

## ХАРАКТЕРИСТИКА НА ЗАМЪРСЕНИ ПОЧВИ В РАЙОНА НА УРАНОВО НАХОДИЩЕ

Пламен Георгиев

Минно-Геоложки университет "Св. Иван Рилски"  
София 1700, България

Стоян Грудев

Минно-Геоложки университет "Св. Иван Рилски"  
София 1700, България

### РЕЗЮМЕ

Почвите в района на урановото находище Курило, Западна България, са силно замърсени с радиоактивни елементи и тежки метали. Главната цел на настоящето изследване е да се установи съдържанието, разпределението и геохимичните форми на тези замърсители в почвения профил.

Установи се, че почвите са силно кисели (с pH около 3.5) и съдържат до 295 mg/kg суха почва мед, 275 mg/kg цинк, 91 mg/kg олово и 22 mg/kg уран, като основни замърсители. Най-високите концентрации на замърсители се установиха в зоната до 2-3 m от брега на малък поток, съдържащ кисели дренажни води с гореспоменатите метали. Тези концентрации се установиха главно в горният почвен слой (в дълбочина до около 30 – 35 cm). Тези замърсители бяха представени главно като обменна и редуцируема фракция. Гореспоменатите данни ще бъдат използвани като основа за разработване на *in situ* технологии за пречистване на замърсените почви.

Ключови думи : замърсени почви, тежки метали, уран, биоремедиация

Процесите на добив и преработка на минералните суровини са едни от най-големите замърсители на околната среда. Генерирането на прахови емисии и замърсени води трайно замърсява почвите, което води до разрушаване на тяхната структура и намаляване на продуктивността им. Възстановяването на такива почви се извършва посредством прилагането на различни по характер методи, след ликвидирането на основният път за тяхното замърсяване.

В периода 1950 – 1992 година в България е добиван уран от 19 находища, като е прилаган подземен, геотехнологичен и комбиниран добив. Приблизително 70 % от добитото количество уран до 1990 г. е посредством *in situ* излугване със сярна киселина (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Геотехнологичния добив и сформирването на отвали с повишено съдържание на тежки метали и радиоактивни елементи се явяват постоянен източник на дренажни води, които замърсяват почвите в тези райони. Това налага провеждането на изследвания за оценка на степента на тяхното замърсяване.

Находище Курило се намира на 35 km, северозападно от гр.София и в продължение на 36 години на обекта е прилаган класически, открит добив, а на по-късен етап и геотехнологичен добив на уран. След прекратяването на уранодобива, продължава генерирането на замърсени води, с концентрации на тежки метали и уран, многократно превишаващи пределно допустимите концентрации.

Целта на настоящето изследване е характеристика на почвите в района на находището и оценка на тяхното

състояние достигнато в резултат на замърсяването. Това ще позволи прилагането на подходящи биотехнологични *in situ* методи за тяхното възстановяване.

### МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

Цялостна схема на опробване беше приложена в района на Курило с цел характеризиране качеството на водите и почвите. Параметрите на водните проби, които бяха измерени *in situ* бяха температура, pH, Eh, разтворен кислород, обща концентрация на разтворени соли. Останалите параметри бяха определени в лабораторни условия след подходящото консервиране и съхранение на взетите водни проби (American Public Health Association). Анализът на разтворените метали беше осъществен чрез атомна адсорбция и метод на индуцирано свързана плазма. Концентрацията на сулфати беше определена чрез спектрофотометричен метод. Концентрацията на уран беше измервана фотометрично посредством използването на арсенazo III (Savvin, 1961). Представителни почвени проби бяха взети от различни дълбочини, съобразно зонирването на основните почвени хоризонти. Предварителното изсушаване и обработка на тези проби беше съобразено с приетите норми (U.S.EPA, 1991). Химичният състав беше определен след разлагане на пробите чрез HClO<sub>4</sub>, HF и HNO<sub>3</sub> (HNO<sub>3</sub>) и анализ на концентрацията чрез AAS и ICP. Карбонатното съдържание беше анализирано чрез ацидиметричен метод (United States Salinity Laboratory), а неутрализационният потенциал беше определен съобразно метода описан от (Sobek, et al.).

Таблица 1. Анализ на водни проби от района на Курило

Параметър	Точка на опробване		
	Йонообменна инсталация	Кисело езеро	р. Тейна преди смесване
1	2	3	4
t°, C°	5 – 14	6 – 15	8 – 17
pH	2.83 – 3.20	2.9 – 3.3	6.4 – 7.7
Eh, mV	400 – 420	460 – 630	85 – 200
4. Разтворен кислород, mg/l	0.5 – 0.9	5.6 – 7.4	7.6 – 8.7
5. Разтворени вещества, mg/l	2700 – 3600	290 – 1400	230 – 320
6. Киселинност, mmol/l	15 – 102	13 – 34	0.3
7. Cu, mg/l	20.0 – 36.0	5.4 – 12.2	0.05 – 0.9
8. Zn, mg/l	3.3 – 41	1.6 – 16.2	0.8 – 2.1
9. Pb, mg/l	0.1 – 0.3	0.04 – 0.34	0.06 – 0.2
10. Fe, mg/l	850 – 1100	56 – 246	0.1 – 0.6
11. Mn, mg/l	51.1 – 60.0	11 – 17	0.1 – 0.3
12. SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , mg/l	1300 – 1750	140 – 700	105 – 150
13. Al, mg	160 – 297	39.4 – 88	0.2 – 0.4
14. Ca, mg/l	190 – 420	80 – 135	46 – 79

Хумусното съдържание беше измерено чрез използването на общоприет метод (Walkley and Black). Биогеохимичните форми на тежките метали и урана бяха определени чрез екстракционна процедура (Tessier et al., 1979). Изолирането, идентифицирането и преброяването на основните физиологични групи почвени микроорганизми беше осъществено посредством общоприети методи (Karavaiko, et al.; Groudeva, et al., 1993).

#### РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Почвите в района на Курило са сиви горски с мощност на почвеният профил 0 – 80 cm. Той се характеризира с ясно диференцирани 3 почвени хоризонта – хоризонт А (0 – 15 cm), хоризонт В (16 – 40cm) и хоризонт С (глинест хоризонт – 41 – 70 cm). Киселинността на почвите по отделните хоризонти варира от слабо кисела до неутрална, като тя нараства в дълбочина на почвения профил. Данните за разпределението на желязо, манган и алуминий показват протичането на естествени процеси на лесивиране, в резултат на което от хоризонт А се изнасят глинестите минерали и окисно – хидроокисните минерали на желязото и мангана. Отлагането им се извършва в долу лежащите В и С хоризонти. В резултат на това се достига до нарастване на относителният дял на първичните минерали в хоризонт А и намаляване на техният относителен дял в хоризонт В. Към групата на първичните минерали спадат сулфидите (Таблица 3), окислението на които генерира в средата киселинност (Таблица 2). Тази киселинност се неутрализира основно от карбонатните минерали, което лимитира процесите на ускорено разтваряне на желязото от хоризонт А и мигрирането му в дълбочина на почвеният профил. Съдържанието на тежки метали и уран е по-високо в сравнение с други сиви горски почви в България поради по-високият геохимичен фон на изследваният район (Таблица 2). От друга страна установените концентрации на тези елементи не са по-високи от приетите Пределно Допустими Концентрации за почви в

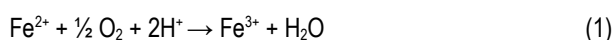
България. Резултатите от последователната екстракционна процедура (таблица 4) показаха, че тези елементи се разпределят основно в редуцируемата и окисляемата фракция за хоризонт А. В редуцируемата фракция тежките метали и урана са капсулирани в окисните минерали на желязото и мангана. Високото относително съдържание на окисляемата фракция за медта и урана (съответно 56.2 и 52.97 %), показват наличието на минерали от типа Cu<sub>n</sub>S и UO<sub>2</sub>. Процесите на лесивиране водят до нарастване на относителният дял на инертната (по отношение на медта и оловото) и окисляемата (по отношение на урана и медта) фракция за хоризонт В (16 – 40 cm). Инертната фракция отчита тази част от тежките метали и урана, които са затворени в кристалната решетка на глинестите минерали. От всички фракции тази е най-стабилна независимо от условията на средата.

Проведените микробиологични изследвания показаха присъствието на стабилна микроценоза, в която основен компонент са основните физиологични групи хетеротрофни и хемолитотрофни микроорганизми, осъществяващи процесите на трансформации на органичните съединения и формите на азота (Таблица 5).

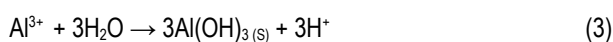
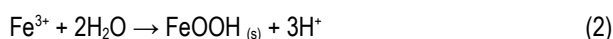
Екологичните изследвания, проведени в периода 2000 – 2002 година, показаха че основният път на замърсяване на почвите в района са дренажните води, сформиращи се от кариера Брези връх и табаните на обекта. Тези води, образуват общ поток който се отвежда основно към йонообменната инсталация (Таблица 1). Те се характеризират със силно кисела реакция на средата и високи концентрации на тежки метали, уран, желязо и манган, многократно по-високи от приетите Пределно Допустими Концентрации (ПДК) за III<sup>-та</sup> категория води. Поради ниската концентрация на разтворен кислород, желязото в тези води присъства основно като феро йон. Естествен колектор е кисело езеро, където времето за престой на водите е няколко денонощия и протича разтваряне на молекулен кислород от атмосферата. В резултат на това ацидофилните хемолитотрофи (*Acidithiobacillus ferrooxidans* и *Leptospirillum ferrooxidans*) извършват окислението на феро йона до фери:

Таблица 2. Данни за почвените проби от района на Курило

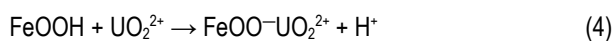
Съдържание	Зона на опробване					
	Почви преди киселото езеро			Почви при киселото езеро		
	Дълбочина, cm			Дълбочина, cm		
	0 - 15	16 - 40	41 - 70	0 - 15	16 - 40	41 - 70
Pb, mg/ kg	69.2	182	73	91.0	55.0	36.0
Zn, mg/ kg	172	172	215	275	193	234
Cu, mg/ kg	100	205	122	276	199	109
U, mg/ kg	26.2	15.2	18.1	21.7	31.0	22.5
Fe, g/ kg	33.9	41.9	45.5	42.0	38.7	43.4
Mn, mg/ kg	0.76	1.6	1.2	1.2	0.3	0.3
Al, mg/ kg	10.7	11.2	13.4	66.5	84.2	38.8
Хумус, %	1.63	0.61	0.40	0.9	0.33	0.21
pH (H <sub>2</sub> O)	6.41	6.83	7.33	3.65	3.63	5.4



Окисленото желязо и част от разтвореният алуминий се утаяват под формата на гьотит и алуноген, като чрез процесът на хидролиза се генерира допълнителна киселинност в езерото:



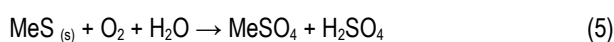
Тези преципитати се задържат основно в чашата на киселото езеро. Утаяването на желязото и алуминият е съпроводено с адсорбиране и съутаяване на част от тежките метали, урана и арсена:



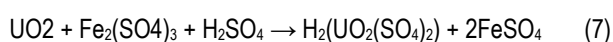
Водите, изтичащи от киселото езеро се смесват с водите на р.Тейна, като качествата на водите след смесване зависят от съотношението на дебита на двата потока. В резултат на интензивното аериране на смесените води надолу по течението, протичат интензивно процеси на окисление, осъществявани от хемолитотрофни и хетеротрофни микроорганизми, посредством които киселинността на водите се неутрализира и те се самопречистват от разтворените тежки метали и уран. В следствие от това въздействието върху почвите в долният участък на р.Тейна е с по-слабо изразен характер. На разстояние около 1 km от киселото езеро водите на реката се вливат в р.Искър.

От изследваните 30 представителни проби, взети от 8 зони на опробване, най-силно замърсени от геотехнологичния добив на уран са почвите, разположени на разстояние 0 – 3 m от р. Тейна. Проникването на води с високи нива на киселинност и високи концентрации на

разтворени тежки метали и уран през почвения профил води до интензифициране на естествено протичащите процеси на излужване и до нарастване на общата концентрация на тези елементи (Таблица 2). В резултат на това се създават условия за активно развитие на ацидофилни хемолитотрофни микроорганизми, които са не характерен компонент за почвените микробни ценози (Таблица 5). Присъствието в почвите на сулфидна сяра, която е подходящ донор на електрони, стимулира микроорганизмите, притежаващи S – оксидазна активност (*Acidithiobacillus ferrooxidans* и *Acidithiobacillus thiooxidans*):



От друга страна водите, постъпващи от киселото езеро са богати на фери йони, които участват в непрякото окисление на сулфидните минерали и уранините:



В резултат на това намалява относителното съдържание на окисляемата фракция за урана и медта при дълбочина на почвата 0 – 40 cm (Таблица 4). Образованите при този процес фери йони се реокисляват до фери от ацидофилните хемолитотрофи, притежаващи Fe<sup>2+</sup> - оксидазна активност (*Acidithiobacillus ferrooxidans* и *Leptospirillum ferrooxidans*) (уравнение 1). Част от окисленото желязо се утаява по формата на гьотит в порите на почвен хоризонт А:

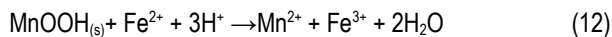
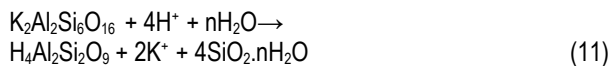
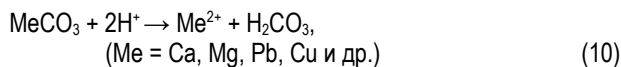
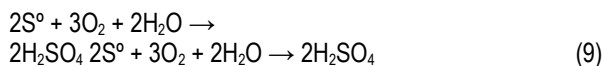


Таблица 3. Киселинно – неутрализационни свойства на почвите от района на Курило

Съдържание	Зона на опробване					
	Почви преди киселото езеро			Почви при киселото езеро		
	Дълбочина, cm			Дълбочина, cm		
	0 - 15	16 - 40	41 - 70	0 - 15	16 - 40	41 - 70
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , %	6.6	4.8	1.14	0.72	-	-
S сулфидна, mg/ kg	57.69	30.11	67.35	20.17	28.20	61.3
Киселинно – генериращ потенциал, kg CaCO <sub>3</sub> / t	180.28	94.09	210.47	63.03	88.14	191.56
Неутрализационен потенциал, kg CaCO <sub>3</sub> / t	27.36	37.47	21.31	5.67	- 2.23	2.5
Чист неутрализационен потенциал, kg CaCO <sub>3</sub> / t	- 152.92	- 56.62	- 189.16	- 57.36	- 90.37	189.06

което е свързано с трайно задържане на тежките метали и урана под формата на тяхната редуцируема фракция. В сравнение с почвите в района, незасегнати от уранодобива, относителният дял на тази фракция за урана и медта нараства 1.3 – 4.9 пъти за дълбочина 0 – 40 cm.

Процесите на окисление на елементарната сяра, утаяването на желязото и алуминия, както и постъпването на кисели води от езерото, водят до интензивни процеси на разтваряне на карбонатните и глинести минерали и до изнасяне на разтворените йони в дълбочина на почвата:



Основните фактори на средата, които лимитират интензивността на биологичното окисление на редуцираните форми на сярата и желязото в тези почви, са ниската температура през по-голямата част от годината (5 – 15° C), ниските концентрации на молекулен кислород в следствие на намален газообмен с атмосферата, и ниските концентрации на усвояеми форми на азот и фосфор. Разтварянето на карбонатните минерали и разрушаването на глинестите минерали води до трайно намаляване на карбонатната и обменната фракция на тежките метали в хоризонт А (Таблица А). Протичането на тези процеси води и до значими промени в киселинно – неутрализационния баланс на изследваните почви (Таблица 3) в сравнение с тези почви, незасегнати от уранодобива. Като цяло намаляват стойностите на киселинно – генериращия потенциал и се установява не само пълното изчерпване на неутрализационния потенциал, но и присъствието на свободна киселина в почвен хоризонт В. Интензифицирането на процесите на окисление на сулфидните минерали и разтварянето на вторичните минерали, в резултат на протонна атака, оказва сериозен негативен ефект върху ценозите в почвите от Курило. Големите количества свободна Таблица 4. Разпределение (в mg/ kg) на тежките метали и уран по геохимични фракции в почвени проби от района на Курило

киселинност, както и високите концентрации на йонните форми на тежки метали, желязо, манган, алуминий и уран са силно токсични за растенията и за повечето физиологични групи микроорганизми. В резултат на това растителната ценоза практически не се развива в почвите от зоната 0 – 3 m от р.Тейна. Това води до рязко намаляване на количеството на постъпващата биомаса за разграждане, което от своя страна води до двукратно намаляване на хумусното съдържание във всеки хоризонт от почвеният профил (Таблица 2). В резултат на това се установява практически пълно подтискане на основните групи хетеротрофни микроорганизми, поради лимитиращите концентрации на усвояеми донори на електрони в средата. Силно подтиснати от замърсяването на почвите са и физиологичните групи микроорганизми, осъществяващи трансформации на азота. В съответствие с това почвите, засегнати от процесите на уранодобива, се характеризират с много ниски концентрации на усвояеми форми на азот и фосфор, което силно лимитира активността на техните биоценози.

Получените резултати от настоящото изследване се явяват представителни за почви, подложени на въздействието на геотехнологичния добив на уран в България. Това налага тестирането на подходящи биотехнологични *in situ* методи с цел възстановяване на тези почви.

## ИЗВОДИ

В резултат на провежданият геотехнологичен добив на уран в района на Курило в продължение на 35 години са активирани процесите на генериране на кисели дренажни води. Тези води се характеризират с ниско рН и високи концентрации на тежки метали, уран, желязо и манган, многократно превишаващи приетите Пределно Допустими Концентрации.

1. В резултат на провежданият геотехнологичен добив на уран в района на Курило в продължение на 35 години са активирани процесите на генериране на кисели дренажни води. Тези води се характеризират с ниско рН и високи концентрации на тежки метали, уран, желязо и манган, многократно превишаващи приетите Пределно Допустими Концентрации.

Елемент	Фракция	Зона на опробване			
		Почви преди киселото езеро		Почви при киселото езеро	
		Дълбочина, cm			
		0 - 15	16 - 40	0 - 15	16 - 40
Pb	Обменна	4.5	1.4	1.1	4.5
	Карбонатна	3.5	2.2	0.4	11.6
	Редуцируема	22.4	30.0	44.9	11.5
	Окисляема	17.2	14.8	20.8	21.3
	Инертна	21.6	133.6	23.8	6.1
Общо съдържание		69.2	182	91	55
Zn	Обменна	8.6	9.8	10.1	31.7
	Карбонатна	2.3	0.3	6.5	7.4
	Редуцируема	86.8	49.0	71.2	47.2
	Окисляема	36.4	86.4	74.5	85.5
	Инертна	38.2	26.5	112.7	21.2
Общо съдържание		172	172	275	193
Cu	Обменна	2.8	2.3	6.4	14.9
	Карбонатна	2.6	2.0	10.5	7.8
	Редуцируема	10.0	28.0	136.7	117.0
	Окисляема	56.2	26.9	83.2	43.4
	Инертна	28.4	145.8	39.2	15.9
Общо съдържание		100	205	276	199
U	Обменна	0.7	0.2	0.4	0.2
	Карбонатна	0.8	0.7	0.6	0.4
	Редуцируема	7.9	5.3	8.7	13.8
	Окисляема	13.9	8.4	10.8	7.1
	Инертна	2.9	0.6	1.2	9.5
Общо съдържание		26.2	15.2	21.7	31

Таблица 5 Състав на микробните ценози в изследваните почви от района на Курило

Физиологична група	Зона на опробване			
	Почви преди киселото езеро		Почви при киселото езеро	
	Дълбочина, cm			
	0 - 15	16 - 40	0 - 15	16 - 40
	клетки/ g суха почва			
Аеробни хетеротрофни бактерии	10 <sup>6</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>2</sup>
Анаеробни хетеротрофни бактерии	10 <sup>4</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>
Олигокарбофили	10 <sup>4</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>1</sup>	< 10 <sup>1</sup>
Плесени	10 <sup>4</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>	< 10 <sup>1</sup>
Актиномицети	10 <sup>4</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup>
Целулозоразлагащи микроорганизми	10 <sup>3</sup>	10 <sup>1</sup>	10 <sup>1</sup>	< 10 <sup>1</sup>
Сулфатредуциращи бактерии	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>1</sup>
Fe <sup>3+</sup> - редуциращи бактерии	10 <sup>4</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>
Mn <sup>4+</sup> - редуциращи бактерии	10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>
Денитрифициращи бактерии	10 <sup>4</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup>
Азотфиксиращи бактерии	10 <sup>4</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>1</sup>
Нитрифициращи бактерии	10 <sup>4</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup>	< 10 <sup>1</sup>
Fe <sup>2+</sup> - окисляващи бактерии, (pH 2.5)	10 <sup>4</sup>	10 <sup>1</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>3</sup>
S <sup>o</sup> - окисляващи бактерии, (pH 2.5)	10 <sup>4</sup>	10 <sup>1</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>3</sup>
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> - окисляващи бактерии, (pH 7.0)	10 <sup>6</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>1</sup>	< 10 <sup>1</sup>

2.

3.

4. Посредством сформирани дrenaжни води се осъществява локално, неравномерно замърсяване на почвите, разположени по течението на р.Тейна. Многократно превишаване на приетите ПДК за почви в България относно съдържанието на тежки метали и уран, се установи за зоната, отстояваща на разстояние 0 – 3 m от реката.

5. В резултат на инфилтрирането на води с ниско рН през почвеният профил се интензифицират процесите на окисление на сулфидните минерали посредством групата на ацидофилни хемолитотрофни микроорганизми. Това води до преразпределение на тежките метали и урана по почвеният профил и основното им задържане в редуцируемата и и обменната фракция.

6. Ниското рН и високите концентрации на йони на тежки метали, желязо, манган, алуминий и уран са силно токсични за растителните ценози и характерните за почвата групи микроорганизми, което води до нарушаване на биогеохимичните кръговрати на въглерода и азота, и до проявен дефицит на усвоими форми на азот и фосфор.

Получените резултати ще се използват за разработването на подходящи *in situ* методи за възстановяване на замърсените почви.

- American Public Health Association. 1985. Standard methods for examination of water and wastewater. 16th ed. Am. Public Health Assoc., Washington, DC
- Groudeva, V.I., Ivanova, I.A., Groudev, S.N., Uzunov, G.C., 1993. Enhanced oil recovery by stimulating the activity of the indigenous microflora of soil reservoirs. In: *Torma, A.E., Apel, M.L., Brierley, C.L. (Eds.), Biohydrometall. Technol., vol. II TMS Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, pp. 349 – 356.*
- Karavaiko, G.I., Rossi, G., Agate, A.D., Groudev, S.N., Avakyan, Z.A., 1988. Biotechnology of Metals, Manual Center for International Projects GKNT Moscow.
- Savvin, S.B., 1961. Analytical use of arsenazo III: determination of thorium, zirconium, uranium and rare earth elements, *Talanta*, 6, 673 – 685.
- Sobek, A.A., Schuller, W.A., Freeman, J.R., Smith, R.M., 1978. Field and laboratory methods applicable to overburden and mine soils. US EPA Report 600/ 2 – 78 – 054.
- Tessier, A., Campbell P.G.C., and Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51 (7), 844 - 851.
- Walkley, A. and Black, I. A. 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.* 37: 29 – 38.
- United States Salinity Laboratory Staff. 1954. Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. U. S. Dept. Agr. Handbook 60.

Препоръчана за публикуване от  
катедра "Инженерна геоекология", МТФ

