

## УТИЛИЗАЦИЯ И ЗАХОРОНЕНИЕ ОТХОДОВ

УДК 631.41:631.453,579.66

### РОЛЬ МИКРООРГАНИЗМОВ В ПОВЕДЕНИИ УРАНА В СИСТЕМЕ ВОДА – ПОРОДА

© 2016 г. И. В. Галицкая, В. С. Путилина, Т. И. Юганова

*Институт геоэкологии им. Е.М. Сергеева РАН*

*Уланский пер., 13, стр.2, Москва, 101000 Россия. E-mail: galgeoenv@mail.ru, vputilina@yandex.ru, tigryu@gmail.com*

Поступила в редакцию 01.06. 2015 г.

Геохимические процессы с участием окислительно-восстановительных реакций, ведущие к формированию или трансформации геохимических барьеров, могут быть в значительной степени обусловлены или усилены микробиальной активностью. Микробиальное восстановление урана изучается как стратегия реабилитации подземных вод, содержащих уран. Механизм биоремедиации обеспечивает перевод растворенного урана (VI) в малорастворимую форму U(IV). Рассмотрены процессы с участием диссимиляторно восстанавливающих бактерий, которые облегчают восстановление и удерживание U(VI) почвами и горными породами. Показано разнообразие микроорганизмов, участвующих в анаэробном восстановлении урана. Отмечаются геохимические условия, которые могут влиять на скорость микробиального восстановления U(VI): присутствие нитрат-ионов, фосфат-ионов, ионов кальция и оксидов железа; рассмотрены механизмы такого влияния. Предлагается использование геохимических барьеров с участием микроорганизмов для реабилитации подземных вод, когда в результате микробиального восстановления U(VI) происходит его удаление из подземных вод и накопление урана в отдельных зонах в виде осадка.

**Ключевые слова:** уран, микробиальные процессы, условия биовосстановления, геохимические барьеры, реабилитация подземных вод.

#### ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами и радиоактивными элементами вызывает большую озабоченность из-за возможности значительного превышения их допустимого содержания в различных природных средах и, как следствие, обогащения металлами пищевых цепей человека и животных. Выпадение кислотных дождей и процессы аэробного окисления сопровождаются изменением кислотно-щелочного равновесия в природных средах, что увеличивает подвижность металлов и приводит к распространению загрязнения.

Металлы и металлоиды удерживаются в почвах и горных породах посредством ряда механизмов: сорбции, соосаждения, ионного обмена, комплексообразования и окислительно-восстановительных преобразований [9, 24, 35]. Все эти процессы могут участвовать в формировании *геохимических барьеров* – определенных зон, в которых происходит резкое изменение подвижности и интенсивности миграции химических

элементов и, соответственно, их концентраций [2, 3]. Существует несколько видов геохимических барьеров, однако в природных условиях геохимические процессы часто происходят не в пределах одного барьера, а при совокупности барьеров, избирательно действующих на преобразование элементов разных групп [2].

Для зон аэрации и водоносных горизонтов весьма характерны окислительно-восстановительные процессы, и во многих случаях они становятся ведущими, формируя *окислительные и восстановительные* барьеры. Окислительные преобразования приводят к осаждению малорастворимых окисленных форм ранее растворенных восстановленных соединений. Восстановительный процесс, напротив, ведет к преобразованию хорошо растворимых окисленных форм в труднорастворимые восстановленные соединения. Однако при изменении окислительно-восстановительных условий восстановленные металлы могут вновь перейти в подвижное состояние [12, 14].

Геохимические процессы с участием окислительно-восстановительных реакций, ведущие к формированию или трансформации геохимических барьеров, могут быть в значительной степени обусловлены или усилены *микробиальной активностью* [15, 28, 29, 35]. Ряд исследований процессов с микробиальным восстановлением металлов посвящен *аэробным* микроорганизмам, живущим в присутствии кислорода [4, 5, 16]. Они получают энергию и растут за счет ассоциации окисляемых органических соединений или других способных к восстановлению соединений с кислородом. Однако многие реакции с участием металлов происходят и в бескислородной среде. Такие среды благоприятны для жизнедеятельности *анаэробных* (диссимильаторных) микроорганизмов, которые изменяют форму нахождения металлов, получая энергию по механизму, аналогичному аэробному дыханию. При *диссимильаторном восстановлении металлов* электроны от органических соединений, водорода или элементарной серы переносятся к окисленной форме металла, например, железа, марганца, урана, селена, хрома и др.

Микроорганизмы способны усваивать металлы из окружающей среды для синтеза металлосодержащих энзимов и кофакторов и тем самым уменьшают загрязнение металлами [29]. Бактерии могут удерживать, в том числе адсорбировать и связывать в комплексные соединения, металлы и радионуклиды путем поверхностных взаимодействий и секретирования хелатирующих агентов, в результате чего металлы переходят в более устойчивые формы. Биосорбционная способность изменяется в зависимости от типа микроорганизмов, структуры и природы бактериальных слоев и природы ионов металлов. Лучшее всего биосорбция металлов проходит в форме их устойчивых комплексных соединений, например, карбонатных и сульфидных [8].

Настоящая работа посвящена изучению влияния микроорганизмов на поведение урана, условия его биовосстановления в системе вода–порода, а также на формирование геохимических барьеров, как метода биоремедиации загрязненных подземных вод.

#### РАЗНООБРАЗИЕ МИКРООРГАНИЗМОВ, УЧАСТВУЮЩИХ В АНАЭРОБНОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ УРАНА

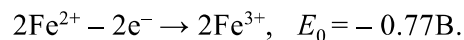
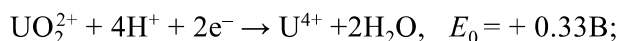
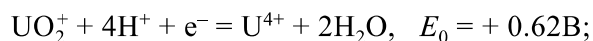
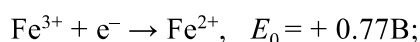
Биологическое восстановление часто предлагается как метод удаления урана из подземных вод путем его восстановительного осаждения [6, 27]. Растворенный уран может восстанавливаться

разными микроорганизмами, включая железо- и сульфатредуцирующие бактерии и, в некоторых случаях, денитрифицирующие бактерии. В случае биоремедиации *in situ* присутствие смешанных культур бактерий – необходимое условие восстановления урана.

В водоносных горизонтах присутствует смесь различных видов микроорганизмов: нитрат-, металл- и сульфатредуцирующих бактерий. При наличии источников углерода, азота, фосфора и адекватных акцепторов электронов рост этих бактерий стимулируется в следующем порядке: денитрифицирующие, восстанавливающие металлы и сульфатредуцирующие бактерии [6].

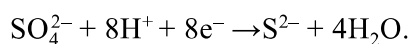
Известны два вида микроорганизмов, способных восстанавливать U(VI) при микробиальном восстановлении Fe(III). Это железовосстанавливающие микроорганизмы *Geobacter metallireducens* и *Shewanella putrefaciens*.

Окислительно-восстановительные процессы для железа и урана в системе вода–порода, а также их окислительно-восстановительные потенциалы можно представить следующими уравнениями [2]:



Система Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> имеет меньший нормальный потенциал, чем система UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>/U<sup>4+</sup>, следовательно, при совместном присутствии этих металлов Fe<sup>2+</sup> будет восстановителем для урана UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>. Лабораторные и полевые исследования показали, что добавление *источников углерода*, например, ацетата, лактата или этанола, может стимулировать активность железовосстанавливающих микроорганизмов, что в свою очередь способствует восстановлению U(VI) [7, 10, 32].

Однако U(VI) может быть восстановлен и в среде, где отсутствуют железовосстанавливающие микроорганизмы. Установлено [27], что в подземных водах происходит соосаждение соединений сульфида S<sup>-</sup> и урана U<sup>4+</sup>. Этот процесс протекает в присутствии сульфат-иона, который восстанавливается до сульфид-иона и служит акцептором электронов:



Но сульфид – очень слабый восстановитель U(VI), и поэтому основную роль в сульфидоген-

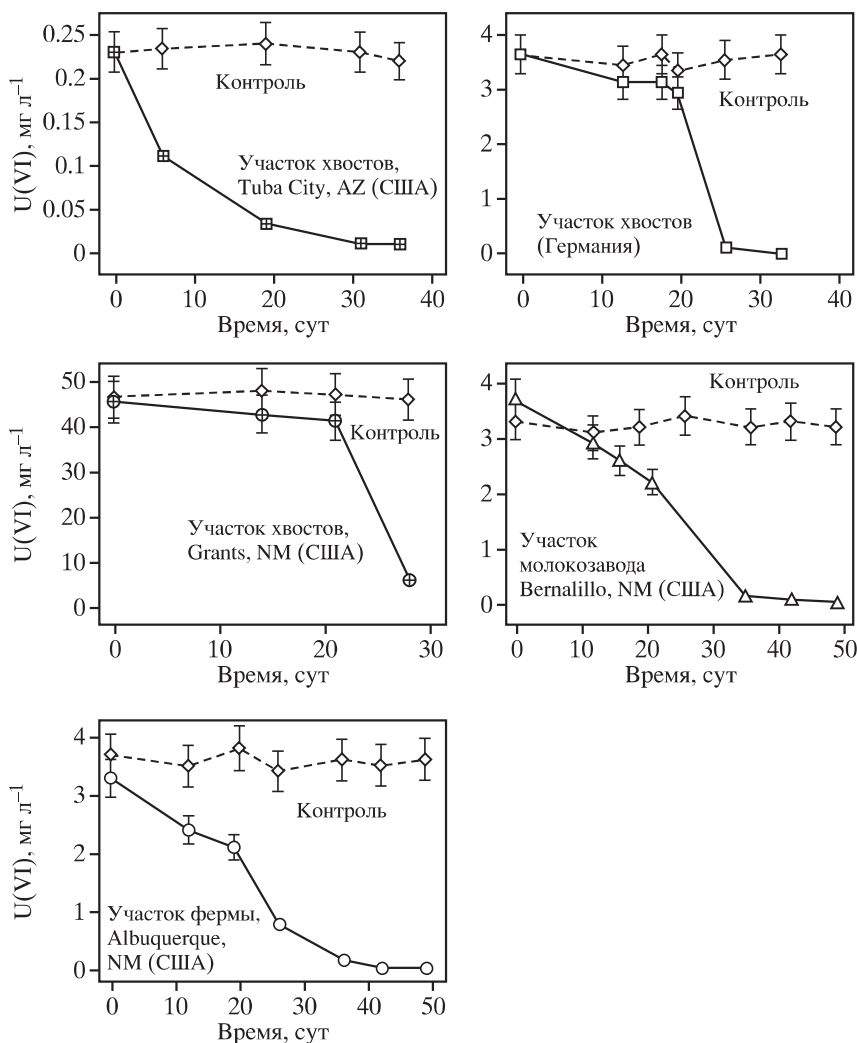


Рис. 1. Восстановление урана в подземных водах, обогащенных этанолом и триметафосфатом, при 24°C [по 6].

ных средах выполняют микроорганизмы, которые, вырабатывая *энзимы*, способны восстанавливать уран (VI), например, бактерии *Desulfovibrio desulfuricans* [27].

Несколько лабораторных исследований посвящались *ферментативному* восстановлению урана в разных условиях, например, при обработке жидких отходов предприятий, перерабатывающих радионуклиды. 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*) [6].

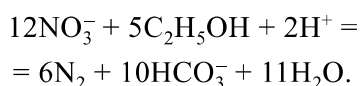
Внесение добавок в систему “подземные воды – горные породы” было направлено на активизацию местных бактерий. В экспериментах к системе добавлялись только источники органического углерода или фосфора, однако уран при этом не восстанавливался. Это наблюдение

позволило предположить, что ни углерод, ни фосфор в подземных водах и породах не доступны местным бактериям. Поэтому в указанной системе следовало стимулировать рост бактерий, что осуществлялось посредством добавок *энзимов* (протеина) для сульфатвосстанавливающих микроорганизмов *D. desulfuricans* [6, 27].

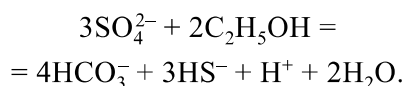
При изучении процессов ферментативного восстановления урана в подземных водах использовались такие источники органического углерода, как ацетат, метанол, глюкоза, лактат, этанол. Источниками фосфора были орто- и метафосфат. Результаты исследования показали, что этанол ( $C_2H_5OH$ ) и триметафосфат натрия (ТМР,  $Na_3P_3O_9$ ) обеспечили самые высокие скорости роста бактерий и восстановления урана. Однако в присутствии в подземных водах карбонат- и бикарбонат-ионов восстановление урана сульфидом резко снижалось из-за связывания урана в комплексные соединения [6].

Бактерии, способные восстанавливать U(VI) до U(IV), повсеместно присутствуют в природе, и восстановители урана – это прежде всего восстановители сульфата, рост которых стимулируется при добавлении в подземные воды питательных веществ. Были предприняты попытки выявить в подземных водах, почвах и породах различных районов бактерии, способные восстанавливать уран, и определить возможность их активизации [1, 6]. Для обогащения подземных вод использовались этанол и ТМР.

Авторы [6] приняли, что отношение “этанол/нитрат” 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”, равное 2: 3:



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

Для достижения конечной концентрации иона  $\text{PO}_4^{2-}$  20 мг л<sup>-1</sup> к подземным водам добавлялся ТМР, что привело к самой высокой скорости восстановления сульфата и урана. Результаты восстановления урана в подземных водах показаны на рис. 1. Во всех случаях, кроме экспериментов с подземными водами с участка урановых хвостов с высокими концентрациями сульфата, концентрация урана снизилась до уровня ниже норматива защиты подземных вод в США (44 мкг л<sup>-1</sup>). При 24°C восстановление урана происходило в течение 5 недель. В экспериментах, использовавших подземные воды с высокой концентрацией сульфата, концентрация урана за 4 недели понизилась на 90%, достигнув конечного значения 5 мг л<sup>-1</sup>.

Чтобы определить концентрацию сульфата, необходимую для получения высокой скорости восстановления урана, в нескольких экспериментах добавляли сульфат железа. При низкой концентрации сульфата ( $\leq 0.5$  г л<sup>-1</sup>) уран (3.5 мг л<sup>-1</sup>) был полностью восстановлен в течение 36 сут, тогда как в воде с концентрацией сульфата  $\geq 0.7$  г л<sup>-1</sup> уран был восстановлен в течение 21 сут [6].

Восстановление урана сульфидом возможно, но этот процесс относительно медленный, а присутствие карбоната и бикарбоната подавляет восстановление урана сульфидом [6].

### СОВМЕСТНОЕ ВЛИЯНИЕ ЖЕЛЕЗА (III) И СУЛЬФАТ-ИОНА НА БИОВОССТАНОВЛЕНИЕ УРАНА (VI)

При микробиальном восстановлении урана восстановление было максимальным в железовосстанавливающих условиях и уменьшалось с началом формирования сульфатовосстанавливающих условий [7]. Это могло быть связано с доступностью Fe(III), а также с изменениями микробного сообщества. Однако возможно проведение стимуляции восстановления железа (III). Так, при добавлении соединений ацетата, как питательной среды в водоносный горизонт на участке Old Rifle (США, Колорадо) завода по ремедиации урановых хвостов, отмечались рост бактерий *Geobacteraceae* и увеличение скорости восстановления железа. При этом происходило снижение концентрации U(VI) в подземных водах ниже по потоку от места инъекции добавок [7]. Продолжительное добавление в водоносный горизонт соединений ацетата привело к сдвигу доминирующего конечного электроакцепторного процесса (КЭАП) от восстановления Fe(III) к восстановлению сульфата, что соответствовало уменьшению скорости удаления растворимого U(VI) из подземных вод. Сдвиг к восстановлению сульфата объяснялся уменьшением количества биодоступного аморфного железа и потреблением слабо кристаллического оксида Fe(III). В присутствии гетита железо было биодоступно в течение длительного периода времени [32, 41]. 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 [36]. В анализе параллельного восстановления Fe(III) и сульфата показано, что формирование зон между восстановлением Fe(III) и сульфата намного лучше объясняется на основе частичного равновесия. Этот подход дает теоретическую базу для объяснения, почему в присутствии множества минералов железа возможно одновременное восстановление Fe(III) и сульфата в широком диапазоне условий окружающей среды и почему в присутствии в высокой степени биодоступных (или менее устойчивых) фаз Fe(III), например, аморфного Fe(OH)<sub>3</sub>, предпочтительно восстановление железа, тогда как по мере повышения устойчивости фаз железа предпочтительно восстановление сульфата. В работе [32] установлено, что добавление к породам <sup>57</sup>Fe-гетита как биостимулятора

оказало существенное влияние на общий состав микробной популяции. В образцах породы с  $^{57}\text{Fe}$ -гетитом в структуре сообщества наблюдалась большая доля микроорганизмов *Geobacter* sp., чем в отложениях без этой добавки. Полученные в [32] результаты показывают, что сдвиг к восстановлению сульфата как доминирующему конечному электроноакцепторному процессу (КЭАП) в ходе биостимуляции добавками  $^{57}\text{Fe}$ -гетита не приводит к истощению биодоступного (т.е. аморфного) Fe(III), но, вероятно, связан с постепенным его расходом, и что *Geobacter*-подобные микроорганизмы оставались активными и после того, как восстановление сульфата стало доминирующим КЭАП, и в течение 100-суточного периода биостимуляции.

Предыдущие исследования [31, 32, 41] также показали, что в присутствии биодоступных Fe(III)-оксидов восстанавливающие Fe(III) микроорганизмы могут подавлять восстановление сульфата, вытесняя бактерии-восстановители сульфата.

Таким образом, увеличение количества биодоступного Fe(III) путем добавления наноразмерных частиц  $^{57}\text{Fe}$ -гетита оказало значительное влияние на общий поток электронов к различным акцепторам, что понизило степень восстановления сульфата, но заметно не повлияло на восстановление общего урана. Большинство бактерий, включая *Geobacter*-подобные разновидности, были активны и росли в течение периода биостимуляции, включая и то время, когда восстановление сульфата было доминирующим КЭАП.

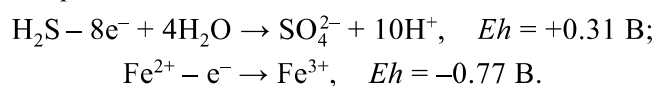
Микробиологические исследования выявили, что имело место четкое разделение между микробными сообществами в двух обработках (с и без  $^{57}\text{Fe}$ -гетита). Это означает, что небольшое увеличение биодоступного Fe(III) влияет не только на общий поток электронов к этому акцептору, но также и на структуру 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 [43].

#### СВЯЗЬ МИКРОБИАЛЬНЫХ И АБИОТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ УРАНА

Часто 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) [10].

Так, ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и минералы Fe(II), типа зеленой ржавчины и аморфного сульфида железа (FeS), могут восстанавливать U(VI) при нейтральном pH, хотя при некоторых условиях требуются поверхностные катализаторы [23]. В экспериментах [10] следовое количество  $\text{Fe}^{2+}$  увеличивало восстановление U(VI) в присутствии сульфида водорода, но при его отсутствии влияние 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  $\text{Fe}^{2+}$ , при недостаточном количестве железа он обеспечивает процесс восстановления и предоставляет большее количество электронов по сравнению с ионом  $\text{Fe}^{2+}$ :



Кроме того, сульфид-ион мог восстанавливать образовавшиеся ионы  $\text{Fe}^{3+}$  и пополнять содержание ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в системе.

Как уже отмечалось, в присутствии карбонат- и бикарбонат-ионов происходит подавление процесса восстановления урана сульфид-ионом [6, 22]. Однако в растворах с типичным для подземных вод содержанием бикарбоната с концентрацией  $5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$  количество U(VI), восстановленного сульфидом водорода, было больше, если в растворе находились ионы  $\text{Fe}^{2+}$  или ионы следовых металлов Co, Ni, Cu, Mo. Сами следовые металлы в восстановительном процессе не участвовали, а скорее катализировали этот процесс. Это позволяет предположить, что при указанной концентрации бикарбоната за увеличенное восстановление U(VI), как правило, отвечает Fe(II).

Таким образом, как отмечалось выше, восстановление урана сульфидом возможно, но этот процесс, по мнению авторов [6], относительно медленный.

Сочетание микробиальных и абиотических процессов способствует восстановлению растворимого и подвижного U(VI) до труднорастворимого и малоподвижного U(IV), что используется при реабилитации *in situ* загрязненных ураном почв, горных пород и подземных вод.

#### ФАКТОРЫ, ОГРАНИЧИВАЮЩИЕ МИКРОБИАЛЬНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ УРАНА (VI)

**Кальций.** Шестивалентный уран легко восстанавливался до U(IV) диссимиляторно восстанавливаемыми бактериями в водных системах, где доминировали комплексы уранил-карбонат,

например,  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$  и  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  [11], которые часто, в отсутствие кальция, составляют ~95% растворенного U(VI) в подземных водах [41]. Однако включение в систему кальция приводило к формированию двух типов тройных комплексов “кальций–уранил–карбонат”:  $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$  и  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ , которые становились доминирующими водными разновидностями и составляли 99.6% U(VI) [41]. При этом изменялось микробиальное восстановление U(VI): наблюдалось снижение восстановления U(VI) на 40% посредством культуры *S. putrefaciens* при добавлении кальция в концентрации  $0.45 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$  по сравнению с восстановлением без кальция [11].

В зависимости от конкретной разновидности уранила окислительно-восстановительный потенциал пары U(VI/IV) может изменяться более чем на 200 мВ: от  $\text{UO}_2^{2+}$ , 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 [41].

Ионы кальция оказывают влияние и на процесс восстановления железа. При сравнении восстановительных свойств оксидов железа на примере ферригидрита отмечалось, что в присутствии кальция концентрация  $\text{Fe}^{2+}$  в водной фазе увеличивалась в течение реакционного периода при всех концентрациях  $\text{Ca}^{2+}$  [41]. Концентрация растворенного кальция коррелировала с концентрацией выделившегося железа, поддерживая 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  $\text{Fe}^{2+}$  ( $<0.2 \text{ мкмоль} \cdot \text{л}^{-1}$ ), и авторами [41] указано на минимальное его восстановление. 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 [21].

Известно несколько механизмов, посредством которых кальций может влиять на восстановление соединений урана. Во-первых, кальций способен кинетически ограничить восстановление, формируя доминирующий комплекс, в котором ион урана находится в труднодоступном месте. Авторы [41] пришли к заключению, что восста-

новление 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. Во-вторых, кальций может оказывать токсическое воздействие на микроорганизмы, хотя исследования [11] исключали возможность токсичного влияния Ca или комплексов Ca–U– $\text{CO}_3$  на бактерии.

**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) [45]. В целом железо оказывает необычное воздействие на уран: оно может служить как окислителем, так и восстановителем в зависимости от специфических геохимических условий [18] и может даже меняться этими ролями в течение одной инкубации [44]. Значения окислительно-восстановительных потенциалов пар Fe(III/II) и U(VI/IV) сопоставимы, и таким образом специфические разновидности любого из этих элементов наряду с химическими градиентами определяют, что служит окислителем или восстановителем. Другими словами, оксиды железа (III) могут быть 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)-оксигидроксида и, следовательно, наибольшую возможность конкурировать как акцептор электронов в микробиальном дыхании и служить окислителем U(IV). Так, в присутствии *S. alga* восстановление ферригидрита вызвало снижение восстановления уранила на 52%, тогда как ни гетит, ни гематит никак не повлияли на этот процесс [45]. Однако ферригидрит не является статичной фазой и подвергается ряду вторичных реакций, преимущественно приводящих к гетиту или магнетиту в зависимости от концентраций Fe(II) [20]. При прогрессивной инкубации система ферригидрита подобна гетиту и гематиту, что согласуется со сдвигом минералогического состава от ферригидрита к гетиту в ходе диссимиляторного восстановления железа [21]. Существует пороговый предел  $0.4 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$  ( $1 \text{ ммоль Fe(II)}$  на  $1 \text{ г}$  ферригидрита), ниже которого ферригидрит преобразуется прежде всего в гетит, а выше которого – и в гетит, и в магнетит [20].

Кроме того, оксиды железа (III) могут также регулировать концентрацию растворенного кальция, уменьшая долю тройного комплекса  $\text{Ca-U-CO}_3$  и увеличивая восстановление  $\text{U(VI)}$  [41]. Это происходит в результате 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 отмечалось для гетита и гематита. Кроме того, когда кальций связывается в прочные труднорастворимые формы, его ингибирующее воздействие на восстановление  $\text{U(VI)}$  может уменьшаться. Таким образом, концентрация растворенного кальция в равновесии с разновидностями уранила является управляющим фактором в окислительно-восстановительных процессах [41].

Ряд сообщений [39, 40, 44] указывает на повторное окисление уранинита в присутствии соединений  $\text{Fe(III)}$  при высоких концентрациях бикарбонат-иона  $\text{HCO}_3^-$ , выделяемого при бактериальном дыхании. Но такое повторное окисление термодинамически благоприятно только при концентрациях  $\text{Fe}^{2+}$  менее  $0.025 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$  на начальных стадиях восстановления и  $0.050 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$  на последних стадиях [41].

Биологическое восстановление  $\text{U(VI)}$ , как правило, приводит к труднорастворимой биогенной фазе  $\text{UO}_2$ , которая задерживает миграцию урана в поверхностных и подповерхностных средах. Однако преобладающие геохимические условия могут резко изменить скорость микробиального восстановления  $\text{U(VI)}$ . Кальций снижает ее, причем более высокие концентрации  $\text{Ca}$  увеличивают долю менее реактивной разновидности  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$  и уменьшают скорость восстановления урана (IV). Оксиды железа, напротив, нелинейно влияют на восстановление  $\text{U(VI)}$ . Гетит и гематит действуют как сорбенты кальция и в результате снижают долю  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ . Ферригидрит служит конкурирующим акцептором электронов при низких концентрациях  $\text{Ca}$ , но способствует восстановлению  $\text{U(VI)}$  при условиях, когда форма  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$  преобладает. В итоге растворенный кальций и связанные комплексы  $\text{U(VI)}$  будут снижать скорость восстановления, но смещение геохимических факторов, например, связанное с  $\text{Fe(III)}$ -оксидами, поможет гарантировать восстановление  $\text{U(VI)}$  [41].

**Нитрат-ион.** Нитрат – широко распространенный компонент в системе вода–порода и часто является сопутствующим урану загрязнителем [37]. Подобно  $\text{Fe(III)}$ , нитрат – один из конкурирующих конечных акцепторов электронов для урана – подавляет восстановление  $\text{U(VI)}$  в водо-

вмещающих породах [41]. Как только содержание нитрат-иона снижалось, одновременно происходило восстановление и  $\text{U(VI)}$ , и  $\text{Fe(III)}$  [17, 33]. При добавлении к образцам пород, в которых был восстановлен  $\text{U(VI)}$ , соединений с нитрат-ионом, уран (VI) вновь появлялся в растворе. Параллельные эксперименты с диссимильаторным восстановлением  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{U(VI)}$  и нитрата микроорганизмами *G. metallireducens* показали, что нитрат подавлял восстановление  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{U(VI)}$  в суспензиях клеток, которые были выращены с нитратом как акцептором электронов, но не в клетках, выращенных с  $\text{Fe(III)}$ . Суспензии *G. metallireducens*, выращенные с нитратом, окисляли  $\text{Fe(II)}$  и  $\text{U(IV)}$ , при этом нитрат служил акцептором электронов [17].

Нитрат-ион может влиять на микробиальное восстановление  $\text{U(VI)}$  несколькими способами. В исследованиях [17] показано, что для *G. metallireducens* и *S. putrefaciens* некоторые диссимильаторно восстанавливающие  $\text{Fe(III)}$  микроорганизмы, способные использовать в качестве акцептора электронов и нитрат, и  $\text{Fe(III)}$ , могут предпочтительно восстанавливать нитрат в условиях, когда доступны оба акцептора электронов, даже в присутствии высоких концентраций донора электронов. Аналогичным образом в присутствии *G. metallireducens* нитрат-ион восстанавливается предпочтительнее урана (VI), поэтому возможно, что нитрат будет препятствовать восстановлению  $\text{U(VI)}$  [42]. Однако это не единственное объяснение ингибирующего воздействия нитрата на восстановление  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{U(VI)}$ . Эксперименты с *G. sulphurreducens* показали, что нитрат не оказывал никакого влияния на восстановление металла диссимильаторно восстанавливающими микроорганизмами, которые не могут использовать нитрат как альтернативный акцептор электронов. Возможно, в присутствии нитрата суммарного восстановления  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{U(VI)}$  не происходит по той причине, что образовавшееся  $\text{Fe(II)}$  или  $\text{U(IV)}$  вновь быстро окисляется до  $\text{Fe(III)}$  или  $\text{U(VI)}$ , а нитрат при этом служит акцептором электронов. Эксперименты с *G. metallireducens* позволили предположить, что окисление  $\text{U(IV)}$  могло быть частично реализовано прямым окислением  $\text{U(IV)}$  микроорганизмами, которые могут совмещать этот процесс с восстановлением нитрата [17].

Другой возможный механизм окисления  $\text{U(IV)}$  – абиотическое окисление свежесажденными высокореактивными оксидами  $\text{Fe(III)}$ , которые сформировались в результате микробиального окисления  $\text{Fe(II)}$  совместно с восстановлением нитрата [34]. Добавление  $\text{Fe(II)}$  способствует окислению  $\text{U(IV)}$  в клеточных суспензиях

*G. metallireducens*, содержащих нитрат, по-видимому из-за того, что Fe(III), образовавшееся в клеточных суспензиях в результате окисления Fe(II), абиотически окисляет часть U(IV). Кроме того, в случае, когда в горных породах после восстановления нитрата накапливается нитрит, окисление U(IV) может отчасти быть результатом абиотической реакции между нитритом и ураном (IV). Однако в образцах пород, стерилизованных при высокой температуре, абиотическое окисление U(IV) с нитритом происходит медленнее по сравнению с окислением U(IV) при добавлении нитрата к естественным горным породам.

Таким образом, в водовмещающих породах могут действовать и прямые, и косвенные механизмы окисления U(IV). Независимо от того, какой механизм преобладает, результирующее воздействие на геохимию урана одинаково [17].

Микробиальная активность в загрязненных подповерхностных средах часто сдерживается недостаточной доступностью углерода. Однако после развития более плотной растительности может начаться нитрат- и Fe(III)-восстановительная активность микроорганизмов, что повлияет 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 [12].

**Фосфат-ион.** Использование фосфата, изолирующего агента (sequestering agent) при преобразовании радионуклидов при низких концентрациях в загрязненных отложениях, открывает значительный потенциал для долговременной реабилитации окружающей среды. Фосфаты – обычные поверхностные и подповерхностные добавки, эффективно удерживающие уран в загрязненных почвах или породах благодаря формированию устойчивых соединений [26]. При этом происходит ингибирование процесса восстановления U(VI).

Известны некоторые бактерии (*Alcaligenes*, *Acinetobacter*, *Arthrobacter*, *Azospirillum*, *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Rhizobium* и др.), способные растворять минералы фосфата и таким путем усиливать реабилитацию загрязненных ураном природных сред *in situ* методом добавки фосфата [38]. 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 микробиальной среды.

Авторы [26] провели эксперименты по изучению влияния добавок фосфата на подвижность урана. Использовались два образца отложений: один из руч. Tims Branch (на участке Министерства энергетики США вблизи Aiken, SC), другой – из траншеи на территории Хенфордского комплекса (предприятие Министерства энергетики в шт. Вашингтон). Tims Branch был загрязнен ураном и другими металлами (Ni, Al, Cr, Cu, Cd), поступающими от производства ядерного топлива. Отложения Хенфорда не были загрязнены, и для повышения содержания U к образцу добавлялся матричный раствор U. Обогащенные ураном отложения Хенфорда использовались для оценки подвижности урана после смешивания с добавками. Кроме того, часть этих отложений стерилизовали, чтобы определить влияние микробиальной активности на экстрагируемость U. В экспериментах были использованы два вида микроорганизмов (*Alcaligenes piechaudii* и *Pseudomonas putida*) и четыре типа фосфата (минеральный, биогенный, фитат<sup>1</sup> кальция и фитат натрия). Минеральный фосфат – апатит Северной Каролины (NCA), фитат кальция (CaP). При гидролизе и минерализации фитата кальция выделяется неорганический фосфат – ион  $PO_4^{3-}$ , что приводит к последующему удерживанию загрязнителя-металла путем формирования его нерастворимых вторичных осадков с фосфат-ионом. Биогенный апатит (BA) – это кости рыб. Биогенный апатит относительно растворим, что делает его непосредственно доступным для взаимодействия с загрязненными отложениями [30]. Для выявления действия микроорганизмов использовались также стерилизованные образцы NCA, CaP и BA [26].

Вероятно, из-за формирования осадков нерастворимого фосфата урана все изученные добавки фосфата снижали водные концентрации U более чем на 90%, тем самым уменьшая возможности восстановления урана (VI) (рис. 2). 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 к обработанному фосфатом образцам повышали концентрацию урана в растворах (рис. 3).

Результаты [26] показали, что в присутствии изученных микроорганизмов *A. piechaudii* и

<sup>1</sup> Фитаты – органические соединения фосфата растительного происхождения.

*P. putida* эффективность воздействия фосфата снижалась.

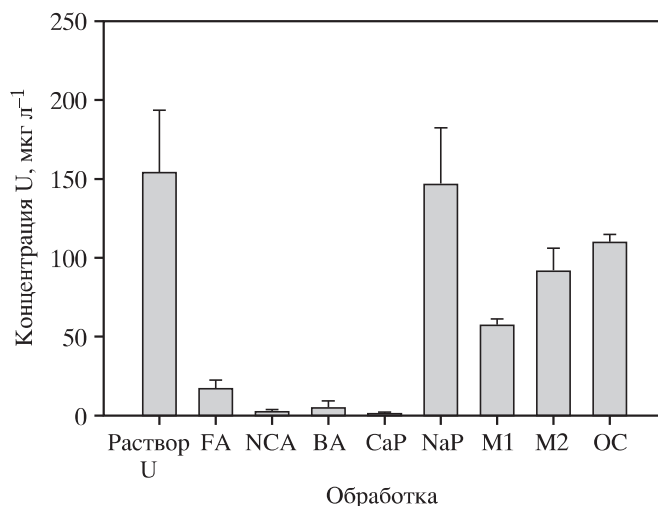
**Гумусовое вещество и пигменты.** Гумусовое вещество играет значительную роль в удерживании металлов путем формирования поверхностных комплексов на поверхности оксидов. Хотя природное гумусовое вещество повсеместно присутствует в почвах, его количество и специфические характеристики значительно варьируют.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

В исследованиях [43] продемонстрирована физиологическая способность подповерхностных бактерий производить природные пигменты, которые связывают уран (VI) в неподвижные формы в течение длительных периодов времени. Например, метаболиты пигмента пиомеланина формируют комплексные соединения урана в зависимости от pH и концентрации пигмента. При pH 4 было достигнуто почти полное связывание урана в количестве  $100 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$  для всех проанализированных концентраций пигмента. Образующийся комплекс полностью адсорбировался гетитом при pH 4 и pH 7 и иллитом при pH 4. Однократное добавление питательного вещества (тирозина) к почве стимулировало способность местных микроорганизмов вырабатывать пиомеланин, что приводило к удерживанию урана в течение длительного периода 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 [43].

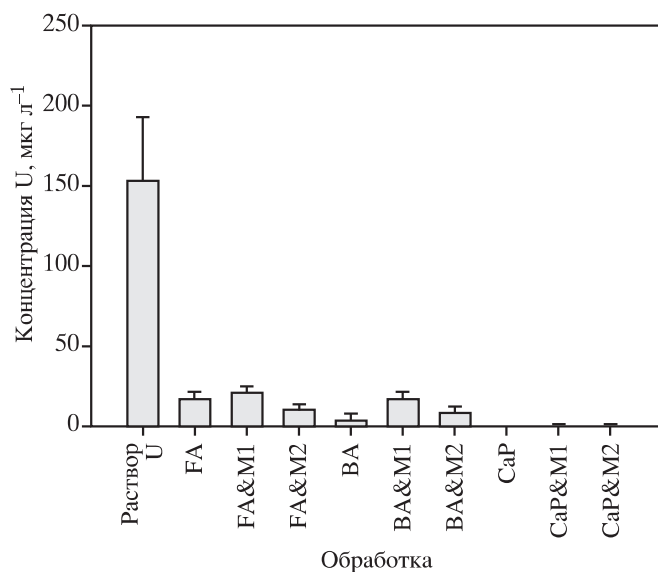
В целом использование изолирующих агентов для трансформации радионуклидов при их низком содержании в загрязненных почвах или отложениях открывает значительный потенциал для экологической реабилитации почв.

#### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ С УЧАСТИЕМ МИКРООРГАНИЗМОВ ДЛЯ РЕАБИЛИТАЦИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Известно, что оксиды железа и марганца – важные “накопители” тяжелых металлов в почвах и горных породах [9]. Формирование реактивных вторичных минералов может приводить к существенному природному накоплению некоторых элементов в локальных эпигенетических зонах, называемых геохимическими барьерами.



**Рис. 2.** Удаление водного U обработками фосфатом и микроорганизмами. 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 [по 26].



**Рис. 3.** Влияние микробной обработки на эффективность добавки фосфата. FA – апатит из Флориды, BA – биогенный апатит, CaP – фитат кальция, M1 – *A. piechaudii*, M2 – *P. putida* [по 26].

На примере района бывших рудников, где добыча урана вызывает серьезное загрязнение природной среды тяжелыми металлами, включая радионуклиды, был показан процесс формирования геохимического барьера. Так, в Ronneburg (Германия) [25] низкосортную урановую руду (черные сланцы) выщелачивали кислыми шахтными водами (pH 2.7–2.8) и разбавленной серной кислотой. Оставшиеся компоненты отвала удалялись в ходе реабилитации территории. Однако в расположен-

ных ниже породах сохранялись повышенные концентрации тяжелых металлов из-за просачивания фильтрата через основание отвала [13, 19]. В неоднородном цементированном слое (ортштейне) песчаного суглинка в зоне водоносного горизонта встречались повышенные концентрации As, Cd, Ni и U. Сформировавшиеся ортштейны состояли в основном из гетита [13]. Цементированные слои часто наблюдаются при переходе между окислительными и восстановительными зонами с высокой изменчивостью pH и Eh.

На данном участке самые высокие концентрации первоначально растворенных металлов отмечались выше или в пределах слоя ортштейна, поскольку его низкая проницаемость замедляла движение металлов в аэробной среде. Пористость, как правило, была понижена в результате осаждения вторичных фаз и гелей, которые могут покрывать и склеивать частицы твердой фазы. Осаждение вторичных фаз запечатывает поровое пространство ортштейна, ограничивает процесс аэрации и может способствовать развитию активности анаэробных микроорганизмов, восстанавливающих металлы [12].

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 природной среды [26].

Среди технологий очистки подземных вод по методу “откачки и очистки” (“pump and treat”) используются водонепроницаемый реактивный барьер с наполнителем из гранул железа нулевой валентности и биологический барьер (природный или инженерный) для биоремедиации *in situ*, который является наиболее рентабельным. Биоремедиация *in situ* включает активизацию местных микробных популяций для разложения или осаждения загрязнителей. Однако 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 вмещающих породах [6]. При биоремедиации *in situ* и растворенный, и сорбированный U(VI) может быть восстановлен и удержан бактериями.

В природных водоносных горизонтах, как правило, присутствует смесь культур нитрат-, метал- и сульфатредуцирующих бактерий. При наличии источников углерода, азота, фосфора и адекватных акцепторов электронов рост этих бактерий будет стимулироваться в следующем порядке: де-

нитрифицирующие, восстанавливающие металлы и, наконец, сульфатредуцирующие бактерии [6].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Микробиальное восстановление растворенного урана (VI) до малорастворимой формы U(IV) играет важную роль в геохимическом цикле урана и служит механизмом биоремедиации загрязненных вод. Процесс восстановления и сопутствующего удерживания U(VI) почвами и горными породами часто облегчается диссимиляторно восстанавливающими бактериями, которые совмещают окисление углерода с восстановлением окисленных металлов.

Загрязнение ураном подземных вод – специфическая проблема, 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 скорость микробиального восстановления U(VI) сильно зависит от геохимических условий. Например, кальций снижает скорость восстановления, причем более высокие концентрации Ca увеличивают долю слабо реактивной 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.

Нитрат-ионы являются конкурирующими акцепторами электронов и могут подавлять восстановление урана (VI). Однако, как только нитрат

будет восстановлен, станут восстанавливаться Fe(III) и U(VI). Подобное наблюдалось в водоносных горизонтах, где уран фактически удалялся из подземных вод. При использовании микробиального восстановления U(VI) для осаждения урана (IV) из загрязненных вод необходимо добавлять 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 при реализации 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.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Водяницкий Ю.Н.* Химические аспекты поведения урана в почвах (обзор литературы) // Почвоведение. 2011. № 8. С. 940–952.
2. *Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М.* Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: Наука, 2004. 677 с.
3. *Перельман А.И., Касимов Н.С.* Геохимия ландшафта. М.: Изд-во МГУ, 1999. 610 с.
4. *Путилина В.С., Галицкая И.В., Юганова Т.И.* Влияние органического вещества на миграцию тяжелых металлов на участках складирования твердых бытовых отходов: Аналит. обзор / ГПНТБ СО РАН; ИГЭ РАН. Новосибирск, 2005. 100 с. (Сер. экология. Вып. 76).
5. *Слесарев В.И.* Химия: Основы химии живого: Уч. для вузов. СПб.: Химиздат, 2001. 768 с.
6. *Abdelouas A., Lutze W., Gong W., Nuttall E.H., Strietelmeier B.A., Travis B.J.* Biological reduction of uranium in groundwater and subsurface soil // Sci. Total Environ. 2000. V. 250. № 1–3. P. 21–35.
7. *Anderson R.T., Vrionis H.A., Ortiz-Bernad I., Resch C.T., Long P.E., Dayvault R., Karp K., Marutzky S., Metzler D.R., Peacock A., White D.C., Lowe M., Lovley D.R.* Stimulating the in situ activity of *Geobacter* species to remove uranium from the groundwater of a uranium-contaminated aquifer // Appl. Environ. Microbiol. 2003. V. 69. № 10. P. 5884–5891.
8. *Andrès Y., Redercher S., Gerente C., Thouand G.* Contribution of biosorption to the behavior of radionuclides in the environment // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2001. V. 247. № 1. P. 89–93.
9. *Basta N.T., Ryan J.A., Chaney R.L.* Trace element chemistry in residual-treated soil: key concepts and metal bioavailability // J. Environ. Qual. 2005. V. 34. № 1. P. 49–63.
10. *Boonchayaanant B., Gu B., Wang W., Ortiz M.E., Criddle C.S.* Can microbially-generated hydrogen sulfide account for the rates of U(VI) reduction by a sulfate-reducing bacterium? // Biodegradation. 2010. V. 21. № 1. P. 81–95.
11. *Brooks S.C., Fredrickson J.K., Carroll S.L., Kennedy D.W., Zachara J.M., Plymale A.E., Kelly S.D., Kemner K.M., Fendorf S.* Inhibition of bacterial U(VI) reduction by calcium // Environ. Sci. Technol. 2003. V. 37. № 9. P. 1850–1858.
12. *Burkhardt E.-M., Meißner S., Merten D., Büchel G., Küsel K.* Heavy metal retention and microbial activities in geochemical barriers formed in glacial sediments subjacent to a former uranium mining leaching heap // Chem. Erde. 2009. V. 69. Suppl. 2. P. 21–34.
13. *Carlsson E., Büchel G.* Screening of residual contamination at a former uranium heap leaching site, Thuringia, Germany // Chem. Erde. 2005. V. 65. Suppl. 1. P. 75–95.
14. *Charlatchka R., Cambier P.* Influence of reducing conditions on solubility of trace metals in contaminated soils // Water, Air, Soil Pollut. 2000. V. 118. № 1–2. P. 143–167.
15. *Choi J., Park J.-W.* Competitive adsorption of heavy metals and uranium on soil constituents and microorganism // Geosci. J. 2005. V. 9. № 1. P. 53–61.
16. *Ehrig H.-J., Stegman R.* Biological processes // Landfilling of waste: leachate / Ed. by T.H. Christensen, R. Cossu, R. Stegmann. London; New York: Elsevier applied science, 1992. P. 185–202.
17. *Finneran K.T., Housewright M.E., Lovley D.R.* Multiple influences of nitrate on uranium solubility during bioremediation of uranium-contaminated subsurface sediments // Environ. Microbiol. 2002. V. 4. № 9. P. 510–516.
18. *Ginder-Vogel M.A., Criddle C.S., Fendorf S.* Thermodynamic constraints on the oxidation of biogenic UO<sub>2</sub> by Fe(III) (hydr)oxides // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. № 11. P. 3544–3550.
19. *Grawunder A., Lonschinski M., Merten D., Büchel G.* Distribution and bonding of residual contamination in glacial sediments at the former uranium mining

- leaching heap of Gessen/Thuringia, Germany // *Chem. Erde*. 2008. V. 69. Suppl. 2. P. 5–19.
20. *Hansel C.M., Benner S.G., Neiss J., Dohnalkova A., Kukkadapu R.K., Fendorf S.* Secondary mineralization pathways induced by dissimilatory iron reduction of ferrihydrite under advective flow // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2003. V. 67. № 16. P. 2977–2992.
  21. *Hansel C.M., Benner S.G., Nico P., Fendorf S.* Structural constraints of ferric (hydr)oxides on dissimilatory iron reduction and the fate of Fe(II) // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2004. V. 68. № 15. P. 3217–3229.
  22. *Hua B., Xu H., Terry J., Deng B.* Kinetics of uranium (VI) reduction by hydrogen sulfide in anoxic aqueous system // *Environ. Sci. Technol.* 2006. V. 40. № 15. P. 4666–4671.
  23. *Hua B., Deng B.* Reductive immobilization of uranium(VI) by amorphous iron sulfide // *Environ. Sci. Technol.* 2008. V. 42. № 23. P. 8703–8708.
  24. *Huang B., Gong Z.* Geochemical barriers and element retention in soils in different landscapes of the Tianshan Mountain area, Xinjiang, China // *Geoderma*. 2005. V. 126. № 3–4. P. 337–351.
  25. *Jakubick A.T., Gatzweiler R., Mager D., Robertson A.M.* The Wismut waste rock pile remediation program of the Ronneburg mining district, Germany // *Proc. 4-th Int. Conf. on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC, Canada, May 31 – June 6. 1997. P. 1285–1301 (no [12])*.
  26. *Knox A.S., Brigmon R.L., Kaplan D.I., Paller M.H.* Interactions among phosphate amendments, microbes and uranium mobility in contaminated sediments // *Sci. Total Environ.* 2008. V. 395. № 2–3. P. 63–71.
  27. *Lovley D.R., Phillips E.J.P.* Bioremediation of uranium contamination with enzymatic uranium reduction // *Environ. Sci. Technol.* 1992. V. 26. № 11. P. 2228–2234.
  28. *Lovley D.R., Coates J.D.* Bioremediation of metal contamination // *Curr. Opin. Biotechnol.* 1997. V. 8. № 3. P. 285–289.
  29. *Lovley D.R.* Extracellular electron transfer: wires, capacitors, iron lungs, and more // *Geobiol.* 2008. V. 6. № 3. P. 225–231.
  30. *Martin W.A., Larson S.L., Felt D.R., Wright J., Griggs C.S., Thonpson M., Conca J.L., Nestler C.C.* The effect of organics on lead sorption onto ApatiteII™ // *Appl. Geochem.* 2008. V. 23. № 1. P. 34–43.
  31. *Mohanty S.R., Kollah B., Hedrick D.B., Peacock A.D., Kukkadapu R.K., Roden E.* Biogeochemical process in ethanol stimulated uranium-contaminated subsurface sediments // *Environ. Sci. Technol.* 2008. V. 42. № 12. P. 4384–4390.
  32. *Moon H.S., McGuinness L., Kukkadapu R.K., Peacock A.D., Komlos J., Kerkhof L.J., Long P.E., Jaffé P.R.* Microbial reduction of uranium under iron- and sulfate-reducing conditions: effect of amended goethite on microbial community composition and dynamics // *Water Res.* 2010. V. 44. № 14. P. 4015–4028.
  33. *Moreels D., Crosson G., Garafola C., Monteleone D., Taghavi S., Fitts J.P., van der Lelie D.* Microbial community dynamics in uranium contaminated subsurface sediments under biostimulated conditions with high nitrate and nickel pressure // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2008. V. 15. № 6. P. 481–491.
  34. *Nevin K.P., Lovley D.R.* Potential for nonenzymatic reduction of Fe(III) via electron shuttling in subsurface sediments // *Environ. Sci. Technol.* 2000. V. 34. № 12. P. 2472–2478.
  35. *Picardal F., Cooper D.G.* Microbially mediated changes in the mobility of contaminant metals in soils and sediments // *Ahmad I., Hayat S., Pichtel J., eds. Heavy Metal Contamination of Soil: Problems and Remedies. Enfield, NH: Science Publishers, Inc., 2005. P. 43–88.*
  36. *Postma D., Jakobsen R.* Redox zonation: equilibrium constraints on the Fe(III)/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> reduction interface // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1996. V. 60. № 17. P. 3169–3175.
  37. *Riley R.G., Zachara J.M., Wobber F.J.* Chemical Contaminants on DOE Lands and Selection of Contaminant Mixtures For Subsurface Science Research: DOE/ER-0547T. Washington, DC: US DOE, 1992. 78 p.
  38. *Rodríguez H., Fraga R.* Phosphate solubilizing bacteria and their role in plant growth promotion // *Biotechnol. Adv.* 1999. V. 17. № 4–5. P. 319–339.
  39. *Sani R.K., Peyton B.M., Dohnalkova A., Amonette J.E.* Reoxidation of reduced uranium with iron(III) (hydr)oxides under sulfate-reducing conditions // *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39. № 7. P. 2059–2066.
  40. *Senko J.M., Mohamed Y., Dewers T.A., Krumholz L.R.* Role for Fe(III) minerals in nitrate-dependent microbial U(IV) oxidation // *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39. № 8. P. 2529–2536.
  41. *Stewart B.D., Neiss J., Fendorf S.* Quantifying constraints imposed by calcium and iron on bacterial reduction of Uranium(VI) // *J. Environ. Qual.* 2007. V. 36. № 2. P. 363–372.
  42. *Straub W.A., Lynch D.R.* Models of landfill leaching: organic strength // *J. Environ. Engin. Div.* 1982. V. 108. № 2. P. 251–268.
  43. *Turick C.E., Knox A.S., Leverette C.L., Kritzas Y.G.* *In situ* uranium stabilization by microbial metabolites // *J. Environ. Radioact.* 2008. V. 99. № 6. P. 890–899.
  44. *Wan J., Tokunaga T.K., Brodie E., Wang Z., Zheng Z., Herman D., Hazen T.C., Firestone M.K., Sutton S.R.* Reoxidation of bioreduced uranium under reducing conditions // *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39. № 16. P. 6162–6169.

45. Wielinga B., Bostick B., Hasnsel C.M., Rosenzweig R.F., Fendorf S. Inhibition of bacterially promoted uranium reduction: Ferric (hydr)oxides as competitive electron acceptors // *Environ. Sci. Technol.* 2000. V. 34. № 11. P. 2190–2195.

## REFERENCES

1. Vodyanitskii, Yu.N. Chemical aspects of uranium behaviour in soils: A review. *Eurasian Soil Science*, 2011, no. 8, pp. 862–873.
2. Krainov, S.R., Ryzhenko, B.N., Shvets, V.M. *Geokhimiya podzemnykh vod. Teoreticheskie, prikladnye i ekologicheskie aspekty* [Groundwater geochemistry: Theoretical, applied and environmental aspects]. Moscow, Nauka Publ., 2004. 677 p. (in Russian).
3. Perel'man, A.I., Kasimov, N.S. *Geokhimiya landshafta* [Landscape geochemistry]. Moscow, Moscow St. Univ. Publ., 1999, 610 p. (in Russian).
4. Putilina, V.S., Galitskaya, I.V., Yuganova, T.I. *Vliyaniye organicheskogo veshchestva na migratsiyu tyazhelykh metallov na uchastkakh skladirovaniya tverdykh bytovykh otkhodov: Analit. obzor* [Influence of organic substance on heavy metal migration in municipal solid waste disposal sites: Analytical survey]. Novosibirsk, SPSTL SB RAS Publ., 2005, 100 p. (in Russian).
5. Slesarev, V.I. *Khimiya: Osnovy khimii zhivogo: Uch. dlya vuzov* [Chemistry: Fundamentals of living substance chemistry: Textbook for higher education]. St. Petersburg, Khimizdat, 2001, 768 p. (in Russian).
6. Abdelouas, A., Lutze, W., Gong, W., Nuttall, E.H., Strietelmeier, B.A., Travis, B.J. Biological reduction of uranium in groundwater and subsurface soil. *Sci. Total Environ.* 2000, vol. 250, nos 1–3, pp. 21–35.
7. Anderson, R.T., Vrionis, H.A., Ortiz-Bernad, I., et al. Stimulating the in situ activity of *Geobacter* species to remove uranium from the groundwater of a uranium-contaminated aquifer. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2003, vol. 69, no. 10, pp. 5884–5891.
8. Andrès, Y., Redercher, S., Gerente, C., Thouand, G. Contribution of biosorption to the behavior of radionuclides in the environment. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2001, vol. 247, no. 1, pp. 89–93.
9. Basta, N.T., Ryan, J.A., Chaney, R.L. Trace element chemistry in residual-treated soil: key concepts and metal bioavailability. *J. Environ. Qual.*, 2005, vol. 34, no. 1, pp. 49–63.
10. Boonchayaanant, B., Gu, B., Wang, W., Ortiz, M.E., Criddle C.S. Can microbially-generated hydrogen sulfide account for the rates of U(VI) reduction by a sulfate-reducing bacterium? *Biodegradation*, 2010, vol. 21, no. 1, pp. 81–95.
11. Bostick, W.D., Stevenson, R.J., Jarabek, R.J., Conca, J.L. Use of apatite and bone char for the removal of soluble radionuclides in authentic and simulated DOE groundwater. *Adv. Environ. Res.*, 2000, vol. 3, no. 4, pp. 488–498.
12. Brooks, S.C., Fredrickson, J.K., Carroll, S.L., Kennedy, D.W., Zachara, J.M., Plymale, A.E., Kelly, S.D., Kemner, K.M., Fendorf, S. Inhibition of bacterial U(VI) reduction by calcium. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, vol. 37, no. 9, pp. 1850–1858.
13. Burkhardt, E.-M., Meißner, S., Merten, D., Büchel, G., Küsel, K. Heavy metal retention and microbial activities in geochemical barriers formed in glacial sediments subjacent to a former uranium mining leaching heap. *Chem. Erde*, 2009, vol. 69, suppl. 2, pp. 21–34.
14. Carlsson, E., Büchel, G. Screening of residual contamination at a former uranium heap leaching site, Thuringia, Germany. *Chem. Erde*, 2005, vol. 65, suppl. 1, pp. 75–95.
15. Charlatchka, R., Cambier, P. Influence of reducing conditions on solubility of trace metals in contaminated soils. *Water, Air, Soil Pollut.*, 2000, vol. 118, nos 1–2, pp. 143–167.
16. Choi, J., Park, J.-W. Competitive adsorption of heavy metals and uranium on soil constituents and microorganisms. *Geosci. J.*, 2005, vol. 9, no. 1, pp. 53–61.
17. Dold, B., Fontboté, L. Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. *J. Geochem. Explor.*, 2001, vol. 74, nos 1–3, pp. 3–55.
18. Ginder-Vogel, M.A., Criddle, C.S., Fendorf, S. Thermodynamic constraints on the oxidation of biogenic UO<sub>2</sub> by Fe(III) (hydr)oxides. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, vol. 40, no. 11, pp. 3544–3550.
19. Grawunder, A., Lonschinski, M., Merten, D., Büchel, G. Distribution and bonding of residual contamination in glacial sediments at the former uranium mining leaching heap of Gessen/Thuringia, Germany. *Chem. Erde*, 2008, vol. 69, Suppl. 2, pp. 5–19.
20. Hansel, C.M., Benner, S.G., Neiss, J., Dohnalkova, A., Kukkadapu, R.K., Fendorf, S. Secondary mineralization pathways induced by dissimilatory iron reduction of ferrihydrite under advective flow. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2003, vol. 67, no. 16, pp. 2977–2992.
21. Hansel, C.M., Benner, S.G., Nico, P., Fendorf, S. Structural constraints of ferric (hydr)oxides on dissimilatory iron reduction and the fate of Fe(II). *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 2004, vol. 68, no. 15, pp. 3217–3229.
22. Hua, B., Xu, H., Terry, J., Deng, B. Kinetics of uranium (VI) reduction by hydrogen sulfide in anoxic aqueous system. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, vol. 40, no. 15, pp. 4666–4671.
23. Hua, B., Deng, B. Reductive immobilization of uranium (VI) by amorphous iron sulfide. *Environ. Sci. Technol.* 2008, vol. 42, no. 23, pp. 8703–8708.

24. Huang, B., Gong, Z. Geochemical barriers and element retention in soils in different landscapes of the Tianshan Mountain area, Xinjiang, China. *Geoderma*, 2005, vol. 126, nos 3–4, pp. 337–351.
25. Jakubick, A.T., Gatzweiler, R., Mager, D., Robertson, A.M. The Wismut waste rock pile remediation program of the Ronneburg mining district, Germany. Proc. 4-th Int. Conf. on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC, Canada, May 31 – June 6, 1997, pp. 1285–1301 (after [Burkhardt et al. 2009]).
26. Knox, A.S., Brigmon, R.L., Kaplan, D.I., Paller, M.H. Interactions among phosphate amendments, microbes and uranium mobility in contaminated sediments. *Sci. Total Environ.*, 2008, vol. 395, nos 2–3, pp. 63–71.
27. Lovley, D.R., Phillips, E.J.P. Bioremediation of uranium contamination with enzymatic uranium reduction. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, vol. 26, no. 11, pp. 2228–2234.
28. Lovley, D.R., Coates, J.D. Bioremediation of metal contamination. *Curr. Opin. Biotechnol.*, 1997, vol. 8, no. 3, pp. 285–289.
29. Lovley, D.R. Extracellular electron transfer: wires, capacitors, iron lungs, and more. *Geobiol.*, 2008, vol. 6, no. 3, pp. 225–231.
30. Martin, W.A., Larson, S.L., Felt, D.R., et al. The effect of organics on lead sorption onto Apatite II™. *Appl. Geochem.*, 2008, vol. 23, no. 1, pp. 34–43.
31. Mohanty, S.R., Kollah, B., Hedrick, D.B., Peacock, A.D., Kukkadapu, R.K., Roden, E. Biogeochemical process in ethanol stimulated uranium-contaminated subsurface sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, vol. 42, no. 12, pp. 4384–4390.
32. Moon, H.S., McGuinness, L., Kukkadapu, R.K., Peacock, A.D., Komlos, J., Kerkhof, L.J., Long, P.E., Jaffé, P.R. Microbial reduction of uranium under iron- and sulfate-reducing conditions: Effect of amended goethite on microbial community composition and dynamics. *Water Res.* 2010, vol. 44, no. 14, pp. 4015–4028.
33. Moreels, D., Crosson, G., Garafola, C., Monteleone, D., Taghavi, S., Fitts, J.P., van der Lelie, D. Microbial community dynamics in uranium contaminated subsurface sediments under biostimulated conditions with high nitrate and nickel pressure. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2008, vol. 15, no. 6, pp. 481–491.
34. Nevin, K.P., Lovley, D.R. Potential for nonenzymatic reduction of Fe(III) via electron shuttling in subsurface sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, vol. 34, no.12, pp. 2472–2478.
35. Picardal, F., Cooper, D.G. Microbially mediated changes in the mobility of contaminant metals in soils and sediments. Ahmad I., Hayat S., Pichtel J., Eds. *Heavy Metal Contamination of Soil: Problems and Remedies*. Enfield, NH: Science Publishers, Inc., 2005, pp. 43–88.
36. Postma, D., Jakobsen, R. Redox zonation: equilibrium constraints on the Fe(III)/SO<sub>4</sub><sup>-</sup> reduction interface. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1996, vol. 60, no. 17, pp. 3169–3175.
37. Riley, R.G., Zachara, J.M., Wobber, F.J. Chemical Contaminants on DOE Lands and Selection of Contaminant Mixtures For Subsurface Science Research: DOE/ER-0547T. Washington, DC: US DOE, 1992, 78 p.
38. Rodriguez, H., Fraga, R. Phosphate solubilizing bacteria and their role in plant growth promotion. *Biotechnol. Advol.*, 1999, vol. 17, nos 4–5, pp. 319–339.
39. Sani, R.K., Peyton, B.M., Dohnalkova, A., Amonette, J.E. Reoxidation of reduced uranium with iron(III) (hydr)oxides under sulfate-reducing conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, vol. 39, no. 7, pp. 2059–2066.
40. Senko, J.M., Mohamed, Y., Dewers, T.A., Krumholz, L.R. Role for Fe(III) minerals in nitrate-dependent microbial U(IV) oxidation, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, vol. 39, no. 8, pp. 2529–2536.
41. Stewart, B.D., Neiss, J., Fendorf, S. Quantifying constraints imposed by calcium and iron on bacterial reduction of Uranium(VI). *J. Environ. Qual.*, 2007, vol. 36, no. 2, pp. 363–372.
42. Straub, W.A., Lynch, D.R. Models of landfill leaching: organic strength. *J. Environ. Engin. Divol.* 1982, vol. 108, no. 2, pp. 251–268.
43. Turick, C.E., Knox, A.S., Leverette, C.L., Kritzas, Y.G. In situ uranium stabilization by microbial metabolites. *J. Environ. Radioact.*, 2008, vol. 99, no. 6, pp. 890–899.
44. Wan, J., Tokunaga T.K., Brodie, et al. Reoxidation of bioreduced uranium under reducing conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, vol. 39, no. 16, pp. 6162–6169.
45. Wielinga, B., Bostick, B., Hasnsel, C.M., Rosenzweig, R.F., Fendorf, S. Inhibition of bacterially promoted uranium reduction: Ferric (hydr)oxides as competitive electron acceptors. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, vol. 34, no. 11, pp. 2190–2195.

## THE ROLE OF MICROORGANISMS IN URANIUM BEHAVIOR IN THE WATER–ROCK SYSTEM

I. V. Galitskaya, V. S. Putilina, T. I. Yuganova

*Sergeev Institute of Environmental Geoscience, Russian Academy of Sciences*

*Ulanskii per. 13, str. 2, Moscow, 101000 Russia.*

*E-mail: galgeoenv@mail.ru; vputilina@yandex.ru, tigryu@gmail.com*

Geochemical processes developing with redox reactions leading to either formation or transformation of geochemical barriers may be induced or enhanced by the microbial activity to a great extent. The microbial reduction of uranium is studied as a strategy for rehabilitation of uranium-containing groundwater. The bioremediation mechanism converts the dissolved uranium (VI) to the low-soluble U(IV). The processes involving dissimilatory reducing bacteria that facilitate the reduction and retention of U(VI) in soils and rocks are considered. The diversity of microorganisms involved in anaerobic reduction of uranium is shown. The geochemical conditions that may affect the rate of microbial reduction of U(VI) are specified, i.e., the presence of nitrate ions, phosphate ions, calcium ions and iron oxides. The mechanisms of their action are examined. The geochemical barriers with the participation of microorganisms are proposed to be used for the rehabilitation of groundwater, when uranium is removed from the groundwater to be deposited locally as a result of microbial reduction of U(VI).

**Keywords:** *uranium, microbial processes, bioreduction conditions, geochemical barriers, groundwater remediation.*