uranium mine waters / *J. W. Kauffman, R. A. Baldwin, W. C. Laughlin* // *Environ. Sci. & Technol.* – 1986. – Vol. 20, N 3. – P. 243–248.
 156. *Kelly, S. D.* Direct evidence for $\text{Ca-UO}_2\text{-CO}_3$ complexation / *S. D. Kelly, K. M. Kemner, S. C. Brooks, J. K. Fredrickson, D. W. Kennedy, J. M. Zachara, S. Fendorf, A. Phymale, S. L. Carroll* // Abstracts of Papers of the American Chemical Society. 225th ACS National Meeting, New Orleans, LA, 23–27 March 2003. – Washington, DC : ACS, 2003. – P. U256. – no [280].
 157. *Kelly, S. D.* Uranyl incorporation in natural calcite / *S. D. Kelly, L. Cheng, P. Fenter, K. M. Kemner, M. G. Newville, C. Spotl, N. C. Sturchio, S. R. Sutton* // *Environ. Sci. & Technol.* – 2003. – Vol. 37, N 7. – P. 1284–1287.
 158. *Kim, J. J.* Chemical behavior of transuranic elements in aquatic systems // *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides* / *A. J. Freeman, C. Keller (eds.)*. – Amsterdam, Holland : Elsevier Science Publishers, 1986. – P. 413–455.
 159. *Klinkhammer, G. P.* Uranium in the oceans: where it goes and why? / *G. P. Klinkhammer, M. R. Palmer* // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1991. – Vol. 55, N 7. – P. 1799–1806.
 160. *Knox, A. S.* Remediation of metal- and radionuclide-contaminated soils by in situ stabilization techniques / *A. S. Knox, M. J. Mench, J. Seaman, J. Vangronsveld* // *Environmental Restoration of Metals-contaminated Soils* / *I. K. Iskandar (ed)*. – Boca Raton : CRC Press, 2000. – P. 21–60.
 161. *Knox, A. S.* Chemo-phytostabilization of metals in contaminated soils / *A. S. Knox, G. Pierzynski, J. Seaman* // *Remediation of Hazardous Waste Contaminated Soils* / *Wise D. L. [et al.] (ed)*. – 2nd Edition. – N. Y. : Marcel Dekker, Inc., 2000. – P. 811–836.
 162. *Knox, A. S.* Apatite and phillipsite as sequestering agents for metals and radionuclides / *A. S. Knox, D. C. Adriano, T. G. Hinton, D. I. Kaplan, M. D. Wilson* // *J. of Environ. Quality*. – 2003. – Vol. 32, N 2. – P. 515–525.
 163. *Knox, A. S.* Phosphate mineral sources evaluation and zone-of-influence estimates for soil contaminant amendments at the T-Area Outfall Delta (U): Tech. Rep. WSRC-TR-2003-00579, Rev. 0. / *A. S. Knox, T. Hang., D. I. Kaplan* – Aiken : Westinghouse Savannah River Company, 2003. – 77 p. – URL: <http://sti.srs.gov/fulltext/tr2003579/tr2003579.pdf>

164. *Knox, A. S.* Interactions among phosphate amendments, microbes and uranium mobility in contaminated sediments / *A. S. Knox, R. L. Brigmon, D. I. Kaplan, M. H. Palmer* // *Sci. Total Environ.* – 2008. – Vol. 395, N 2–3. – P. 63–71.
165. *Koch-Steindl, H.* Considerations on the behaviour of long-lived radionuclides in soil / *H. Koch-Steindl, G. Pröhl* // *Radiation & Environ. Biophysics.* – 2001. – Vol. 40, N 2. – P. 93–104.
166. *Kohler, M.* Methods for estimating adsorbed uranium(VI) and distribution coefficients of contaminated sediments / *M. Kohler, G. P. Curtis, J. A Davis., D. E. Meece* // *Environ. Sci. & Technol.* – 2004. – Vol. 38, N 1. – P. 240–247.
167. *Komlos, J.* Long-term dynamics of uranium reduction/reoxidation under low sulfate conditions / *J. Komlos, P. R. Jaffé, R. K. Kukkadapu, A. Peacock* // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2008. – Vol. 72, N 15. – P. 3603–3615.
168. *Korichi, S.* Sorption of uranium (VI) on homoionic sodium smectite experimental study and surface complexation modeling / *S. Korichi, A. Bensmaili* // *J. of Hazardous Materials.* – 2009. – Vol. 169, N 1–3. – P. 780–793.
169. *Kowal-Fouchard, A.* Use of spectroscopic techniques for uranium (VI)/montmorillonite interaction modeling / *A. Kowal-Fouchard, R. Drot., J. J. Ehrhardt, E. Simoni* // *Environ. Sci. & Technol.* – 2004. – Vol. 38, N 5. – P. 1399–1407.
170. *Křepelová, A.* Uranium (VI) sorption onto kaolinite in the presence and absence of humic acid / *A. Křepelová, G. Bernhard, S. Sachs* // *Radiochimica Acta.* – 2006. – Vol. 94, N 12. – P. 825–833.
171. *Kroschwitz, J. I.* Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology : 4th edition. – USA: John Wiley & Sons, 1991. – Vol. 5. – P. 764–795.
172. *Kulli, B.* The influence of nitrilotriacetate on heavy metal uptake of lettuce and ryegrass / *B. Kulli, M. Balmer, R. Krebs, B. Lothenbach, G. Geiger, R. Schulin* // *J. of Environ. Quality.* – 1999. – Vol. 28, N 6. – P. 1699–1705.
173. *Labrenz, M.* Formation of sphalerite (ZnS) deposits in natural biofilms of sulfate-reducing bacteria / *M. Labrenz, J. F. Banfield, P. L. Bond, G. De Stasio, G. K. Druschel, B. Gilbert, S. D. Kelly, K. M. Kemner, B. Lai, G. A. Logan, R. E. Summons, T. Thomsen-Ebert, S. A. Welch* // *Sci.* – 2000. – Vol. 290, N 5497. – P. 1744–1747.
174. *Lajudie, A.* Clay-based materials for engineered barriers – a review / *A. Lajudie, J. Raynal, J. C. Petit, P. Toulhoat* // *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII : materials research society symp. proc.* / *T. Murakami, R. C. Ewing (eds.).* – Pittsburgh, PA: Plenum Press, 1995. – Vol. 353. – P. 221–230, 1433. – no [32].
175. *Langmuir, D.* Uranium solution–mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 1978. – Vol. 42, N 6, part 1. – P. 547–569.
176. *Langmuir, D.* Actinides and their daughter and fission products // *Langmuir D.* *Aqueous Environmental Geochemistry.* – Upper Saddle River, NJ : Prentice-Hall, Inc., 1997. – P. 486–547.
177. *Langmuir, D.* *Aqueous Environmental Geochemistry.* – Upper Saddle River, NJ : Prentice-Hall, Inc., 1997. – 618 p.
178. *Lauerer, B.* Adsorption of tetrammine-carbonato and tetrammine-cis-diaqua and triethylene tetrammine-carbonato and triethylenetetrammine-cis-diaqua complexes of cobalt (III) on titanium dioxide as models for the binding of uranyl ions from the tricarbonatouranyl complex ion / *B. Lauerer, H. P. Boehm, A. Pusch, K. H. Stadler* // *Zeitschrift für Naturforschung Section B – A J. of Chemical Sci.* – 1992. – Vol. 47, N 5. – P. 625–634.

179. *Lenhart, J. J.* Uranium (VI) sorption to hematite in the presence of humic acid / *J. J. Lenhart, B. D. Honeyman* // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1999. – Vol. 63, N 2. – P. 2891–2901.
180. *Lestan, D.* Chelate enhanced Pb phytoextraction: plant uptake, leaching and toxicity / *D. Lestan, H. Grčman* // *Proceedings of the 17th World Congress of Soil Science (WCSS-Symposium no. 13)*, Symposium no. 42, Paper no. 1701, August 2002. – Bangkok, Thailand: International Union of Soil Science, 2002. – P. 1333. – no [91].
181. *Li, W. C.* Effect of pH and uranium concentration on interaction of uranium(VI) and uranium(IV) with organic ligands in aqueous solutions / *W. C. Li, D. M. Victor, C. L. Chakrabarti* // *Analitical Chemistry*. – 1980. – Vol. 52, N 3. – P. 520–523.
182. *Liger, E.* Surface catalysis of uranium(VI) reduction by iron (II) / *E. Liger, L. Charlet, P. Van Cappellen* // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1999. – Vol. 63, N 19–20. – P. 2939–2955.
183. *Liu, C. X.* Reduction kinetics of Fe(III), Co(III), U(VI), Cr(VI), and Tc(VII) in cultures of dissimilatory metal-reducing bacteria / *C. X. Liu, C. F. Brown, J. K. Fredrickson, Y. A. Gorby, J. M. Zachara* // *Biotechnology & Bioengineering*. – 2002. – Vol. 80, N 6. – P. 637–649.
184. *Lloyd, J. R.* Microbial detoxification of metals and radionuclides / *J. R. Lloyd, D. R. Lovley* // *Current Opinion in Biotechnology*. – 2001. – Vol. 12, N 3. – P. 248–253.
185. *Lloyd, J. R.* Biotechnological application of metal-reducing microorganisms / *J. R. Lloyd, D. R. Lovley, L. E. Macaskie* // *Advances in Applied Microbiology*. – 2003. – Vol. 53. – P. 85–128.
186. *Lovley, D. R.* Competitive mechanisms for inhibition of sulfate reduction and methane production in the zone of ferric iron reduction in sediments / *D. R. Lovley, E. J. P. Phillips* // *Appl. & Environ. Microbiol.* – 1987. – Vol. 53, N 11. – P. 2636–2641.
187. *Lovley, D. R.* Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction // *Microbiology & Molecular Biology Reviews*. – 1991. – Vol. 55, N 2. – P. 259–287.
188. *Lovley, D. R.* Microbial reduction of uranium / *D. R. Lovley, Y. A. Gorby, E. R. Landa, E. J. P. Phillips* // *Nature*. – 1991. – Vol. 350, N 6317. – P. 413–416.
189. *Lovley, D. R.* Bioremediation of uranium contamination with enzymatic uranium reduction / *D. R. Lovley, E. J. P. Phillips* // *Environ. Sci. & Technol.* – 1992. – Vol. 26, N 11. – P. 2228–2234.
190. *Lovley, D. R.* Reduction of uranium by *Desulfovibrio desulfuricans* / *D. R. Lovley, E. J. P. Phillips* // *Appl. & Environ. Microbiol.* – 1992. – Vol. 58, N 3. – P. 850–856.
191. *Lovley, D. R.* Dissimilatory Metal Reduction // *Annual Review of Microbiology*. – 1993. – Vol. 47. – P. 263–290.
192. *Lovley, D. R.* *Geobacter metallireducens* gen. nov. sp. nov., a microorganism capable of coupling the complete oxidation of organic compounds to the reduction of iron and other metals / *D. R. Lovley, J. E. Champine, S. J. Giovannoni, S. Goodwin, Y. A. Gorby, E. J. P. Phillips, D. C. White* // *Archives of Microbiology*. – 1993. – Vol. 159, N 4. – P. 336–344.
193. *Lovley, D. R.* Enzymatic iron and uranium reduction by sulfate-reducing bacteria / *D. R. Lovley, E. J. P. Phillips, E. E. Roden, J. C. Woodward* // *Marine Geology*. – 1993. – Vol. 113, N 1–2. – P. 41–53.
194. *Lovley, D. R.* Bioremediation of organic and metal contaminants with dissimilatory metal reduction // *J. of Industrial Microbiol.* – 1995. – Vol. 14, N 2. – P. 85–93.
195. *Lovley, D. R.* Bioremediation of metal contamination / *D. R. Lovley, J. D. Coates* // *Current Opinion in Biotechnology*. – 1997. – Vol. 8, N 3. – P. 285–289.

196. *Lovley, D. R.* Humic substances as a mediator for microbially catalysed metal reduction / *D. R. Lovley, E. L. Blunt-Harris, J. D. Coates, J. L. Fraga, L. A. Hayes, E. J. P. Phillips* // *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*. – 1998. – Vol. 26, N 3. – P. 152–157.
197. *Lovley, D. R.* Anaerobes to the rescue // *Sci.* – 2001. – Vol. 293, N 5534. – P. 1444–1446.
198. *Lovley, D. R.* Dissimilatory metal reduction: From early life to bioremediation // *ASM News*. – 2002. – Vol. 68. – P. 231–237.
199. *Lu, Y.* Sequential bioremediation of nitrate and uranium in contaminated groundwater: Ph.D. dissertation / New Mexico State University. – Las Cruces, NM : NMSU, 1998. – 524 p. – no [20].
200. *Luo, C.* Enhanced phytoextraction of Cu, Pb, Zn and Cd with EDTA and EDDS / *C. Luo, Z. Shen, X. Li* // *Chemosphere*. – 2005. – Vol. 59, N 1. – P. 1–11.
201. *Luo, W.* Dissolution and mobilization of uranium in a reduced sediment by natural humic substances under anaerobic conditions / *W. Luo, B. Gu* // *Environ. Sci. & Technol.* – 2009. – Vol. 43, N 1. – P. 152–156.
202. *Ma, Q. Y.* Effects of NO_3^- , Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , and CO_3^{2-} on Pb^{2+} immobilization by hydroxyapatite / *Q. Y. Ma, T. J. Logan, J. A. Ryan, S. J. Traina* // *Environ. Sci. & Technol.* – 1994. – Vol. 28, N 3. – P. 408–418.
203. *Ma, Q. Y.* Effects of aqueous Al, Cd, Cu, Fe(II), Ni, and Zn on Pb immobilization by hydroxyapatite / *Q. Y. Ma, T. J. Logan, J. A. Ryan, S. J. Traina* // *Environ. Sci. & Technol.* – 1994. – Vol. 28, N 7. – P. 1219–1228.
204. *Macaskie, L. E.* The application of biotechnology to the treatment of wastes produced from the nuclear fuel cycle: biodegradation and bioaccumulation as a means of treating radionuclide-contaminated streams // *CRC Critical Reviews in Biotechnology*. – 1991. – Vol. 11, N 1. – P. 41–112.
205. *Machemer, S. D.* Adsorption compared with sulfide precipitation as metal removal processes from acid mine drainage in a constructed wetland / *S. D. Machemer, T. R. Wildeman* // *J. of Contaminant Hydrology*. – 1992. – Vol. 9, N 1–2. – P. 115–131.
206. *Martell, A. E.* Critical Stability Constants Vol. 3: Other Organic Ligands / *A. E. Martell, R. M. Smith*. – N. Y. : Edition Plenum Press, 1977. – 495 p.
207. *Martin, W. A.* The effect of organics on lead sorption onto ApatiteII™ / *W. A. Martin, S. L. Larson, D. R. Felt, J. Wright, C. S. Griggs, M. Thompson et. al.* // *Appl. Geochemistry*. – 2008. – Vol. 23, N 1. – P. 34–43.
208. *McKenzie, R. M.* Manganese oxides and hydroxides // *Dixon J. B., Weed S. B., (eds.) Minerals in Soil Environments*. – (SSSA Book Series N 1). – Madison, WI : Soil Science Society of America, 1989. – P. 439–165.
209. *McKinley, G.* A comparison of radionuclide sorption databases used in recent performance assessments / *G. McKinley, A. Scholtis* // *J. of Contaminant Hydrology*. – 1993. – Vol. 13, N 1–4. – P. 347–363.
210. *McKinley, J. P.* An experimental and modeling investigation of $\text{UO}_2(2+)$ interaction with smectite clays: Abstracts of papers of the ACS / *J. P. McKinley, J. M. Zachara, S. C. Smith*. – USA : ACS, 1993. – Vol. 205. – P. 118–129. – no [32].
211. *McKinley, J. P.* The influence of uranyl hydrolysis and multiple site-binding reactions on adsorption of U(VI) to montmorillonite / *J. P. McKinley, J. M. Zachara, S. C. Smith, G. D. Turner* // *Clays & Clay Minerals*. – 1995. – Vol. 43, N 5. – P. 586–598.
212. *Meers, E.* Enhanced phytoextraction: in search for EDTA alternatives / *E. Meers, M. Hopgood, E. Lesage, P. Vervaeke, F. M. G. Tack, M. G. Verloo* // *International J. of Phytoremediation*. – 2004. – Vol. 6, N 2. – P. 95–109.

213. *Meers, E.* Enhanced phytoextraction: I. Effect of EDTA and citric acid on heavy metal mobility in a calcareous soil / *E. Meers, E. Lesage, S. Lamsal, M. Hopgood, P. Vervaeke, F. M. G. Tack, M. G. Verloo* // *International J. of Phytoremediation*. – 2005. – Vol. 7, N 2. – P. 129–142.
214. *Meers, E.* Comparison of EDTA and EDDS as potential soil amendments for enhanced phytoextraction of heavy metals / *E. Meers, A. Ruttens, M. J. Hopgood, D. Samson, F. M. G. Tack* // *Chemosphere*. – 2005. – Vol. 58, N 8. – P. 1011–1022.
215. *Mohagheghi, A.* The role of sulfate-reducing bacteria in the deposition of sedimentary uranium ores / *A. Mohagheghi, D. M. Updegraff, M. B. Goldhaber* // *Geomicrobiology J.* – 1985. – Vol. 4, N 2. – P. 153–173.
216. *Mohanty, S. R.* Biogeochemical process in ethanol stimulated uranium-contaminated subsurface sediments / *S. R. Mohanty, B. Kollah, D. B. Hedrick, A. D. Peacock, R. K. Kukkadapu, E. Roden* // *Environ. Sci. & Technol.* – 2008. – Vol. 42, N 12. – P. 4384–4390.
217. *Moon, H. S.* Biogenic U(IV) oxidation by dissolved oxygen and nitrate in sediment after prolonged U(VI)/Fe(III)/SO₄²⁻ reduction / *H. S. Moon, J. Komlos, P. R. Jaffe* // *J. Contaminant Hydrology*. – 2009. – Vol. 105, N 1–2. – P. 18–27.
218. *Moon, H. S.* Microbial reduction of uranium under iron- and sulfate-reducing conditions: Effect of amended goethite on microbial community composition and dynamics / *H. S. Moon, L. McGuinness, R. K. Kukkadapu, A. D. Peacock, J. Komlos, L. J. Kerkhof, P. E. Long, P. R. Jaffe* // *Water Research*. – 2010. – Vol. 44, N 14. – P. 4015–4028.
219. *Moreels, D.* Microbial community dynamics in uranium contaminated subsurface sediments under biostimulated conditions with high nitrate and nickel pressure / *D. Moreels, G. Crosson, C. Garafola, D. Monteleone, S. Taghavi, J. P. Fitts, D. van der Lelie* // *Environ. Sci. & Pollution Research*. – 2008. – Vol. 15, N 6. – P. 481–491.
220. *Morrison, S. J.* Mineralogical residence of alpha- emitting contamination and implications for mobilization from uranium mill tailings / *S. J. Morrison, L. S. Cahn* // *J. of Contaminant Hydrology*. – 1991. – Vol. 8, N 1. – P. 1–21.
221. *Moulin, V.* Role of colloids and humic substances in the transport of radio-elements through the geosphere / *V. Moulin, G. Ouzounian* // *Appl. Geochemistry*. – 1992. – Vol. 7, suppl. 1. – P. 179–186.
222. *Murray, F. H.* Immobilization of U–Th–Ra in mine wastes by phosphate mineralization / *F. H. Murray, J. R. Brown, W. S. Fyfe, B. I. Kronberg* // *Canadian Mineralogist*. – 1983. – Vol. 21, N 4. – P. 607–610.
223. *Myers, D. A.* Field investigation report for waste management area T-TX TY. RPP-23752. – Richland, WA : CH2M HILL Hanford Group, 2005. – 570 p. – no [329].
224. *N'Guessan, A. L.* Molecular analysis of phosphate limitation in Geobacteraceae during the bioremediation of a uranium-contaminated aquifer / *A. L. N'Guessan, H. Elfantz, K. P. Nevin, P. J. Mouser, B. Methé, T. L. Woodard, K. Manley, K. H. Williams, M. J. Wilkins, J. T. Larsen, P. E. Long, D. R. Lovley* // *ISME J.* – 2010. – Vol. 4, N 2. – P. 253–66.
225. *Nash, K. L.* Phosphate mineralization of actinides by measured addition of precipitating anions: Tech. Rep. TTP# CH2-6-C3-22 / *K. L. Nash, M. P. Jensen, J. J. Hines, S. A. Freidrich, M. Redko*; Argonne National Laboratory. – Argonne, IL: ANL, 1997. – no [164].
226. *Nash, K. L.* Actinide immobilization in the subsurface environment by in-situ treatment with a hydrolytically unstable organophosphorus complexant: uranyl uptake by calcium phytate / *K. L. Nash, M. P. Jensen, M. A. Schmidt* // *J. of Alloys & Compounds*. – 1998. – Vol. 271–273. – P. 257–261.

227. *Nash, K. L.* In-situ mineralization of actinides of groundwater cleanup: Laboratory demonstration with soil from the Fernald Environmental Management Project / *K. L. Nash, M. P. Jensen, M. A. Schmidt* // Science and Technology for Disposal of Radioactive Tank Waste / *W. W. Schultz, N. J. Lombardo (eds.)*. – N. Y. : Plenum Press, 1998. – P. 507–518.
228. *Neall, F. B.* Comparison of the Concepts and Assumptions in 5 Recent Hlw/Spent Fuel Performance Assessments / *F. B. Neall, P. Baertschi, I. G. Mckinley, P. A. Smith, T. Sumerling, H. Umeki* // Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII : materials research society symp. proc. / *T. Murakami, R. C. Ewing (eds.)*. – Pittsburgh, PA : Plenum Press, 1995. – Vol. 353. – P. 503–510, 1433. – no [32].
229. *Nealson, K. H.* Microorganisms and biogeochemical cycles: what can we learn from layered microbial communities? / *K. H. Nealson, D. A. Stahl* // Geomicrobiology: Interactions between Microbes and Minerals / *J. F. Banfield, K. H. Nealson (eds.)*. – Reviews in Mineralogy. – 1997. – Vol. 35. – P. 5–34.
230. *Nevin, K. P.* Potential for nonenzymatic reduction of Fe(III) via electron shuttling in subsurface sediments / *K. P. Nevin, D. R. Lovley* // Environ. Sci. & Technol. – 2000. – Vol. 34, N 12. – P. 2472–2478.
231. NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database, Version 8.0 for Windows, NIST Standard Reference Database 46 / U. S. Department of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards and Technology, Standard reference data program, May 2004. – Gaithersburg, MD : NIST, 2004. – no [91].
232. *O'Loughlin, E. J.* Reduction of uranium(VI) by mixed iron(II)/ iron(III) hydroxide (green rust): formation of UO₂ nano-particles / *E. J. O'Loughlin, S. D. Kelly, R. E. Cook, R. Csencsits, K. M. Kemner* // Environ. Sci. & Technol. – 2003. – Vol. 37, N 4. – P. 721–727.
233. *Olguin, M. T.* UO₂²⁺ sorption on bentonite / *M. T. Olguin, M. SolacheRios, D. Acoστα, P. Bosch, S. Bulbulian* // J. of Radioanalytical & Nuclear Chemistry. – 1997. – Vol. 218, N 1. – P. 65–69.
234. *Omar, H. A.* Adsorption of U(VI) from dilute aqueous solutions onto peat moss / *H. A. Omar, M. Aziz, K. Shakir* // Radiochimica Acta. – 2007. – Vol. 95, N 1. – P. 17–24.
235. *Pabalan, R. T.* Uranium(6+) sorption on montmorillonite: Experimental and surface complexation modeling study / *R. T. Pabalan, D. R. Turner* // Aquatic Geochemistry. – 1996–1997. – Vol. 2, N 3. – P. 203–226.
236. *Pabalan, R. T.* Uranium^{VI} sorption onto selected mineral surfaces: key geochemical parameters / *R. T. Pabalan, D. R. Turner, F. P. Bertetti, J. D. Prikryl* // Adsorption of Metals by Geomedia; Variables, Mechanisms, and Model Applications / *E. A. Jenne (ed.)*. – San Diego, CA : Academic Press, 1998. – P. 99–130.
237. *Pacheco, M. L.* Capillary zone electrophoretic (CZE) study of uranium(VI) complexation with humic acids / *M. L. Pacheco, J. Havel* // J. of Radioanalytical & Nuclear Chemistry. – 2001. – Vol. 248, N 3. – P. 565–570.
238. *Parkhurst, D. L.* User's guide to PHREEQC (Version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, One-Dimensional Transport, and inverse Geochemical Calculations: Water-Resources Investigations Report 99-4259 / *D. L. Parkhurst, C. A. J. Appelo*. – Denver, CO : U. S. Geological Survey, 1999. – 312 p. – URL: ftp://brrftp.cr.usgs.gov/pub/charlton/phreeqc/Phreeqc_2_1999_manual.pdf.
239. *Parks, G. A.* Hydrothermal solubility of uraninite / *G. A. Parks, D. C. Pohl* // Geochemica et Cosmochimica Acta. – 1988. – Vol. 52, N 4. – P. 863–875.

240. Partition Coefficients for Uranium // Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d . Values. Volume II. Geochemistry and Available K_d Values for Selected Inorganic Contaminants. Appendix J: EPA 402-R-99-004B / US EPA, US DOE. – Washington, DC, 1999. – P. J.1–J.32. – URL: http://www.epa.gov/radiation/docs/kdreport/vol2/402-r-99-004b_appj1.pdf, http://www.epa.gov/radiation/docs/kdreport/vol2/402-r-99-004b_appj2.pdf
241. Payne, T. E. U sorption on ferrihydrite – effects of phosphate and humic acid / T. E. Payne, J. A. Davis, T. D. Waite // *Radiochimica Acta*. – 1996. – Vol. 74. – P. 239–243.
242. Payne, T. E. Surface complexation model of uranyl sorption on Georgia kaolinite / T. E. Payne, J. A. Davis, G. R. Lumpkin, R. Chisari, T. D. Waite // *Appl. Clay Sci.* – 2004. – Vol. 26, N 1–4. – P. 151–162.
243. Payne, T. E. Assessment of surface area normalisation for interpreting distribution coefficients (K_d) for uranium sorption / T. E. Payne, V. Brendler, M. J. Comarmond, C. Nebelung // *J. of Environ. Radioactivity*. – 2011. – Vol. 102, N 10. – P. 888–895.
244. Petersen, L. W. Relations between specific surface area and soil physical and chemical properties / L. W. Petersen, P. Moldrup, O. H. Jacobsen, D. E. Rolston // *Soil Sci.* – 1996. – Vol. 161, N 1. – P. 9–21.
245. Pfeifer, H.-R. Uranium enrichment in soils and plants in the vicinity of a pitchbende vein at the La Creusaz/Les Marécottes (W. of Martigny, Valais, Switzerland) / H.-R. Pfeifer, M. Vust, N. Meisser, R. Doppenberg, R. Croci Torti, F.-L. Domergue, C. Keller, J. Hunziker // *Ecologiae Geologicae Helvetica*. – 1994. – Vol. 87, N 2. – P. 491–501.
246. Phillips, E. J. P. Remediation of uranium contaminated soils with bicarbonate extraction and microbial U(VI) reduction / E. J. P. Phillips, E. R. Landa, D. R. Lovley // *J. of Industrial Microbiology & Biotechnology*. – 1995. – Vol. 14, N 3–4. – P. 203–207.
247. Picardal, F. Microbially mediated changes in the mobility of contaminant metals in soils and sediments / F. Picardal, D. G. Cooper // *Heavy Metal Contamination of Soil: Problems and Remedies* / I. Ahmad, S. Hayat, J. Pichtel (eds.). – Enfield, NH : Science Publishers, Inc., 2005. – P. 43–88.
248. Pietzsch, K. A *Desulfovibrio* sp. capable of growing by reducing U(VI) / K. Pietzsch, B. C. Hard, W. Babel // *J. of Basic Microbiol.* – 1999. – Vol. 39, N 5–6. – P. 365–372.
249. Pietzsch, K. A sulfate-reducing bacterium that can detoxify U(VI) and obtain energy via nitrate reduction / K. Pietzsch, W. Babel // *J. of Basic Microbiol.* – 2003. – Vol. 43, N 4. – P. 348–361.
250. Postma, D. Redox zonation: equilibrium constraints on the Fe(III)/SO₄-reduction interface / D. Postma, R. Jakobsen // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1996. – Vol. 60, N 17. – P. 3169–3175.
251. Prikryl, J. D. Migration behavior of naturally occurring radionuclides at the Nopal I uranium deposit, Chihuahua, Mexico / J. D. Prikryl, D. A. Pickett, W. M. Murphy, E. C. Percy // *J. of Contaminant Hydrology*. – 1997. – Vol. 26, N 1–4. – P. 61–69.
252. Prikryl, J. D. Uranium(VI) sorption behavior on silicate mineral mixtures / J. D. Prikryl, A. Jain, D. R. Turner, R. T. Pabalan // *J. of Contaminant Hydrology*. – 2001. – Vol. 47, N 2–4. – P. 241–253.
253. Qafoku, N. P. Uranium in framboidal pyrite from a naturally bioreduced alluvial sediment / N. P. Qafoku, R. K. Kukkadapu, J. P. McKinley, B. W. Arey, S. D. Kelly, C. M. Wang, C. T. Resch, P. E. Long // *Environ. Sci. & Technol.* – 2009. – Vol. 43, N 22. – P. 8528–8534.

254. *Quartacci, M. F.* The use of NTA and EDDS for enhanced phytoextraction of metals from a multiply contaminated soil by *Brassica carinata* / *M. F. Quartacci, B. Irtelli, A. J. M. Baker, F. Navari-Izzo* // *Chemosphere*. – 2007. – Vol. 68, N 10. – P. 1920–1928.
255. *Quinton, G. E.* A method to compare groundwater cleanup technologies / *G. E. Quinton, R. J. Buchanan, D. E. Ellis, S. H. Shoemaker* // *Remediation J.* – 1997. – Vol. 7, N 4. – P. 7–16.
256. *Raskin, I.* Phytoremediation of metals: using plants to remove pollutants from the environment / *I. Raskin, R. D. Smith, D. E. Salt* // *Current Opinion in Biotechnology*. – 1997. – Vol. 8, N 2. – P. 221–226.
257. *Ratering, S.* Nitrate-dependent iron (II) oxidation in paddy soil / *S. Ratering, S. Schnell* // *Environ. Microbiol.* – 2001. – Vol. 3, N 2. – P. 100–109.
258. *Redden, G. D.* Adsorption of U^{VI} and citric acid on goethite, gibbsite and kaolinite / *G. D. Redden, J. Li, J. Leckie* // *Adsorption of Metals by Geomedia* / *E. A. Jenne (ed.)*. – San Diego, CA : Academic Press, 1998. – P. 291–315.
259. References // Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d Values. Volume II. Geochemistry and Available K_d Values for Selected Inorganic Contaminants: EPA 402-R-99-004B. – Washington, DC : US EPA, US DOE, 1999. – P. 6.1–6.23. – URL: http://www.epa.gov/radiation/docs/kdreport/vol2/402-r-99-004b_ch6.pdf
260. *Reynolds, R. L.* Iron disulfide minerals and the genesis of roll-type uranium deposits / *R. L. Reynolds, M. B. Goldhaber* // *Economical Geology*. – 1983. – Vol. 78, N 1. – P. 105–120.
261. *Riley, R. G., Zachara J. M.* Nature of chemical contamination on DOE lands and identification of representative contaminant mixtures for basic subsurface science research / Office of Energy Research, Subsurface Science Program, U. S. Department of Energy. – Washington, DC : DOE, 1992. – 71 p. – no [104].
262. *Riley, R. G.* Chemical Contaminants on DOE Lands and Selection of Contaminant Mixtures For Subsurface Science Research: DOE/ER-0547T / *R. G. Riley, J. M. Zachara, F. J. Wobber*. – Washington, DC : DOE, 1992. – 78 p.
263. *Rodriguez, H.* Phosphate solubilizing bacteria and their role in plant growth promotion / *H. Rodriguez, R. Fraga* // *Biotechnology Advances*. – 1999. – Vol. 17, N 4–5. – P. 319–339.
264. *Sachs, S.* Sorption of U(VI) onto an artificial humic substance-kaolinite-associate / *S. Sachs, G. Bernhard* // *Chemosphere*. – 2008. – Vol. 72, N 10. – P. 1441–1447.
265. *Sagert, N. H.* The adsorption of uranium (VI) onto a magnetite sol / *N. H. Sagert, C. H. Ho, N. H. Miller* // *J. of Colloid & Interface Sci.* – 1989. – Vol. 130, N 1. – P. 283–287.
266. *Sandino, A.* The solubility of $(UO_2)_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O(s)$ and the formation of U(VI) phosphate complexes: Their influence in uranium speciation in natural waters / *A. Sandino, J. Bruno* // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1992. – Vol. 56, N 12. – P. 4135–4145.
267. *Sani, R. K.* Reduction of uranium (VI) under sulfate-reducing conditions in the presence of Fe(III)-(hydr)oxides / *R. K. Sani, B. M. Peyton, J. E. Amonette, G. G. Geesey* // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2004. – Vol. 68, N 12. – P. 2639–2648.
268. *Sani, R. K.* Reoxidation of reduced uranium with iron(III) (Hydr)oxides under sulfate-reducing conditions / *R. K. Sani, B. M. Peyton, A. Dohnalkova, J. E. Amonette* // *Environ. Sci. & Technol.* – 2005. – Vol. 39, N 7. – P. 2059–2066.
269. *Schwertmann, U.* 1989. Iron oxides / *U. Schwertmann, R. M. Taylor* // *Minerals in Soil Environments* / *J. B. Dixon, S. B. Weed (eds.)*. – (SSSA Book Series N 1). – Madison, WI : Soil Science Society of America, 1989. – P. 379–438.

270. Senko, J. M. In-situ evidence for uranium immobilization and remobilization / J. M. Senko, J. D. Istok, J. M. Suflita, L. R. Krumholz // Environ. Sci. & Technol. – 2002. – Vol. 36, N 7. – P. 1491–1496.
271. Senko, J. M. Role for Fe(III) minerals in nitrate-dependent microbial U(IV) oxidation / J. M. Senko, Y. Mohamed, T. A. Dewers, L. R. Krumholz // Environ. Sci. & Technol. – 2005. – Vol. 39, N 8. – P. 2529–2536.
272. Shahandeh, H. Enhancement of uranium phytoaccumulation from contaminated soils / H. Shahandeh, L. R. Hosner // Soil Sci. – 2002. – Vol. 167, N 4. – P. 269–280.
273. Shanbhag, P. M. Binding of uranyl by humic acid / P. M. Shanbhag, G. R. Choppin // J. of Inorganic Nuclear Chemistry. – 1981. – Vol. 43, N 12. – P. 3369–3372.
274. Sheppard, M. I. Default solid/liquid partition coefficients, K_{ds} , for four major soil types: a compendium / M. I. Sheppard, D. H. Thibault // Health Physics. – 1990. – Vol. 59, N 4. – P. 471–482.
275. Sheppard, S. C. Uptake of natural radionuclides by field and garden crops / S. C. Sheppard, W. G. Evenden, R. J. Pollock // Canadian J. of Soil Sci. – 1989. – Vol. 69, N 4. – P. 751–767.
276. Sorption and Diffusion Database System (JAEA-SDB / DDB System) / Japan Atomic Energy Agency. – URL: <http://migrationdb.jaea.go.jp/english.html>. – no [243].
277. Spear, J. R. Modeling the removal of uranium U(VI) from aqueous solutions in the presence of sulfate reducing bacteria / J. R. Spear, L. A. Figueroa, B. D. Honeyman // Environ. Sci. & Technol. – 1999. – Vol. 33, N 15. – P. 2667–2675.
278. Spear, J. R. Modeling reduction of uranium U(VI) under variable sulfate concentrations by sulfate-reducing bacteria / J. R. Spear, L. A. Figueroa, B. D. Honeyman // Appl. & Environ. Microbiol. – 2000. – Vol. 66, N 9. – P. 3711–3721.
279. Sposito, G. Derivation of the Freundlich equation for ion exchange reactions in soils // Soil Sci. Society of America J. – 1980. – Vol. 44, N 3. – P. 652–654.
280. Stewart, B. D. Quantifying constraints imposed by calcium and iron on bacterial reduction of uranium (VI) / B. D. Stewart, J. Neiss, S. Fendorf // J. of Environ. Quality. – 2007. – Vol. 36, N 2. – P. 363–372.
281. Straub, K. L. Anaerobic, nitrate-dependent microbial oxidation of ferrous iron / K. L. Straub, M. Benz, B. Schink, F. Widdel // Appl. & Environ. Microbiol. – 1996. – Vol. 62, N 4. – P. 1458–1460.
282. Straub, K. L. Enumeration and detection of anaerobic ferrous iron-oxidizing, nitrate-reducing bacteria from diverse European sediments / K. L. Straub, B. E. E. Buchholz-Cleven // Appl. & Environ. Microbiol. – 1998. – Vol. 64, N 12. – P. 4846–4856.
283. Straub, K. L. Iron metabolism in anoxic environments at near neutral pH / K. L. Straub, M. Benz, B. Schink // FEMS Microbiology Ecology. – 2001. – Vol. 34, N 3. – P. 181–186.
284. Ström, L. Organic acid behaviour in a calcareous soil: sorption reactions and biodegradation rates / L. Ström, A. G. Owen, D. L. Godbold, D. L. Jones // Soil Biology & Biochemistry. – 2001. – Vol. 33, N 15. – P. 2125–2133.
285. Syed, H. S. Comparison studies adsorption of thorium and uranium on pure clay minerals and local Malaysian soil sediments // J. of Radioanalytical & Nuclear Chemistry. – 1999. – Vol. 241, N 1. – P. 11–14.
286. Sylwester, E. R. The structure of uranium (VI) sorption complexes on silica, alumina, and montmorillonite / E. R. Sylwester, E. A. Hudson, P. G. Allen // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2000. – Vol. 64, N 14. – P. 2431–2438.
287. Talatabai, M. A. Decomposition of NTA in soils / M. A. Talatabai, J. M. Bremner // Soil Biology & Biochemistry. – 1975. – Vol. 7, N 2. – P. 103–106.

288. *Thibault, D. H.* A Critical Compilation and Review of Default Soil Solid/Liquid Partition Coefficients, K_d , for Use in Environmental Assessments: AECL-10125 / *D. H. Thibault, M. I. Sheppard, P. A. Smith.* – Pinawa, Canada : Whiteshell Nuclear Research Establishment, Atomic Energy of Canada Limited, 1990. – 112 p. – URL: <http://pbadupws.nrc.gov/docs/ML0403/ML040370028.pdf>
289. *Tripathi, V. S.* Uranium (VI) transport modeling: Geochemical data and submodels : Ph. D. Dissertation. – Stanford, California : Stanford University, 1984. – 297 p. – no [259, 305].
290. *Tucker, M. D.* Kinetic coefficients for simultaneous reduction of sulfate and uranium by *desulfovibrio desulfuricans* / *M. D. Tucker, L. L. Barton, B. M. Thomson* // Appl. Microbiol. & Biotechnol. – 1996. – Vol. 46, N 1. – P. 74–77.
291. *Tucker, M. D.* Reduction of Cr, Mo, Se and U by *desulfovibrio desulfuricans* immobilized in polyacrylamide gels / *M. D. Tucker, L. L. Barton, B. M. Thomson* // J. of Industrial Microbiol. & Biotechnol. – 1998. – Vol. 20, N 1. – P. 13–19.
292. *Tucker, M. D.* Removal of U and Mo from water by immobilized *desulfovibrio desulfuricans* in column reactors / *M. D. Tucker, L. L. Barton, B. M. Thomson* // Biotechnol. & Bioengineering. – 1998. – Vol. 60, N 1. – P. 88–96.
293. *Turick, C. E.* In situ uranium stabilization by microbial metabolites / *C. E. Turick, A. S. Knox, C. L. Leverette, Y. G. Kritzas* // J. of Environ. Radioactivity. – 2008. – Vol. 99, N 6. – P. 890–899.
294. *Turner, D. R.* Approaches to sorption modeling for high-level waste performance assessment / *D. R. Turner, S. A. Sassman* // J. of Contaminant Hydrol. – 1996. – Vol. 21, N 1–4. – P. 311–322.
295. *Turner, G. D.* Surface-charge properties and UO_2^{2+} adsorption of a subsurface smectite / *G. D. Turner, J. M. Zachara, J. P. McKinley, S. C. Smith* // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1996. – Vol. 60, N 18. – P. 3399–3414.
296. *Uhrie, J. L.* In situ immobilization of heavy metals associated with uranium leach mines by bacterial sulfate reduction / *J. L. Uhrie, J. I. Drever, P. J. S. Colberg, C. C. Nesbitt* // Hydrometallurgy. – 1996. – Vol. 43, N 1–3. – P. 231–239.
297. *Um, W.* Surface complexation modeling of U(VI) sorption to Hanford sediment with varying geochemical conditions / *W. Um, R. J. Serne, K. M. Krupka* // Environ. Sci. & Technol. – 2007. – Vol. 41, N 10. – P. 3587–3592.
298. Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d . Values. Vol. I. K_d Model, Measurement Methods, and Application of Chemical Reaction Code: EPA 402-R-99-004A. – Washington, DC : US EPA, US DOE, 1999. – 212 p.
299. Uranium Geochemistry and K_d Values // Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d . Values. Vol. II. Geochemistry and Available K_d Values for Selected Inorganic Contaminants. Chapter 5: EPA 402-R-99-004B. – Washington, DC : US EPA, US DOE, 1999. – P. 5.65–5.77. – URL: http://www.epa.gov/radiation/docs/kdreport/vol2/402-r-99-004b_ch5b.pdf
300. *Vandenhove, H.* Can we predict uranium bioavailability based on soil parameters? Part 1: Effect of soil parameters on soil solution uranium concentration / *H. Vandenhove, M. Van Hees, K. Wouters, J. Wannijn* // Environ. Pollution. – 2007. – Vol. 145, N 2. – P. 587–595.
301. *Venkataramani, B.* Effect of anions on the sorption of uranyl ions on hydrous oxides: application of the surface hydrolysis model / *B. Venkataramani, A. R. Gupta* // Colloids & Surfaces. – 1991. – Vol. 53, N 1. – P. 1–19.
302. *Villalobos, M.* Surface complexation modeling of carbonate effects on the adsorption of Cr(VI), Pb(II), and U(VI) on goethite / *M. Villalobos, M. A. Trot, J. O. Lecture* // Environ. Sci. & Technol. – 2001. – Vol. 35, N 19. – P. 3849–3856.

303. *Vrionis, H. A.* Microbiological and geochemical heterogeneity in an in situ uranium bioremediation field site / *H. A. Vrionis, R. T. Anderson, I. Ortiz-Bernad, K. R. O'Neill, C. T. Resch, A. D. Peacock, R. Dayvault, D. C. White, P. E. Long, D. R. Lovley* // *Appl. & Environ. Microbiol.* – 2005. – Vol. 71, N 10. – P. 6308–6318.
304. *Waegeneers, N.* A statistical approach for estimating the radiocaesium interception potential of soils / *N. Waegeneers, E. Smolders, R. Merckx* // *J. of Environ. Quality.* – 1999. – Vol. 28, N 3. – P. 1005–1011.
305. *Waite, T. D.* Uranium Sorption: Alligators Rivers Analogue Project Final Report. Vol. 13 / *T. D. Waite, T. E. Payne, J. A. Davis, K. Sekine.* – Great Britain : Her Majesty's Inspectorate of Pollution, 1992. – 106 p.
306. *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, N 24. – P. 5465–5478.
307. *Wall, J. D.* Uranium reduction / *J. D. Wall, L. R. Krumholz* // *Annual Review of Microbiol.* – 2006. – Vol. 60. – P. 149–166.
308. *Wan, J.* Reoxidation of bioreduced uranium under reducing conditions / *J. Wan, T. K. Tokunaga, E. Brodie, Z. Wang, Z. Zheng, D. Herman, T. C. Hazen, M. K. Firestone, S. R. Sutton* // *Environ. Sci. & Technol.* – 2005. – Vol. 39, N 16. – P. 6162–6169.
309. *Wang, Z.* Cryogenic laser induced U(VI) fluorescence studies of a U(VI) substituted natural calcite: Implications to U(VI) speciation in contaminated Hanford sediments / *Z. Wang, J. M. Zachara, J. P. McKinley, S. C. Smith, S. M. Heald* // *Environ. Sci. & Technol.* – 2005. – Vol. 39, N 8. – P. 2651–2659.
310. *Wanner, H., Forest I., eds.* Chemical Thermodynamics of Uranium. – North-Holland : Elsevier Science Publishing Company, Inc., 1992. – 715 p. – (Chemical Thermodynamics Series, Vol. 1). – URL: <http://www.google.ru/#sclient=psy&hl=ru&safe=off&source=hp&q=Chemical+Thermodynamics+Series%2C+Volume+1:+Chemical+Thermodynamics+of+Uranium&aq=&aqi=&aql=&oq=&pbx=1&fp=1&cad=b>
311. *Wanty, R. B.* Prediction of uranium adsorption by crystalline rocks: the key role of reactive surface area / *R. B. Wanty, C. A. Rice, D. Langmuir, P. Briggs, E. P. Lawrence* // *Materials Research Society Symposium Proceedings.* Vol. 212. – Pittsburg, PA : MRS, 1991. – P. 695–702. – no [243].
312. *Warnecke, E.* Migration of radionuclides. Experiments within the site investigation program at Gorleben / *E. Warnecke, A. Hollman, G. Stier-Friedland* // *Materials Research Society Symposium Proceedings.* Vol. 26. – Pittsburg, PA : MRS, 1984. – P. 41–48. – no [305].
313. *Warwick, P.* Stability constants of U(VI) and U(IV)-humic acid complexes / *P. Warwick, N. Evans, A. Hall, G. Walker, E. Steigleder* // *J. of Radioanalytical & Nuclear Chemistry.* – 2005. – Vol. 266, N 2. – P. 179–190.
314. *Wazne, M.* Carbonate effects on hexavalent uranium adsorption by iron oxyhydroxide / *M. Wazne, G. P. Korfiatis, X. Meng* // *Environ. Sci. & Technol.* – 2003. – Vol. 37, N 16. – P. 3619–3624.
315. *Wenger, K.* Comparison of NTA and elemental sulfur as potential soil amendments in phytoremediation / *K. Wenger, A. Kayser, S. K. Gupta, G. Furrer, R. Schulin* // *Soil & Sediment Contamination.* – 2002. – Vol. 11, N 5. – P. 655–672.
316. *Wersin, P.* Interaction between aqueous uranium (VI) and sulfide minerals: spectroscopic evidence for sorption and reduction / *P. Wersin, M. F. Hochella, Jr., P. Persson, G. Redden, J. O. Leckie, D. W. Harris* // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 1994. – Vol. 58, N 13. – P. 2829–2843.

317. *Wielinga, B.* Inhibition of bacterially promoted uranium reduction: Ferric (hydr)oxides as competitive electron acceptors / *B. Wielinga, B. Bostick, C. M. Hansel, R. F. Rosenzweig, S. Fendorf* // *Environ. Sci. & Technol.* – 2000. – Vol. 34, N 11. – P. 2190–2195.
318. *Wise, A.* Influence of calcium on trace metal interactions with phytate // *Phytic Acid: Chemistry and Applications* / *E. Graf (ed.)*. – Minneapolis, MN : Pilatus Press, 1986. – P. 151–160.
319. *Wright, J.* Condont apatite: structure and geochemistry // *Metazoan Biomineralization: Patterns, Processes and Evolutionary Trends* / *J. Carter (ed.)*. – N. Y. : Van Nostrand Reinhold, 1990. – P. 445–459.
320. *Wright, J. V.* In Situ Immobilization of Heavy Metals: Apatite Mineral Formations: Technical report to the Strategic Environmental Research and Development Program / *J. V. Wright, L. M. Peurrung, T. E. Moody, J. L. Conca, X. Chen, P. P. Didzerekis, E. Wyse* // Department of Defense, PNNL. – Richland, WA : Pacific Northwest National Laboratory, 1995. – 154 p.
321. *Wu, W. M.* Pilot-scale in situ bioremediation of uranium in a highly contaminated aquifer. 1. Conditioning of a treatment zone / *W. M. Wu, J. Carley, M. Fienen, T. Mehlhorn, K. Lowe, J. Nyman, J. Luo, M. E. Gentile, R. Rajan, D. Wagner, R. F. Hickey, B. H. Gu, D. Watson, O. A. Cirpka, P. K. Kitanidis, P. M. Jardine, C. S. Criddle* // *Environ. Sci. & Technol.* – 2006. – Vol. 40, N 12. – P. 3978–3985.
322. *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. Ginder-Vogel, E. Cardenas, M. B. Leigh, C. Hwang, S. D. Kelly, C. Ruan, L. Wu, J. van Nostand, T. Gentry, K. Lowe, T. Melhourne, S. Carroll, W. Lou, M. W. Fields, B. Gu, D. Watson, K. M. Kemner, T. L. Marsh, J. Tiedje, J. Zhou, S. Fendorf, P. K. Kitanidis, P. M. Jardine, C. S. Criddle* // *Environ. Sci. & Technol.* – 2007. – Vol. 41, N 16. – P. 5716–5723.
323. *Xia, K.* Studies of the nature of binding sites of first row transition elements bound to aquatic and soil humic substances using X-ray absorption spectroscopy / *K. Xia, W. Bleam, P. A. Helmke* // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 1997. – Vol. 61, N 11. – P. 2223–2235.
324. *Yamaguchi, N.* Distribution of uranium in soil components of agricultural fields after long-term application of phosphate fertilizers / *N. Yamaguchi, A. Kawasaki, I. Iiyama* // *Sci. Total Environ.* – 2009. – Vol. 407, N 4. – P. 1383–1390.
325. *Yukselen, Y.* Comparison of methods for determining specific surface areas of soils / *Y. Yukselen, A. Kaya* // *J. of Geotechnical & Geoenvironmental Engineering.* – 2006. – Vol. 132, N 7. – P. 931–936.
326. *Yusan, S.* Sorption behaviors of uranium (VI) ions on α -FeOOH / *S. Yusan, S. Eren-turk* // *Desalination.* – 2011. – Vol. 269, N 1–3. – P. 58–66.
327. *Zachara, J. M.* Influence of hydrolysis on the sorption of metal-cations by smectites – importance of edge coordination reactions / *J. M. Zachara, J. P. Mckinley* // *Aquatic Science.* – 1993. – Vol. 55, N 4. – P. 250–261.
328. *Zachara, J. M.* Edge complexation reactions of cadmium on specimen and soil-derived smectite / *J. M. Zachara, S. C. Smith* // *Soil Sci. Society of America J.* – 1994. – Vol. 58, N 3. – P. 762–769.
329. *Zachara, J. M.* Geochemical processes controlling migration of tank wastes in Hanford's vadose zone / *J. M. Zachara, J. Serne, M. Freshley, F. Mann, F. Anderson, M. Wood, T. Jones, D. Myers* // *Vadose Zone J.* – 2007. – Vol. 6, N 4. – P. 985–1003.
330. *Zielinski, R. A.* Fertilizer-derived uranium and sulfur in rangeland soil and runoff: a case study in central Florida / *R. A. Zielinski, W. H. Orem, K. R. Simmons, P. J. Bohlen* // *Water, Air & Soil Pollution.* – 2006. – Vol. 176, N 1–4. – P. 163–183.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

- | | |
|---------------------------|--|
| Путилина Вера Сергеевна | – ведущий научный сотрудник ИГЭ РАН, кандидат химических наук, тел. (495) 624-65-66, e-mail: putili@rambler.ru |
| Галицкая Ирина Васильевна | – заведующая лабораторией гидро-геоэкологии ИГЭ РАН, доктор геолого-минералогических наук, тел. (495) 607-82-84, e-mail: galgeoenv@mail.ru |
| Юганова Татьяна Игоревна | – старший научный сотрудник ИГЭ РАН, тел. (495) 624-65-66, e-mail: tigryu@gmail.com |

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ОБЩИЕ СВОЙСТВА. ВОДНАЯ ХИМИЯ УРАНА	5
1.1. Гидролиз	5
1.2. Карбонатные комплексы	10
1.3. Другие лиганды	10
2. ГЕОХИМИЯ УРАНА	15
2.1. Эксперименты по адсорбции урана на чистых минеральных фазах	16
2.1.1. Оксиды железа	17
2.1.2. Глинистые минералы	25
2.1.3. Кварц	33
2.1.4. Цеолиты	34
2.2. Взаимодействие урана с органическим веществом	35
2.3. Сорбция урана на природных материалах	39
2.3.1. Бактериогенные оксиды железа	39
2.3.2. Горные породы	43
2.3.3. Исследования на территории Хенфордского комплекса	44
2.3.4. Сравнительное изучение адсорбции тяжелых металлов и урана различными природными сорбентами	47
2.4. Поверхностное комплексообразование как механизм адсорбции ..	51
3. КОЭФФИЦИЕНТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ (K_d) УРАНА	60
3.1. Изменчивость значений K_d	60
3.2. Определение K_d для хвостохранилищ	65
3.3. Удельная площадь поверхности и K_d	69
4. БИОВОССТАНОВЛЕНИЕ УРАНА (VI) В СИСТЕМЕ «ВОДА – ПОРОДА»	72
4.1. Разнообразие микроорганизмов, участвующих в анаэробном восстановлении урана (VI)	72
4.2. Совместное влияние железа Fe(III) и сульфат-иона на биовосстановление урана (VI)	76
4.3. Связь микробиальных и абиотических процессов при восстановлении урана (VI)	78
4.3.1. Сульфид-ион	78
4.3.2. Бикарбонат-ион	79

4.4. Факторы, ограничивающие микробиальное восстановление урана (VI).....	80
4.4.1. Кальций	80
4.4.2. Оксиды железа (III)	81
4.4.3. Нитрат-ион	84
4.4.4. Фосфат-ион.....	86
4.4.5. Гумусовое вещество и пигменты	89
5. УДАЛЕНИЕ УРАНА ИЗ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ	91
5.1. Фиторемедиация и хелатирующие агенты.....	91
5.2. Сравнительная оценка влияния хелатирующих агентов на выщелачивание урана	92
6. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ ДЛЯ РЕАБИЛИТАЦИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД	94
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	98
ЛИТЕРАТУРА.....	103
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ	125

Путилина Вера Сергеевна
Галицкая Ирина Васильевна
Юганова Татьяна Игоревна

СОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЗАГРЯЗНЕНИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД
ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ И РАДИОАКТИВНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ.

Уран

Аналитический обзор

Компьютерная верстка выполнена Т. А. Калюжной

Лицензия ИД № 04108 от 27.02.01

Подписано в печать 24.10.2014. Формат 60×84/16.

Бумага писчая. Гарнитура Times. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 8,0. Уч.-изд. л. 7,1. Тираж 120 экз.

Заказ № 236.

ГПНТБ СО РАН. Новосибирск, ул. Восход, 15, комн. 407, ЛИСА.
Полиграфический участок ГПНТБ СО РАН. 630200, Новосибирск,
ул. Восход, 15.

СЕРИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ОБЗОРОВ МИРОВОЙ ЛИТЕРАТУРЫ ЭКОЛОГИЯ

издается ГПНТБ СО РАН с 1989 г. и ориентирована на исследователей, технологов и руководящих работников, занимающихся фундаментальными, прикладными и социальными проблемами экологии. Среди таких проблем: токсичные химические вещества; воздействие промышленных производств, энергетики и транспорта на окружающую среду и человека; экологически чистые технологии; утилизация промышленных и бытовых отходов; токсичные вещества в пищевых продуктах; экологическая экспертиза; природоохранное законодательство и др.

Обзоры готовятся ведущими учеными и специалистами Сибирского отделения РАН и других академических и отраслевых НИИ и промышленных предприятий.

ВЫШЛИ ИЗ ПЕЧАТИ:

Исмагилов, З. Р. АЛЮМООКСИДНЫЕ НОСИТЕЛИ: ПРОИЗВОДСТВО, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ : аналит. обзор / З. Р. Исмагилов, Р. А. Шкрабина, Н. А. Корябкина ; СО РАН. Ин-т катализа, ГПНТБ. – Новосибирск, 1998. – 82 с.

В обзоре рассмотрены основные способы (традиционные и новые) получения гидроксидов и оксидов алюминия. Обсуждены способы управления свойствами гидроксидов и оксидов алюминия; влияние условий получения, грануляции, термообработки на такие характеристики алюмооксидных носителей, как пористая структура, удельная поверхность, фазовый состав, механическая прочность, термическая и механическая стабильность. Особое внимание уделено получению и изучению свойств сферического оксида алюминия – носителя катализаторов, предназначенных для использования в условиях движущегося или псевдоожиженного слоя, для которых одним из важных требований является высокая механическая и термическая стабильность алюмооксидного носителя.

Рассмотрены основные принципы химического модифицирования путем введения различных добавок в гидроксид/оксид алюминия как один из эффективных способов регулирования свойств в алюмооксидных системах. Обсуждены области применения оксида алюминия в каталитических процессах защиты окружающей среды.

Василенко, В. А. ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ХОЗЯЙСТВЕННЫХ РЕШЕНИЙ : аналит. обзор / В. А. Василенко ; ГПНТБ СО РАН, ИЭиОПП ; науч. ред. д.э.н. Г. М. Мкртчян. – Новосибирск, 2001. – 138 с.

В аналитическом обзоре обобщен отечественный и зарубежный опыт по оценке соответствия хозяйственной деятельности требованиям охраны окружающей среды. Рассмотрены процедуры, исходные принципы, критерии и методы экологического обоснования инвестиционных проектов и хозяйственных начинаний. Показаны пути разрешения конфликтов, обусловленных воздействием объектов экологического развития на природные комплексы. Обозначены узловые проблемы, решение которых будет способствовать повышению надежности экологических обоснований хозяйственных решений и устойчивому развитию.

Аналитический обзор предназначен специалистам в области экологической экономики и управления. Он может быть полезен преподавателям, аспирантам и студентам, а также членам общественных организаций экологической ориентации.

СТОЙКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ В БАССЕЙНЕ ОЗЕРА БАЙКАЛ : аналит. обзор / В. Б. Батоев, О. В. Цыденова, Г. Г. Нимацыренова, С. С. Палицына ; СО РАН, ГПНТБ, Байкальский институт природопользования ; науч. ред. д-р хим. наук Д. М. Могнонов. – Новосибирск, 2004. – 110 с.

Настоящий обзор обобщает данные последних лет отечественных и зарубежных исследователей по оценке загрязнения стойкими органическими загрязнителями экосистем бассейна озера Байкал, участка мирового природного наследия. Высокая актуальность таких исследований обусловлена уникальностью озера и высокой токсичностью этих загрязнителей. Запрет на использование особо опасных стойких органических загрязнителей («грязной дюжины») вызвал уменьшение загрязнения экосистем. Поэтому в обзоре проанализированы данные последних лет по загрязнению экосистем хлорорганическими пестицидами, полиароматическими углеводородами, полихлорированными бифенилами, диоксинами и дибензофуранами, полихлорированными фенолами. Большое внимание уделено идентификации источников поступления и механизмам переноса. Проведено сравнение уровней загрязнения бассейна озера с другими малозагрязненными регионами мира.

Использованы данные собственных исследований и публикаций других исследователей 2000–2004 годов. Обзор рассчитан на специалистов в области охраны окружающей среды.

Путилина, В. С. ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА НА МИГРАЦИЮ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА УЧАСТКАХ СКЛАДИРОВАНИЯ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ : аналит. обзор / В. С. Путилина, И. В. Галицкая, Т. И. Юганова ; ГПНТБ СО РАН, ИГЭ РАН. – Новосибирск, 2005. – 100 с.

Настоящая работа – первое в нашей стране всестороннее изучение проблемы преобразования органического вещества в местах захоронения отходов и его влияния на миграцию тяжелых металлов. Работа представляет собой аналитический обзор современной отечественной и зарубежной литературы по указанной тематике. Рассмотрены источники органического вещества в местах захоронения отходов, морфологический состав отходов в различных климатических условиях. Детально описаны процессы деградации органического вещества с последовательным анализом фаз и стадий разложения, гумификация свалочных отходов, а также образование и окисление метана.

Наибольший интерес представляет процесс формирования фильтрата свалочных отложений: водный баланс, формирующий фильтрат; минеральный и органический состав фильтрата; миграция органического вещества со свалочным фильтратом; роль органического вещества в миграции химических элементов. Особое внимание обращено на изменение глинистых отложений, используемых в качестве уплотнителей в свалках, под воздействием органического вещества. Завершает обзор изучение загрязнения подземных вод в зонах влияния свалок.

Марков, Ю. Г. УСТОЙЧИВОЕ РАЗВИТИЕ: ЭКОЛОГО-ПОЛИТОЛОГИЧЕСКИЕ И СОЦИАЛЬНО-ПРАВОВЫЕ АСПЕКТЫ : аналит. обзор / Ю. Г. Марков ; СО РАН, ГПНТБ, ИВЭП. – Новосибирск, 2005. – 103 с.

Наступивший XXI век обещает быть наиболее сложным и трудным за всю историю человечества. Более того, уже в середине XXI в. может наступить полный и окончательный закат человеческой цивилизации. Именно в этой связи в мире возникло и нарастает движение в интересах так называемого устойчивого развития как попытка предотвратить или хотя бы смягчить надвигающуюся экологическую и социальную катастрофу.

В обзоре рассмотрены основные итоги этого движения и дается их эколого-политологическая и социально-правовая оценка. Анализируются трудности перехода к устойчивому развитию в глобальном и региональном аспектах. Особое внимание уделяется ситуации, сложившейся в России в ходе реформ, дается характеристика ее геополитического и экономического положения в современном мире, обсуждаются перспективы развития. В обзоре дается анализ существующих концепций устойчивого развития, а также основных положений стратегии устойчивого развития России, разрабатываемых под эгидой Госдумы в рамках комиссии по проблемам устойчивого развития. Обсуждаются вопросы законодательного обеспечения реализации указанной стратегии и формирования системы государственного управления переходом к устойчивому развитию.

Обзор рассчитан на широкий круг читателей.

СТРАТЕГИЯ ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКОГО РАЗВИТИЯ РЕГИОНА : анализ. обзор / А. К. Тулохонов, Б. Л. Раднаев, Б. О. Гомбоев, А. С. Михеева [и др.] ; Гос. публич. науч.-техн. б-ка Сиб. отд-ния Рос. акад. наук, Байкальский ин-т природопользования. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2007. – 208 с.

Одной из насущных задач современности является решение эколого-экономических проблем и соответственно определение эколого-экономической стратегии страны и регионов. Эти проблемы наиболее актуальны в регионах с особым режимом природопользования, таких, как байкальская природная территория. Настоящий обзор обобщает литературные данные по общим вопросам эколого-экономических процессов, а также по разработке стратегии эколого-экономического развития регионов.

Обзор предназначен для специалистов в области регионального природопользования.

Шевченко, Л. Б. ИНФОРМАЦИОННЫЕ РЕСУРСЫ ПО ЭКОЛОГИИ : анализ. обзор / Л. Б. Шевченко, О. Л. Лаврик, Т. А. Калужная ; Гос. публич. науч.-техн. б-ка Сиб. отд-ния Рос. акад. наук. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2007. – 271 с.

В обзоре описывается современная структура документально-информационного потока по экологии и охране окружающей среды, как первичной, так и вторичной информации, представленной в традиционной и электронной среде, а также возможности доступа к этой информации.

Обзор предназначен для информационных работников, занимающихся информационным обеспечением природоохранных научных исследований, а также специалистам, работающим в данной области.

Тулохонов, А. К. КИОТСКИЙ ПРОТОКОЛ: ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ : анализ. обзор / А. К. Тулохонов, С. Д. Пунцукова, Э. М. Зомонова ; Гос. публич. науч.-техн. б-ка Сиб. отд-ния Рос. акад. наук, Байкал. ин-т природопользования СО РАН. – 2-е изд., стереотип. – Новосибирск, 2009. – 117 с.

В настоящем обзоре излагаются различные точки зрения на проблемы глобального изменения климата и связанные с ними экономические аспекты в мире, у нас в стране. Кроме того, в работе рассматриваются особенности реализации Киотского протокола в Республике Бурятия, приведены результаты расчетов по эмиссии парниковых газов, предложены некоторые меры по снижению выбросов и увеличению стоков CO₂.

Данную работу можно рассматривать в качестве учебного пособия для студентов природоохранных специальностей, сотрудников экологических организаций,

специалистов в области охраны окружающей среды и всех тех, кто интересуется проблемой изменения климата и Киотским протоколом.

Путилина, В. С. АДСОРБЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПОЧВАМИ И ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ. ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЕНТА, УСЛОВИЯ, ПАРАМЕТРЫ И МЕХАНИЗМЫ АДСОРБЦИИ : аналит. обзор / В. С. Путилина, И. В. Галицкая, Т. И. Юганова ; Учреждение Рос. акад. наук Гос. публич. науч.-техн. б-ка Сиб. отд-ния РАН, Учреждение Рос. акад. наук Ин-т геоэкологии им. Е. М. Сергеева РАН. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2009. – 155 с.

Данная работа – первый в России аналитический обзор, посвященный изучению поведения металлов в системе вода-порода. Рассматриваются механизмы и условия поглощения металлов (Cd, Zn, Cu, Pb, Ni, Co, Cr, As, Hg, Se, Ag), их десорбция и миграция с инфильтрующимися атмосферными осадками, что создает опасность загрязнения подземных вод. Изучены состав и характеристика твердой фазы природных сорбентов (почвенных и минеральных) в системе вода-порода, сорбционная способность различных гранулометрических фракций, литологические свойства почв и пород. Представлены корреляции параметров адсорбции с указанными свойствами природных сорбентов и относительная подвижность металлов.

Значительное влияние на сорбцию металлов оказывает состав жидкой фазы: pH, ионная сила, природа катионов и анионов. Представлены коэффициенты распределения металлов, уравнения регрессии и коэффициенты корреляции при адсорбции в различных условиях. Особое внимание обращено на растворенное органическое вещество в местах складирования отходов и его влияние на подвижность металлов. Предлагаемый аналитический обзор существенно пополняет знания о закономерностях сорбции (десорбции) тяжелых металлов в различных условиях и о факторах, влияющих на величину сорбционных (десорбционных) параметров. Представленная информация будет полезна для выявления условий адсорбции металлов при обосновании выбора параметров моделирования их поведения в различных условиях в подземной гидросфере и сопредельных средах.

Обзор рассчитан на специалистов, занимающихся изучением загрязнения зоны аэрации и подземных вод тяжелыми металлами.

Марков, Ю. Г. ПРОБЛЕМЫ ЭКОРАЗВИТИЯ СОВРЕМЕННОГО ОБЩЕСТВА : аналит. обзор / Ю. Г. Марков ; Учреждение Рос. академии наук Гос. публич. науч.-техн. б-ка Сиб. отд-ния РАН. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2009. – 163 с.

Данный аналитический обзор затрагивает важную часть социально-экологической проблематики, определяющей перспективы общественного развития, в том числе будущее России, ее хозяйственной, правовой и ценностной составляющих. Современное общество оказалось в сложном переплетении различных противоречий, чреватых социально-политическими и эколого-экономическими потрясениями. Обзор ставит задачу отследить существующую в литературе тенденцию и найти выход из создавшегося положения с тем, чтобы достичь гармонии, как в самом обществе, так и в его отношении с окружающей средой. Соответствующая стратегия понимается как стратегия экоразвития.

Обзор рассчитан на научных сотрудников, аспирантов, студентов и всех, кто интересуется проблемами выживания и экологически устойчивого развития в XXI в.

Бажин, Н. М. МЕТАН В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ : аналит. обзор / Учреждение Рос. акад. наук Гос. публич. науч.-техн. б-ка Сиб. отд-ния РАН. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2010. – 56 с.

Метан играет важную роль в экологических процессах на Земле. В атмосфере он является эффективным парниковым газом. Рост его концентрации приводит к гораздо более сильному парниковому эффекту по сравнению с аналогичным приростом (в процентах) в случае CO_2 . В работе рассмотрена история обнаружения метана в атмосфере, изменение его концентрации за 800 тыс. лет и за последнее столетие. Показано, что поведение концентраций метана в атмосфере в последнее время существенно определяется антропогенным воздействием. Метан присутствует на Земле в самых разнообразных резервуарах: почве, болотах, рисовых полях, озерах и океанах, в шахтах и т. д. Рассмотрены механизмы поступления метана в атмосферу из этих резервуаров. Показано, что имеется три основных источника метана: болота, крупный рогатый скот и рисовые поля. Большое внимание уделено влиянию метана на климат. Сделан вывод, что представления о катастрофических выделениях метана из почвы в зоне многолетней мерзлоты преждевременны. Обсуждена проблема промышленного использования метана, поступающего из различных источников.

Обзор рассчитан на специалистов в области охраны окружающей среды.

Малахов, В. М. ГОРОДСКИЕ ОТХОДЫ В РОССИИ: СОСТОЯНИЕ, ПРОБЛЕМЫ, ПУТИ РЕШЕНИЯ : аналит. обзор / В. М. Малахов, А. Г. Гриценко, С. В. Дружинин ; Учреждение Рос. акад. наук Гос. публич. науч.-техн. б-ка Сиб. отд-ния РАН. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2012. – 126 с.

Обзор посвящен одной из наиболее острых проблем современности – проблеме обезвреживания и переработки городских бытовых и промышленных отходов.

Представлены подходы к управлению и утилизации различных видов городских отходов: твердых бытовых, промышленных, медицинских, отработанных автошин, аккумуляторов, электронного скрапа. Дан анализ современных методов утилизации и обезвреживания городских отходов: полигоны захоронения, сортировка и переработка, компостирование, прессование, сжигание с утилизацией тепла, пиролиз, газификация, плазменные технологии.

Приведены данные о морфологическом составе и физико-химических свойствах широкого круга городских отходов. Представлены статистические сведения о распространении в мире различных методов утилизации и обезвреживания отходов.

Особое место уделено термическим методам обезвреживания и утилизации твердых бытовых отходов. Даны характеристики ряда технологий, оборудования, нашедших практическое применение в России и за рубежом. Приведены технико-экономические характеристики комплексного мусоросжигательного завода, разработанного для малых городов.

Обзор рассчитан на инженерно-технических специалистов, занимающихся вопросами экологии, студентов вузов, обучающихся по экологическим специальностям. Он будет полезен административным работникам, принимающим управленческие решения по проблеме городских отходов.

Путилина, В. С. СОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЗАГРЯЗНЕНИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ И РАДИОАКТИВНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ. КАДМИЙ : аналит. обзор / В. С. Путилина, И. В. Галицкая, Т. И. Юганова ; Федер. гос. бюджет. учреждение науки Гос. публич. науч.-техн. б-ка Сиб. отд-ния Рос. акад. наук, Федер. гос. бюджет. учреждение науки Ин-т геоэкологии им. Е. М. Сергеева Рос. акад. наук. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2012. – 110 с.

Серия аналитических обзоров «Сорбционные процессы при загрязнении подземных вод тяжелыми металлами и радиоактивными элементами» продолжает

публикацию результатов исследования, начатого в обзоре «Адсорбция тяжелых металлов почвами и горными породами (Сер. Экология. Вып. 90)», и посвящена изучению адсорбции / десорбции отдельных, наиболее часто встречающихся металлов-загрязнителей – кадмия, цинка, меди, свинца, стронция, урана и др. Представлены физико-химические механизмы удерживания каждого из этих элементов в твердой фазе в зависимости от природы поглотителя и водной фазы. Рассмотрены условия выщелачивания металлов в местах складирования бытовых и радиоактивных отходов, зонах загрязнения природных компонентов окружающей среды предприятиями горнодобывающей промышленности и металлургии, а также на участках применения органических отходов в качестве удобрений. Обзоры рассчитаны на специалистов, занимающихся изучением процессов загрязнения зоны аэрации и подземных вод.

Первый выпуск серии посвящен кадмию – одному из наиболее токсичных загрязнителей природной среды, который особенно трудно удаляется из природных вод, подвергшихся антропогенному воздействию.

Путилина, В. С. СОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЗАГРЯЗНЕНИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ И РАДИОАКТИВНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ. МЕДЬ : анализ. обзор / В. С. Путилина, И. В. Галицкая, Т. И. Юганова ; Федер. гос. бюджет. учреждение науки Гос. публич. науч.-техн. б-ка Сиб. отд-ния Рос. акад. наук, Федер. гос. бюджет. учреждение науки Ин-т геоэкологии им. Е. М. Сергеева Рос. акад. наук. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2013. – 95 с., 1 л ил.

Второй выпуск серии «Сорбционные процессы при загрязнении подземных вод тяжелыми металлами и радиоактивными элементами» посвящен изучению адсорбционного / десорбционного поведения меди как одного из наиболее часто встречающихся тяжелых металлов в зонах антропогенного загрязнения. Процессы адсорбции / десорбции вносят существенный вклад в загрязнение окружающей среды, и их изучение является одной из основных задач геоэкологических исследований. Представлены механизмы удерживания меди в почвах и горных породах в зависимости от природы поглотителя и различных условий окружающей среды. Изучено влияние на геохимическое поведение меди характеристик твердой и жидкой фаз в системе «вода – порода». Приводятся коэффициенты корреляции и уравнения регрессии, связывающие рассмотренные характеристики с параметрами изотерм адсорбции или с коэффициентом распределения. Рассмотрены условия выщелачивания меди в местах складирования бытовых отходов, а также на участках использования органических отходов в качестве удобрений.

Одной из практических задач аналитического обзора является получение информации для моделирования поведения меди в системе «вода – порода» в условиях антропогенного загрязнения.

Обзор рассчитан на специалистов, занимающихся изучением и моделированием процессов загрязнения тяжелыми металлами зоны аэрации и подземных вод.

Путилина, В. С. СОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЗАГРЯЗНЕНИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ И РАДИОАКТИВНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ. СТРОНЦИЙ : анализ. обзор / В. С. Путилина, И. В. Галицкая, Т. И. Юганова ; Федер. гос. бюджет. учреждение науки Гос. публич. науч.-техн. б-ка Сиб. отд-ния Рос. акад. наук, Федер. гос. бюджет. учреждение науки Ин-т геоэкологии им. Е. М. Сергеева Рос. акад. наук. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2013. – 95 с.

Третий выпуск подсерии «Сорбционные процессы при загрязнении подземных вод тяжелыми металлами и радиоактивными элементами» посвящен изучению адсорбционного/десорбционного поведения стронция. Радиоактивный изотоп ^{90}Sr является одним из наиболее опасных продуктов деления урана и плутония. Он характеризуется высокой токсичностью из-за своей способности активно включаться в биологический круговорот веществ. Стронций является аналогом кальция и легко вступает в процессы обмена веществ животных и человека. Значительный интерес для гидрогеологов, изучающих миграцию радиоактивных отходов через подповерхностную среду, представляет геохимическое поведение стронция в зоне аэрации и водоносных горизонтах. Представлены механизмы адсорбции стронция почвами и горными породами в зависимости от природы поглотителя и различных условий окружающей среды. Изучено влияние на адсорбционное поведение стронция характеристик твердой и жидкой фаз в системе «вода – порода». Представлены параметры изотерм адсорбции и коэффициенты распределения. Рассмотрены условия миграции стронция в зонах радиоактивного загрязнения.

Одной из практических задач настоящего аналитического обзора является получение информации для моделирования поведения урана в системе «вода – порода» в условиях антропогенного загрязнения.

Путилина, В. С. СОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЗАГРЯЗНЕНИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ И РАДИОАКТИВНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ. ЦИНК : аналит. обзор / В. С. Путилина, И. В. Галицкая, Т. И. Юганова ; Федер. гос. бюджет. учреждение науки Гос. публич. науч.-техн. б-ка Сиб. отд-ния Рос. акад. наук, Федер. гос. бюджет. учреждение науки Ин-т геоэкологии им. Е. М. Сергеева Рос. акад. наук. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2014. – 99 с.

Четвертый выпуск серии «Сорбционные процессы при загрязнении подземных вод тяжелыми металлами и радиоактивными элементами» посвящен изучению адсорбционного / десорбционного поведения цинка как одного из активных микроэлементов, влияющих на рост и нормальное развитие организмов. Многие соединения цинка токсичны, прежде всего сульфат и хлорид, наиболее часто встречающиеся среди соединений тяжелых металлов в зонах антропогенного загрязнения. Процессы адсорбции / десорбции вносят наиболее существенный вклад в загрязнение окружающей среды, и их изучение является одной из основных задач геоэкологических исследований. Представлены механизмы удерживания цинка в почвах и горных породах в зависимости от природы поглотителя и различных условий окружающей среды. Изучено влияние на геохимическое поведение цинка характеристик твердой и жидкой фаз в системе «вода – порода». Приводятся коэффициенты корреляции и уравнения регрессии, связывающие рассмотренные характеристики с параметрами изотерм адсорбции или с коэффициентом распределения. Рассмотрены условия выщелачивания цинка в районах промышленного загрязнения из депонированных отходов и почв, удобренных осадком сточных вод. Оценен потенциал выщелачивания цинка из различных материалов.

Одна из задач аналитического обзора – получение информации для моделирования поведения цинка в системе «вода – порода» в условиях антропогенного загрязнения.

Обзор рассчитан на специалистов, занимающихся изучением и моделированием процессов загрязнения тяжелыми металлами зоны аэрации и подземных вод.

ВЫХОДЯТ ИЗ ПЕЧАТИ:

Зомонова, Э. М. КОНЦЕПЦИЯ И ОПЫТ СТРАТЕГИИ «ЗЕЛЕННОЙ» ЭКОНОМИКИ / Федер. гос. бюджет. учреждение науки Гос. публич. науч.-техн. б-ка Сиб. отд-ния Рос. акад. наук, Байкальский институт природопользования СО РАН. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2015. – 10 а. л.

В обзоре рассматриваются проблемы формирования концепции «зеленого» роста, обретающей все больше своих сторонников в разных странах мира. Дается практический опыт разработки и реализации стратегий «зеленой» экономики как новой экономической модели, отходящей от «узких» рыночных механизмов и некомплексных стратегий и позволяющей бороться с обостряющимися вызовами современности: нехваткой продовольствия, ограниченностью природных ресурсов, проблемами изменения климата. Особое внимание уделяется вопросу измерения экологически ориентированного экономического развития и методическим подходам к разработке показателей и инструментов моделирования «зеленой» экономики. Кроме того, в работе представлен пример конкретного расчета «экологического следа» на примере Республики Бурятия.

Обзор может быть рекомендован научным работникам, преподавателям вузов, работникам органов государственной власти и всем, кто интересуется проблемами «зеленой» экономики.

Для получения обзоров серии «Экология» Вам необходимо сделать **заказ** на интересующие Вас обзоры по обычной или электронной почте, телефону или факсу. Организациям обязательно указать свои банковские реквизиты для заключения договора с ГПНТБ СО РАН. Обзоры распространяются **по предоплате**.

Вам будет выставлен счет, включающий стоимость обзоров и пересылки, и после его оплаты издания будут высланы заказной бандеролью.

Частным лицам будет сообщена стоимость заказанных обзоров с учетом почтовых расходов и реквизиты библиотеки. Обзоры будут высланы после поступления указанной суммы на расчетный счет библиотеки.

Наш адрес: 630200, Новосибирск, 200, ул. Восход 15, ГПНТБ СО РАН, Лаборатория информационно-системного анализа (ЛИСА), комн. 407.

E-mail: obzor@spsl.nsc.ru; **Тел.:** (383) 266-15-36; **Факс:** (383) 266-15-36.

Подробная информация о серии на **веб-сайте:** <http://www.spsl.nsc.ru/win/ecol/index.html>

Новосибирские заказчики могут приобрести книги непосредственно в ГПНТБ СО РАН, ком. 407.