

**О ХИМИЧЕСКОЙ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ СТИМУЛЯЦИИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ
 ^{90}Sr ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ПОЧВ**

**Е.П. Буравлев¹, В.В. Тришин, О.В. Святун, Ин.С. Ким²,
В.Н. Иванов², А.Н. Берлизов**

¹ Украинское отделение «Международного центра научной культуры –
Всемирная лаборатория», Киев

² Институт науки и технологии, Южная Корея, Кванжу

Представлены результаты исследований, выполненных в рамках международного сотрудничества между Национальной академией наук Украины и Корейским фондом науки и техники по созданию эффективных методов очистки почвы от загрязняющих ее радионуклидов. Изучено влияние метаногенных, сульфат-редуцирующих, нитрифицирующих и тиобактерий, а также их сочетанного действия с различными химическими ингредиентами на выщелачивание ^{90}Sr из типичных для природно-климатических зон Южной Кореи красных почв, искусственно загрязненных ^{90}Sr . Показано наличие максимального эффекта при использовании тиобактерий.

Введение

Последнее десятилетие проходит при преимущественном моратории на развитие ядерной энергетики и ограничении использования ядерных технологий. Причиной этого стала озабоченность мировой общественности риском загрязнения окружающей среды радиоактивными веществами. Особое место среди вышеуказанных веществ занимают радиоизотопы стронция в связи с тем, что он является одним из дозообразующих элементов. Источниками его поступления в окружающую природную среду, главным образом, было испытание и применение ядерного оружия, а также различные радиационные аварии. Так, испытания ядерного оружия в атмосфере стали причиной поступления в окружающую природную среду более $8.17 \cdot 10^8$ ГБк ^{90}Sr , большая часть которого аккумулировалась в поверхностном слое почвы и мировом океане.

Примерами источников значительного поступления в окружающую природную среду радиоактивного стронция могут быть, к сожалению, и аварии. Так, в 1957 г. на ПО «Маяк» в Челябинске в результате аварии в окружающую природную среду поступило около $2 \cdot 10^6$ ГБк радиоактивного стронция. В результате было загрязнено 23 км² территории Челябинской, Свердловской и Тюменской областей. С загрязненных земель было отселено более 10 тыс. человек. В результате Чернобыльской аварии в окружающую природную среду поступило $1.3 \cdot 10^6$ ГБк ^{90}Sr . Радиоактивный стронций попал в высшие слои атмосферы и стал источником загрязнения ряда регионов планеты.

Примером неаварийного загрязнения окружающей природной среды стала эксплуатация пяти ядерных реакторов и двух радиохимических объектов в Саванна Ривер (США). Этими объектами в течение 1954 - 1996 гг. было выброшено в атмосферный воздух 110 ГБк ^{90}Sr и сброшено в водный бассейн 5,4 ГБк ^{90}Sr .

Указанные обстоятельства требуют концентрации внимания ученых на вопросах, связанных с поиском путей устранения радиоактивного загрязнения при его попадании в окружающую природную среду или существенного сокращения возможных негативных последствий [1]. Особую актуальность приобретают вопросы удаления радионуклидов из почв зоны аэрации, являющихся главным источником поступления радионуклидов в сельскохозяйственную продукцию и, соответственно, продукты питания.

В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал о распределении радиоактивного стронция в почвенном покрове различных почвенно-климатических зон. Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что для ^{90}Sr характерна различная подвижность в почвах, которую определяют как его химические особенности, так и природно-климатические условия на загрязненной территории, а также физико-химические свойства почв. С учетом этих обстоятельств и осуществлялось планирование работ по оценке эффективности и поиску путей устранения радиоактивного стронция из грунтов зоны аэрации.

1. Химия стронция в грунтах зоны аэрации

Радионуклиды, поступающие в компоненты зоны аэрации, относительно быстро взаимодействуют с почвой и включаются в миграционные процессы, протекающие в почвенно-растительном покрове [2]. Грунты зоны аэрации представляют собой гетерогенные системы, имеющие в своем составе грунтовую воду, воздух и твердую почвообразующую породу с биологическими остатками и почвенной микрофлорой.

В нормальных условиях грунтовые воды зоны аэрации имеют $\text{pH} = 7$ при общей минерализации до 3 г/л солей. Наиболее распространенными, оказывающими непосредственное влияние на выщелачивание и изменение скорости массопереноса, являются ионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- .

Радионуклиды, имея свои «аналоги» в грунтах (для стронция таким аналогом является кальций), в значительной мере повторяют их поведение. Однако в некоторых случаях поведение радионуклида в почвах зоны аэрации характеризуется и существенными отличиями. Причиной этого являются особенности исходных форм, в которых радионуклиды поступают в окружающую природную среду, и очень низкое их содержание. Поэтому первый период после поступления радионуклида на почву зоны аэрации характерен целенаправленным концентрированием его в самых верхних слоях почвы. Со временем (после возникновения градиента концентрации подвижной формы) радионуклиды включаются в миграционные процессы.

Относительно особенностей поведения радионуклидов, связанных, например, с характерными формами, в которых радионуклиды поступают в окружающую природную среду, необходимо заметить следующее. С самых первых дней (первый этап) были четко выделены «быстрая» и «медленная» формы, характеризующие различную скорость миграции радионуклидов, в том числе и радиоактивного стронция. Целенаправленные исследования, предусматривающие воздействие на образцы почвы слабых растворов (до 3 %) солей, кислот и оснований показали значительное повышение подвижности в грунтах радионуклидов как «быстрой», так и «медленной» форм [3].

Со временем начинает сокращаться влияние первоначальных форм на миграционные процессы и на первый план выходят характерные особенности поведения каждого радионуклида в почвах зоны аэрации. Несмотря на разные соотношения содержания радионуклидов в различных типах почв и конкретных почвенных горизонтах, наблюдается общий механизм поведения радионуклида в почве зоны аэрации. Так, на втором этапе (после выпадения на поверхность почвы годичной нормы осадков) начинает формироваться и загрязнение грунтовых вод. Это осуществляется через различные гидрологические «окна». Таким образом, второй этап отличается четко выраженным массопереносом радионуклидов из зон их накопления (поверхностный слой грунтов), в том числе и по профилю почвы, к «зеркалу» стояния грунтовых вод. Кроме миграции по профилю почвы, следующим по значимости является массоперенос, протекающий за счет эрозионных потоков. На первом месте находится водная эрозия, на втором - ветровая (дефляция).

Третья стадия массопереноса радионуклидов, возникающая после существенного загрязнения грунтовых вод, отличается от второй появлением дополнительного четвертого потока радионуклидов [4]. Он направлен к поверхности грунта от «зеркала» стояния грунтовых вод. Его движущей силой является осмотическое давление, которое возникает в летний период, характеризующийся интенсивным испарением влаги с поверхности почвы.

В этой связи выбору метода очистки почвы от загрязняющего ее радиоактивного стронция должен предшествовать анализ, который учитывает мощность, стадию, вид, степень и форму загрязнения, почвенно-климатические и гидрологические характеристики территории [5]. Возможны, например, методы целенаправленного перевода стронция, путем обработки почвы удобрениями (аммиачной селитрой), для его последующего удаления из загрязненной радионуклидами зоны аэрации через мелиоративные системы. Это - химический метод очистки почвы, применение которого целесообразно для песчаных почв с низким содержанием почвенной микрофлоры. Такие почвы имеют низкие потенциальные возможности для применения биологических методов очистки.

Глинистые почвы с высоким содержанием почвенной микрофлоры требуют менее «жестких» методов, в качестве которых могут выступать биологические методы. В этих случаях также может быть рекомендована предварительная дополнительная обработка почв растворами удобрений, которые обеспечат стимулирование биологических методов очистки. Речь идет о том, что, во-первых, стимулируется рост биомассы и, соответственно, поглощение радионуклидов, а во-вторых, обеспечивается более интенсивный перевод стронция в растворимую, легкоусваиваемую растениями форму.

Исследования поведения стронция в различных типах почв Чернобыльской зоны отчуждения показали следующее. В почвах, имеющих высокий уровень содержания микрофлоры, регулирование ее биологической активности может обеспечить и регулирование степени перевода радионуклидов в усваиваемую растениями форму. Кроме того, коэффициенты распределения радионуклидов между жидкой и твердой фазами в системе «почва - грунтовая вода» изменяются почти на порядок при переходе от глинистых пород к песчаным. Так, например, для суглинка - 18, супеси - 7,4, различных типов песка - в интервале 4,2 - 2,0 при уменьшении коэффициента распределения с ростом зернистости песка. Анализ поведения глинистых почв в системах «почва - вода», «почва - раствор» показывает, что вследствие обработки водой в подвижное состояние переходит не более 7 % ^{90}Sr , связанного почвой. Обработка же растворами этой почвы приводит к переходу из нее в подвижную форму от 17 до 25 % ^{90}Sr .

Низкая потенциальная возможность химических веществ в повышении подвижности связанного глинистой почвой ^{90}Sr поставила перед авторами задачу проведения исследований по изучению эффективности биологического метода очистки почв как составной части загрязненной территории. Представляется целесообразным, в частности, проанализировать возможности использования почвенной микрофлоры для повышения степени выщелачивания из почвы радионуклидов. Речь идет об оценке эффективности усваиваемости растительностью радионуклидов, в частности ^{90}Sr , с последующим его извлечением из почв зоны аэрации.

2. Биологический метод очистки почв

Наряду с процессами традиционной химической обработки внимание было сконцентрировано на применении фитоочистки загрязненных почв. Хорошо известно, что взаимодействие между бактериями и химическими элементами играет важную роль в контроле миграции радионуклидов в биосфере. Взаимодействие между микробной активностью, окружающей био- и радиохимией почвы является важной в образовании ее рН

и редокс-потенциала. Таким образом, геохимия загрязненной почвы непосредственно зависит от относительной микробной активности [6].

Почвенные бактерии могут ускорять массоперенос радионуклидов из почвы в воду. Это может быть использовано при очистке загрязненных территорий при помощи биовыщелачивания изотопов. Популяции бактерий в почве также могут замедлять массоперенос радионуклидов или аккумулировать их в биомассе. Эта способность может быть использована для защиты поверхности или поверхностных вод от радиоактивного загрязнения. Физико-химическое накопление ^{60}Co , ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{134}Cs , ^{140}La , ^{144}Ce , ^{226}Ra , которые являются традиционными компонентами радиоактивных отходов, в микробной биомассе может достигать уровня 10^{17} Бк [7].

Вертикальная миграция радионуклидов происходит в результате процессов ионного обмена, диффузии и перемешивания, их транспорта за счет потоков воды, переноса радионуклидов из корневой зоны в надземные части растений, активности почвенной фауны. Время, прошедшее с момента загрязнения почвы, и циклы сушки - увлажнения значительно влияют на распределение ^{90}Sr в почве.

Известно, что содержание некоторых физиологических групп микроорганизмов в радиоактивно загрязненной почве может быть уменьшено по сравнению с чистой почвой. Например, разнообразие аэробных хемоорганотрофных бактерий в радиоактивно загрязненной почве ($10^{11} - 10^{12}$ Бк/кг) 10-километровой зоны ЧАЭС ниже, чем наблюдаемые в контроле для незагрязненной почвы (10^8 Бк /кг). Установлено, что для популяций целлюлитных, нитрофицирующих и сульфат-редуцирующих бактерий величина загрязнения почвы на один-два порядка ниже, чем для контроля; отмечено благоприятный эффект увеличения уровня радиации на множество разнообразных видов почвенных бактерий [8]. Таким образом, в некоторых случаях микробные популяции, применяемые для очистки почвы, должны быть, вероятно, обогащены биомассой специфических микробных групп для увеличения эффекта влияния этих бактерий на биогеохимические трансформации радиоактивных изотопов.

В настоящей работе внимание было сконцентрировано на следующих физиологических группах микроорганизмов: анаэробных ферментирующих и метаногенных бактериях, которые могут восстанавливать элементы; сульфат-редуцирующих бактериях, которые производят сульфид водорода, осаждающего некоторые элементы; тиобактериях, которые могут окислять различные химические элементы; нитрифицирующих бактериях, которые уменьшают рН среды.

Было изучено влияние активности этих бактерий на миграцию ^{90}Sr . Это исследование рассматривалось как первая стадия в разработке биотехнологий для выщелачивания ^{90}Sr из радиоактивно загрязненных типичных для природно-климатических зон Южной Кореи красных почв.

Для экспериментальных исследований по изучению выщелачивания ^{90}Sr из красных почв в присутствии почвенных бактерий разных видов были взяты образцы из верхнего 10-сантиметрового слоя вблизи Кванжу, Холонамбо. Пробы почвы, предварительно высушенные, просеянные через сито (1 мм), осторожно перемешанные и увлажненные до 60 %, обладали глинистой текстурой. Обогащение культур нитрифицирующих и тиобактерий было осуществлено на соответствующих селективных средах на протяжении месяца культивирования в темноте при комнатной температуре, а обогащение культуры метаногенных и сульфат-редуцирующих бактерий - в анаэробном реакторе (MCR).

Почвенные пробы массой 1 г каждая были помещены в емкости Эппендорфа и осторожно смешаны с соответствующими субстратами и/или бактериальной биомассой (табл.1).

Источником искусственной радиоактивности почвенных образцов был водный раствор $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, полученный из стандартного, общей активностью 500 Бк. Для получения

нейтральной среды раствора в вышеприведенный раствор дополнительно вводили 40 %-ный водный раствор NaOH. Активность по ^{90}Sr для каждого образца была соизмерима или увеличена на порядок по сравнению со ^{90}Sr в почвах зоны влияния ЧАЭС.

Таблица 1

№ образца	Состав модифицирующей добавки	Стандартный код образца
1	контроль 1 (без добавки)	MB/cl
2	50 мг PCA 1 + 0.3 мл этанола (контроль 2)	MB/c2
3	50 мг PCA 1 (химическая стимуляция)	MB/cs
4	50 мг PCA + 100 мл MB 2 (микробиологическая стимуляция)	MB/ms
5	контроль 1 (без добавки)	SB/cl
6	50 мг PCA + 50 мг Na_2SO_4 + 0,3 мл этанола (контроль 2)	SB/c2
7	50 мг PCA + 50 мг Na_2SO_4 (химическая стимуляция)	SB/cs
8	50 мг PCA + 50 мг Na_2SO_4 + 100 мл MB 2 (микробиологическая стимуляция)	SB/ms
9	контроль 1 (без добавки)	NB/cl
10	50 мг NH_4Cl + 0.3 мл этанола (контроль 2)	NB/c2
11	50 мг NH_4Cl (химическая стимуляция)	NB/cs
12	50 мг NH_4Cl + 100 мл NB3 (микробиологическая стимуляция)	NB/ms
13	контроль 1 (без добавки)	TB/cl
14	50 мг S + 0.3 мл этанола (контроль 2)	TB/c2
15	50 мг S (химическая стимуляция)	TB/cs
16	50 мг S + 100 мл TB4 (микробиологическая стимуляция)	TB/ms

Примечание: PCA-Plate Count Agar - источник глюкозы и органического комплекса субстрата для анаэробного ферментирования микроорганизмов; MB - суспензия обогащенной культуры метаногенных бактерий; BC - суспензия обогащенной культуры нитрофицирующих бактерий; TB - суспензия обогащенной культуры тиаобактерий.

Часть модифицированных почвенных образцов инкубировали при доступе воздуха на протяжении 10 сут при комнатной температуре (293 - 298 К) для создания аэробных условий, а другую часть инкубировали при тех же условиях за исключением изоляции парафиновой пленкой Parafilm для создания анаэробных условий в почве. После указанного периода времени почву из емкостей Эппендорфа извлекали, помещали в колбы емкостью 50 мл, вводили 10 мл дистиллированной воды и непрерывно экстрагировали на магнитной мешалке на протяжении 4 час. Соотношение твердой и жидкой фаз (1:10) выбрано исходя из традиционно применяемых соотношений для определения нахождения химических форм радионуклидов в почве. Далее производили центрифугирование образцов в течение 10 мин при частоте 6000 об./мин. ^{90}Sr в твердой и жидкой фазах почвенных образцов определяли путем измерения бета-активности на установке типа УМФ-1500. Эффективность счета импульсов составляла 22,7 %. Все эксперименты дублировались, а измерения усреднялись на основе трех повторов.

В результате исследований было установлено, что ^{90}Sr сильно адсорбировался частями почвы и слабо экстрагировался (табл.2). Только небольшая фракция его (11 - 17 %) является водорастворимой для всех контрольных образцов.

Таблица 2

№ образца	Условный код образца	Радиоактивность выщелоченной водой почвы, Бк/г	Радиоактивность водного экстракта, Бк/мл	Десорбция ^{90}Sr от исходного содержания в почве, %
1	MB/cl	268 ± 6	35 ± 11	11
2	MB/c2	283 ± 7	7 ± 6	2
3	MB/cs	291 ± 7	10 ± 10	3
4	MB/ms	254 ± 6	11 ± 7	4
5	SB/cl	269 ± 5	36 ± 11	12
6	SB/c2	318 ± 5	33 ± 10	9
7	SB/cs	322 ± 5	22 ± 8	6
8	SB/ms	318 ± 5	7 ± 7	2
9	NB/cl	263 ± 5	42 ± 12	14
10	NB/c2	262 ± 5	55 ± 13	17
11	NB/cs	275 ± 4	85 ± 16	24
12	NB/ms	218 ± 4	59 ± 14	21
13	TB/cl	262 ± 5	43 ± 12	14
14	TB/c2	264 ± 5	40 ± 12	13
15	TB/cs	240 ± 5	43 ± 12	15
16	TB/ms	113 ± 3	136 ± 20	55

Большинство добавок не оказывают заметного влияния на десорбцию ^{90}Sr . Эффективность экстракции значительно снижается в условиях, благоприятных для роста метаногенных и сульфат-редуцирующих бактерий. Эффект от применения аммония и аммония совместно с нитрифицирующими бактериями на экстракцию ^{90}Sr из почвы незначительный - 21 – 24 % по сравнению с 11 – 17 % для контрольных образцов. Использование обогащенной культуры тиобактерий совместно с элементарной серой выявило склонность к увеличению десорбции ^{90}Sr было экстрагировано 55 % от его исходного содержания.

Водорастворимая фракция ^{90}Sr в красной почве во всех контрольных образцах составляет 11 – 17 %, что очень близко к результатам содержания водорастворимой фракции для почвенных образцов, собранных вблизи Чернобыля после аварии на ЧАЭС. В последнем случае результаты измерений колебались в интервале 2 – 18 %. Известно, что ионный обмен Ca^{2+} и Mg^{2+} является доминирующей реакцией сорбции ^{90}Sr в почве. Поэтому действие веществ или микроорганизмов на десорбцию ^{90}Sr из почвы может быть объяснено их вмешательством в обмен Ca^{2+} , Mg^{2+} и Sr^{2+} .

Лабораторные исследования показали, что тиобактерии могут быть использованы для перемещения ^{90}Sr из корейской красной почвы. Показано, что только эта группа бактерий способна выщелачивать ^{90}Sr . Хорошо известно, что тиобактерии окисляют элементарную серу в почве, образуя сульфат и снижая pH почвы. Ацидофикация, как известно из геохимии стронция, стимулирует образование нерастворимых форм стронция и ее десорбцию из почвы. Однако получение сульфата приведет к осаждению SrSO_4 , а значит, уменьшению экстракции его из почвы. Таким образом, реальный механизм увеличения экстракции стронция из этой почвы не ясен.

Нитрифікуючі бактерії, які також зменшують рН ґрунту шляхом окислення амонію не являються достатньо ефективними для біовищелачивання ^{90}Sr . Вероятно, це можна пояснити незначительним зниженням рН, спровоцираним цими бактеріями.

Метаногенні бактерії і сульфат-редуючі бактерії незначительно знижують екстракцію ^{90}Sr з ґрунту, вероятно, із-за утворення сульфіду і інших нерозчинимих форм сполучень стронцію в анаеробних умовах обробки.

Таким чином, виходячи з попередніх досліджень, тільки тيوبактерії в стані вищелачивати ^{90}Sr з ґрунту. Однак вміст тيوبактерій, вероятно, недостатньо для швидкого біовищелачивання і біомаса цих бактерій повинна бути введена в ґрунт. Далішнє більш детальне вивчення зможе показати, являється ли біовищелачивання ^{90}Sr тيوبактеріями ефективним в натурних умовах і придатна ли ця технологія для польової очистки забрудненої ^{90}Sr ґрунту.

Заклучення

Полученні в нинішній роботі результати по вивченню можливості очистки ґрунту від радіоактивного стронцію дозволяють розглядати їх після відповідної доробки як окремі напрями в створенні ефективних технологій реабілітації територій, підвергнених забрудненню радіонуклідами. Вказані технології можуть в залежності від виду радіоактивного забруднення, його потужності, природно-кліматических умов в межах забрудненої території і наявності на ній меліоративних систем передбачувати обробку зони аерації як хімічними, так і спільно хімічними речовинами з біологічними мікроорганізмами культурами.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Буравльов Є.П. // Вісн. АН України. - 1993. - № 10. - С. 58 - 60.
2. Лебединский М.Н., Буравльов Е.П., Дрич С.К. і др. // Географія і природні ресурси. - 1991. - № 2. - С. 52 - 55.
3. Буравльов Е.П., Дрич С.К., Тув Е.В. // Принципи і методи ландшафтної-геохімічних досліджень міграції радіонуклідів.: Матеріали Всесоюз. совещ. - М., 1989. - С. 17 - 20.
4. Буравльов Е.П., Іванушкіна Н.І., Рябцева Г.П. // Хімія і технол. води. - 1990. - Т. 12, № 12. - С. 1115 - 1117.
5. Рекомендації по запобіганню радіаційного забруднення ґрунтових вод на осушуваних землях при аварійних викидах на АЕС / Міністерство меліорації і водного господарства СРСР. - М., 1988. - 20 с.
6. Humphreys P., McGarry R., Hoffman A. // FEMS Microbiolog. Rev. - 1998. - Vol. 83, N 3 - 4. - P. 81 - 92.
7. Rigol A., Roig M., Vidal M., Rauret G. // Environ.Sci.Technol. - 1999. - Vol. 33. - P. 887 - 895.
8. Lujagiene G., Lujanas V., Mastauskas A., Ladygiene R. // Radiochim. Acta. - 1998. - Vol. 82. - P. 305 - 307.

ПРО ХІМІЧНУ ТА БІОЛОГІЧНУ СТИМУЛЯЦІЮ ВИЛУГОВУВАННЯ ^{90}Sr З РІЗНИХ ТИПІВ ҐРУНТІВ

Е.П. Буравльов, В.В. Тришин, О.В. Святун, Ін.С. Кім,
В.М. Іванов, А.М. Берлізов

Наведено результати досліджень, проведених у рамках міжнародного співробітництва між Національною академією наук України та Корейським фондом науки і техніки по створенню ефективних методів очистки ґрунту від забруднюючих його радіонуклідів. Вивчено вплив метаногенних сульфат-редуючих, нітрифікуючих та тيوبактерій, а також їх сумісної дії з різними

хімічними інгредієнтами на вилуговання ^{90}Sr з типових для природно-кліматичних зон Південної Кореї червоних ґрунтів, які було штучно забруднено ^{90}Sr , та техногенно забруднених радіонуклідами ґрунтів із зони впливу ЧАЕС. Показано наявність максимального ефекту при використанні тіобактерій.

**ABOUT CHEMICAL AND BIOLOGICAL STIMULATION OF BIOLEACHING OF ^{90}SR
FROM DIFFERENT TYPES OF SOIL**

**E.P. Buravlev, V.V. Trishin, O.V. Svyatun, In.S. Kim,
V.N. Ivanov, A.N. Berlizov**

The results of investigation carried out in the frame of international cooperation between the NASU and KOSEF on the creation of effective methods of purification of radioactively polluted soil were performed. The influence of methanogenic, sulfate-reducing, nitrifying and thiobacilli and also their joint activity with different chemical ingredients on bioleaching of ^{90}Sr from typical South Korea red soil, artificially radioactively polluted by ^{90}Sr , and technogenically polluted by the radionuclides from influenced zone of ChPP was studied. The presence of the largest effect of thiobacilli on soil was shown.