

АНАЛІЗ ГІДРОГЕОЛОГІЧНИХ І ГЕОХІМІЧНИХ ФАКТОРІВ МІГРАЦІЇ РАДІОНУКЛІДІВ І ТОКСИЧНИХ МЕТАЛІВ ІЗ УРАНОВОГО ХВОСТОСХОВИЩА В ПІДЗЕМНІ ВОДИ

ANALYSIS OF HYDROGEOLOGICAL AND GEOCHEMICAL FACTORS OF MIGRATION OF RADIONUCLIDES AND TOXIC METALS FROM URANIUM TAILINGS TO GROUNDWATER

Б. Ю. Заноз, К. Ю. Ткаченко, Д. О. Бугай

Bogdan Yu. Zanoz, Kateryna Yu. Tkachenko, Dmytro O. Bugai

Institute of Geological Sciences, NAS of Ukraine, 55-b, O. Honchara Str., Kyiv, Ukraine, 01601
(bzanoz@gmail.com; tkachenko.katya@gmail.com; dmitri.bugay@gmail.com)

Досліджено гідрогеологічні та геохімічні механізми і фактори, які визначають поведінку урану-238/234 та токсичного металу — марганцю в підземних водах у зоні впливу уранового хвостосховища «Західне», розташованого на території колишнього ВО «Придніпровський хімічний завод» (м. Кам'янське). На основі дослідно-фільтраційних робіт і балансових методів оцінено, що потік води, спрямований у хвостосховище у період експлуатації в 1947–1954 рр. (2100–3400 мм/рік), значно перевищував величину витоків із хвостосховища у післяексплуатаційний період в 2000–2021 рр. (20–60 мм/рік). За даними геохімічного моделювання міграція забруднювачів із хвостосховища відбувається переважно в окислювальних умовах, причому уран мігрує у валентній формі 6+ в карбонатних комплексах, а марганець — у формі катіону 2+. На основі визначень *in situ* розраховано Kd хвостового матеріалу для радіонуклідів (U-238 — 2,5–12 л/кг, Ra-226 — 200–7500 л/кг). На даний момент спостерігається стабілізація ореолу забруднення урану у підземних водах, що може бути зумовлено зменшенням витоків забруднених порових розчинів із хвостосховища і наявним геохімічним бар'єром уздовж стрічки току підземних вод (внаслідок зміни редокс-умов, pH і зниження мінералізації розчинів у водоносному горизонті). *Ключові слова:* Придніпровський хімічний завод, гідрогеологічний моніторинг, радіоактивне забруднення, уран, марганець, геохімічне моделювання.

The paper investigates the hydrogeological and geochemical mechanisms and factors determining the behaviour of uranium-238/234 and the toxic metal manganese in groundwater in the zone of influence of the Zakhidne uranium tailings storage on the territory of the former Prydniprovsky Chemical Plant (Kamianske). On the basis of experimental filtration works and balancing methods, it was estimated that the water flow directed to the tailings during the operational period in 1947–1954 (2100–3400 mm/year) significantly exceeded the amount of the leakage from the tailings in the post-operational period in 2000–2021 (20–60 mm/year). According to geochemical modelling, the migration of contaminants from the tailings occurs mainly under oxidative conditions, with uranium migrating in the valence form 6+ in carbonate complexes and manganese in the form of cation 2+. Based on the *in situ* determinations, the Kd of the tailings was calculated for radionuclides (U-238–2.5–12 l/kg, Ra-226 200–7500 l/kg). At present, the uranium contamination plume in the groundwater is stabilising, which may be due to a decrease in leakage of contaminated pore solutions from the tailings pond and the existing geochemical barrier along the groundwater flow path (due to changes in redox conditions, pH and decrease in mineralisation of solutions in the aquifer).

Keywords: Prydniprovsky Chemical Plant, hydrogeological monitoring, radioactive contamination, uranium, manganese, geochemical modeling.

ВСТУП

Об'єктом досліджень є уранове хвостосховище «Західне», яке належить до колишнього виробничого об'єднання (ВО) «Придніпровський хімічний завод» (ПХЗ), м. Кам'янське, що було створено у 1947 р. і спеціалізувалося на виробництві закису-окису урану (U₃O₈) для радянської ядерної

програми та супутньому хімічному виробництві (азот- і фосфорвмісні мінеральні добрива, рідкісноземельні елементи, цирконій, гафній та ін.) (Кузовов, 1997; Lavrova, Voitsekhovich, 2013; Лаврова, 2021).

Хвостосховище «Західне» є одним з найзначніших джерел радіоактивного забруднення під-

Цитування: Заноз Б. Ю., Ткаченко К. Ю., Бугай Д. О. Аналіз гідрогеологічних і геохімічних факторів міграції радіонуклідів і токсичних металів із уранового хвостосховища в підземні води. Збірник наукових праць Інституту геологічних наук НАН України. 2021. Том 14, вип. 2. С. 83–95. <https://doi.org/10.30836/igs.2522-9753.2021.245705>.

Citation: Zanoz B. Yu., Tkachenko K. Yu., Bugai D. O., 2021. Analysis of hydrogeological and geochemical factors of migration of radionuclides and toxic metals from uranium tailings to groundwater. Collection of scientific works of the Institute of Geological Sciences NAS of Ukraine. Vol. 14, iss. 2. Pp. 83–95. <https://doi.org/10.30836/igs.2522-9753.2021.245705>.

земних вод у межах промислового майданчика ПХЗ (Skalskji et al., 2011; Заклучний..., 2014; Ткаченко та ін., 2020; Бугай та ін., 2021). Для обґрунтування заходів з приведення об'єкта в екологічно-безпечний стан необхідно проведення оцінки довгострокових ризиків для довкілля і людини, зумовлених геоміграційними процесами забруднювачів із хвостосховища.

Мета роботи полягає в тому, щоб якісно та кількісно оцінити гідрогеологічні і геохімічні механізми і фактори, що спричиняють геоміграційні процеси радіоактивних і хімічних забруднювачів із хвостосховища в підземні і поверхневі води, для обґрунтування концептуальної моделі цього екологічно-небезпечного об'єкта. Дослідження виконано для двох ключових забруднювачів, яким властива висока мобільність в підземних водах: урану-238/234 і токсичного металу — марганцю.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

Характеристика об'єкта досліджень хвостосховища «Західне»

Хвостосховище «Західне» експлуатувалося в початковий період функціонування ПХЗ з 1949 по 1954 р. Хвостосховище розташовано в межах ІІ надзаплавної тераси р. Дніпро в відпрацьованому кар'єрі. Площа хвостосховища становить 40 тис. м² (рис. 1, а). Відходи направляли на хвостосховище в перші роки у сухому стані, потім у вигляді пульпи трубопроводами. Потужність шару хвостів змінюється від 1 до 12,5 м; їх загальний об'єм сягає 0,25 млн м³. У ході рекультивацийних робіт у 2000 р. поверхні і схили хвостосховища були перекриті в північній частині екраном із суглинистих ґрунтів потужністю 1,0–2,8 м і обладнані дренажем для відводу поверхневого стоку. Південна частина хвостосховища вкрита асфальтовим покриттям (див. рис. 1, б).

У хімічному складі відходів присутні основні мінерали уранвмісної сировини, а також хімічні реагенти, що використовувалися для екстракції урану із руди. Перед складуванням відходи нейтралізувалися (з використанням вапна, аміаку та ін.), в результаті чого в хвостовому матеріалі сформувалися лужні гідрохімічні умови (рН 8,5–9,5). Середній вміст урану-238 в хвостах становить 1,7 кБк/кг, радію-226–5,9 кБк/кг (Процак та ін., 2013; Bugai et al., 2015).

Територія, де розташовано хвостосховище, складена породами докембрійського та четвертинного віку. Гідрогеологічні умови району дослід-

жень характеризуються наявністю водоносних горизонтів у техногенних (обводнені хвости в тілі хвостосховища) та алювіальних піщаних відкладах. Останній водоносний горизонт зазнає забруднення внаслідок інфільтрації забруднених порових розчинів із тіла хвостосховища. Більш докладно геологічна будова і гідрогеологічні умови об'єкта досліджень, включаючи його геологічний розріз, описані в (Заклучний..., 2014; Ткаченко та ін., 2020).

Хвостосховище являє собою джерело серйозного забруднення підземних вод радіонуклідами ряду урану-238, макро-іонами (сульфат-іон, магній) і токсичними металами (свинець, нікель, марганець) зі значним перевищенням граничних допустимих концентрацій (ГДК) для питної води. Зокрема, високі концентрації марганцю в хвостовому матеріалі пояснюються високим вмістом цього супутнього елемента в залізній руді, яка використовувалася в якості уранової руди в початковий період функціонування ПХЗ, а також застосуванням піролюзиту (MnO₂) в якості окиснювача під час вилуговування уранових руд сірчаною кислотою. Підземні води фільтруються в напрямку р. Коноплянка (на відстані 1,5 км), що впадає в р. Дніпро. Докладні дані гідрохімічного та радіаційного моніторингу хвостосховища «Західне» за 2012–2013 та 2020–2021 рр. представлені в (Ткаченко та ін., 2020; Бугай та ін., 2021).

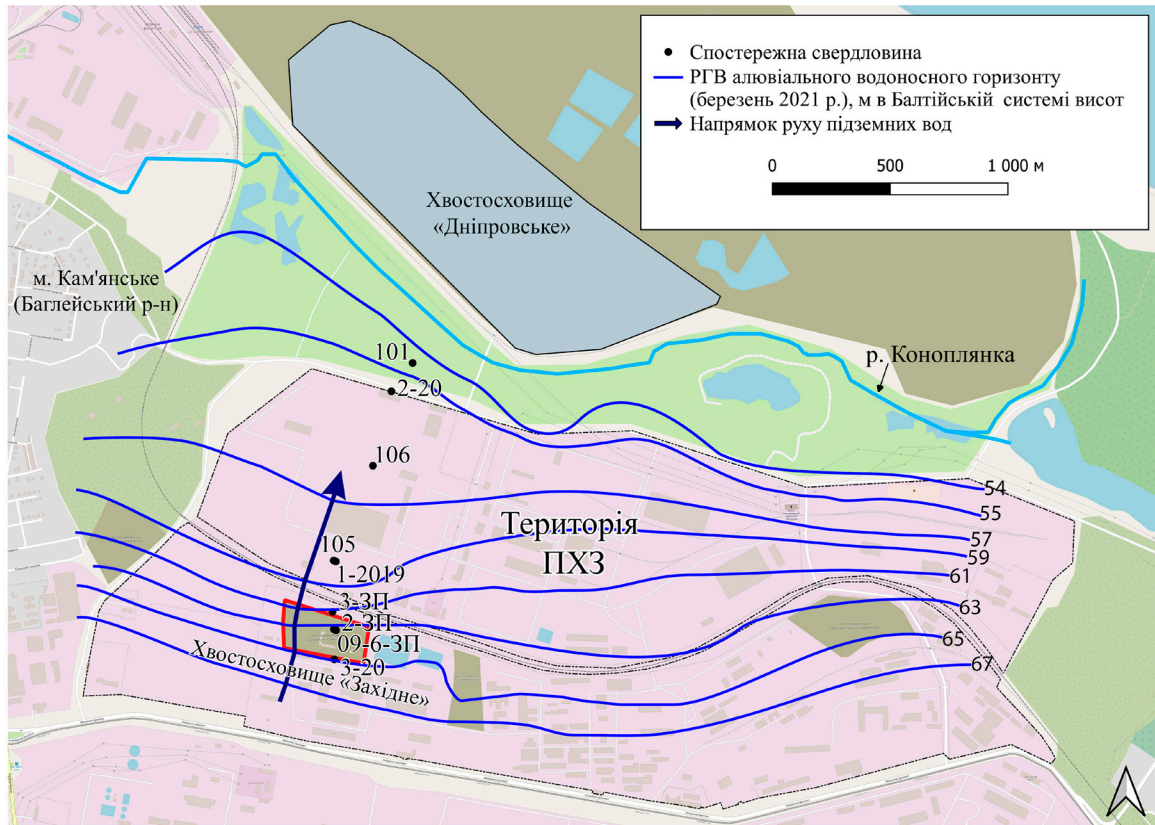
Методи дослідно-фільтраційних робіт і водно-балансних розрахунків

Для визначення коефіцієнта фільтрації порід алювіального водоносного горизонту було застосовано метод експрес-наливів. Для інтерпретації даних використано метод Бауера-Райса (Bouwer, Rice, 1976) за допомогою аналітичного інструменту на основі таблиць Excel (<https://sourceforge.net/projects/hydrotools/>).

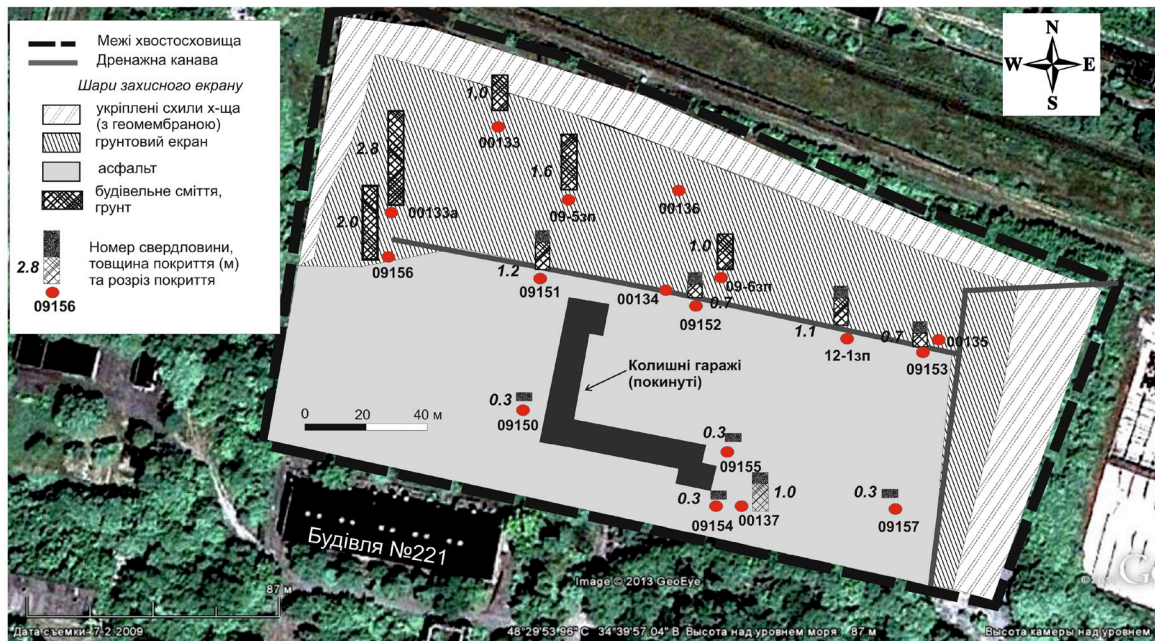
Водно-балансні розрахунки мали на меті оцінити інфільтраційні витоки із хвостосховища до водоносного горизонту в алювіальних відкладах на різних етапах його функціонування.

Ретроспективні оцінки скидів води у хвостосховище в експлуатаційний період (H_{exp} , мм/рік) були виконані на основі швидкості накопичення шару хвостів (H_{waste} , мм/рік), пористості хвостів (n , безр.) і співвідношення «тверде: рідке» в пульпі (1: N , безр.):

$$H_{exp} = N \times H_{waste} / (1+n).$$



а



б

Рис. 1. Схема розташування хвостосховища «Західне»: а — розташування хвостосховища в межах промислового майданчика ПХЗ і моніторингових свердловин у зоні його впливу; б — схема захисного ґрунтового покриття в межах хвостосховища.

Fig. 1. The scheme of the «Zahidne» tailings: а — location of the tailings at the Pridneprovsky chemical plant industrial site and of the monitoring wells in the zone of its influence; б — the scheme of tailings protective soil cover.

В післяексплуатаційний період спостерігалось поступове зниження рівня води в техногенному горизонті хвостосховища «Західне», зумовлене, вірогідно, осушенням хвостів унаслідок гравітаційного відтоку води в розташовані нижче геологічні шари (рис. 2). Це дозволяє розрахувати зменшення запасу (шару) води в хвостосховищі (Q_{drenag} , мм/рік) із застосуванням такої формули:

$$Q_{drenag} = \mu \times \Delta z,$$

де μ — коефіцієнт водовіддачі хвостового матеріалу (безр.); Δz — зниження рівня води в техногенному горизонті (мм/рік).

Ще один метод розрахунків інфільтраційних витоків із хвостосховища ґрунтується на тому, що порові води хвостосховища характеризуються підвищеним вмістом хлорид-іона, що значно перевищує фоновий вміст у водоносному горизонті в алювіальних відкладах (Ткаченко та ін., 2020; Бугай та ін., 2021). Відомо, що підкислений розчин хлориду натрію, зокрема, використовувався в технологічних процесах виробництва «жовтого кеку» для елювання урану із іонно-обмінної смоли. Це дозволяє оцінити інфільтраційний потік із хвостосховища (Q_{inf} , мм/рік) на основі концентрацій хлорид-іона в хвостосховищі (C_1 , мг/л),

вище за потоком підземних вод (C_2 , мг/л) і нижче за потоком підземних вод (C_3 , мг/л). Основне балансне рівняння має вигляд:

$$Q_{gw} \times C_3 = Q_{gw} \times C_2 + Q_{inf} \times L \times C_3, \quad Q_{gw} = H_{aq} V_{darcy},$$

звідки отримуємо:

$$Q_{inf} = Q_{gw} (C_3 - C_2) / (C_3 \times L),$$

де Q_{gw} — погонний (на 1 м) потік підземних вод у водоносному горизонті (м²/рік); L — ширина хвостосховища за потоком підземних вод (м); H_{aq} — потужність водоносного горизонту (м); V_{darcy} — швидкість фільтрації Дарсі (мм/рік).

Гідрохімічні дослідження і геохімічне моделювання

Для інтерпретації даних гідрохімічного моніторингу використано моделювання за допомогою програми PHREEQC, версія 3.0 (<https://www.usgs.gov/software/phreeqc-version-3>) із застосуванням банку даних (БД) wateq4f.dat (https://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_chemtherm/software.htm). При моделюванні результати польових вимірювань рН та Eh та лабораторні дані про концентрації основних іонів, марганцю та урану в зразках води закладали до програми PHREEQC як вихідні, що дозволило розрахувати основні форми існуван-

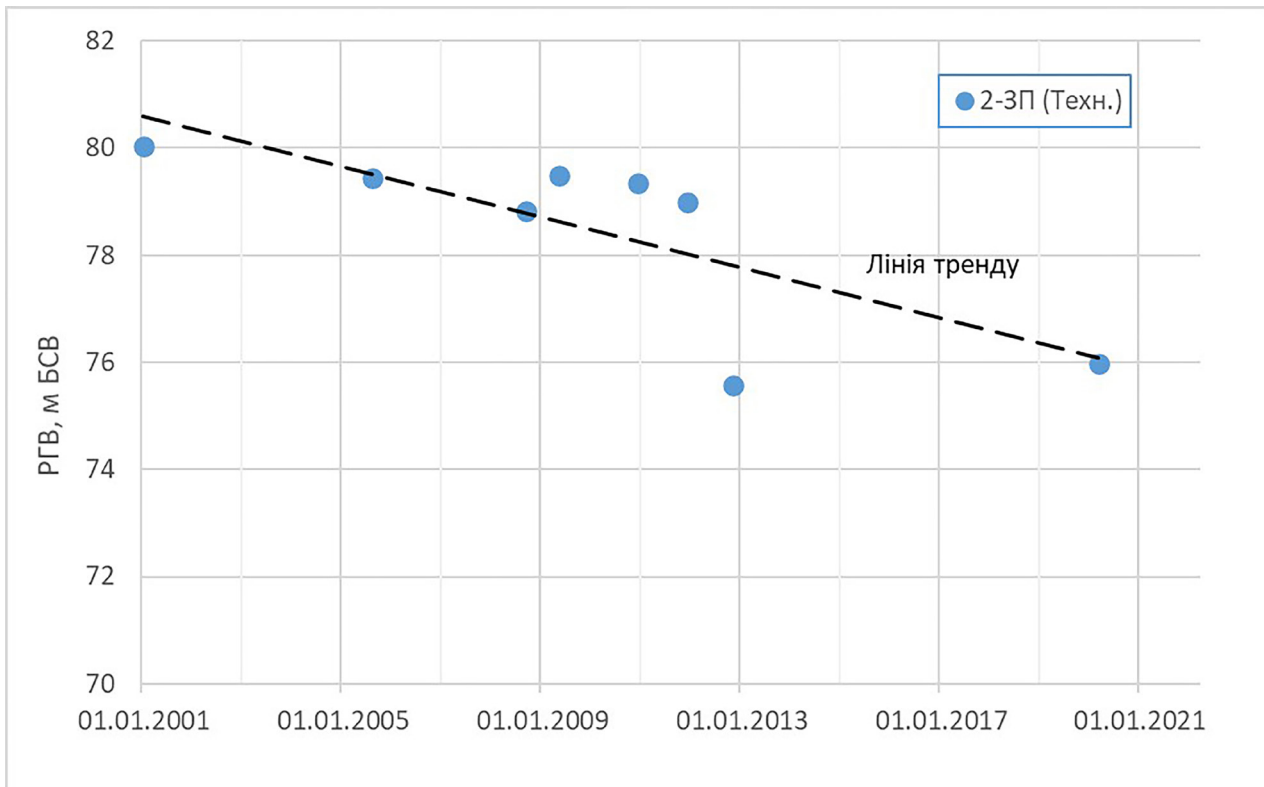


Рис. 2. Графік і часовий тренд зниження РГВ у техногенному водоносному горизонті в хвостосховищі «Західне».

Fig. 2. Graph and time trend of decrease of groundwater level in the «Zahidne» tailings technogenic aquifer.

ня (комплекси чи іонні асоціати) радіонуклідів і токсичних елементів у водних розчинах, а також індекси насичення відносно основних породотворних мінералів (тобто визначити, осадження яких мінералів є можливим).

Для хвостового матеріалу виконані розрахунки сорбційних коефіцієнтів розподілу (K_d , л/кг) радіонуклідів із використанням даних моніторингу підземних вод у св. 2-3П (що опробує водоносний горизонт у техногенних відкладах) і дані досліджень вмісту забруднювачів у твердій фазі:

$$K_d = C_{\text{waste}} / C_{\text{gw}}$$

де C_{waste} — концентрація радіонукліду в хвостовому матеріалі (Бк/кг); C_{gw} — концентрація радіонукліду в підземній воді (Бк/л).

База даних гідрогеологічного моніторингу ПХЗ

Під час роботи над статтею використано БД гідрогеологічної інформації ПХЗ, створену в рамках гранту Норвезького агентства радіаційного захисту «Зменшення ризику, контроль радіоактивного забруднення та вдосконалення системи моніторингу навколишнього середовища на Придніпровському хімічному заводі в Україні» (Заноз, Бугай, 2020). БД включає структуровану інформацію про технічні характеристики спостережних свердловин, а також про забруднення підземних вод радіонуклідами та хімічними токсичними елементами (2005–2021 рр.).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати дослідно-фільтраційних робіт

За результатами виконаних польових дослідно-фільтраційних робіт коефіцієнт фільтрації (K_f) водоносного горизонту в алювіальних відкладах у межах II тераси в середньому становить 0,8 м/добу (діапазон 0,7–0,9 м/добу), а в межах I тераси — в середньому 1,4 м/добу (0,6–4,1 м/добу). Відповідно, з урахуванням вимірювань градієнтів рівня ґрунтових вод (РГВ), латеральна дійсна швидкість фільтрації води в водоносному горизонті оцінюється приблизно 0,2 м/добу (~70 м/рік).

Одержані оцінки швидкості фільтрації дозволяють, зокрема, виконати розрахунки інфільтраційних витоків із хвостосховища за балансом хлорид-іона (див. розділ «Методи дослідно-фільтраційних робіт і водно-балансних розрахунків»). При відповідних розрахунках в якості вірогідних оцінок K_f використано наведені дані дослідно-фільтраційних робіт, а в якості верхньої межі K_f — значення

за калібруванням фільтраційної моделі ПХЗ, які становлять для II тераси 2 м/добу, а для I тераси — 4 м/добу (Заклучний..., 2014).

Оцінки інфільтраційних витоків із хвостосховища
Відходи видобування урану направляли у хвостосховище «Західне» протягом 1951–1954 рр. у вигляді пульпи із співвідношенням твердої частини до рідкої 1:2–1:3. Виходячи із того, що середня порожнеча шару відходів у хвостосховищі сягає 6,3 м (Bugai et al., 2015), а пористість хвостів становить 0,4–0,51 (Процак та ін., 2013), розраховано, що у зазначений період експлуатації до хвостосховища щорічно скидалося від 2,1 до 3,4 м/рік шару води. Основна частина цієї води (за винятком різниці між витратами на випаровування та опадами), вірогідно, інфільтрувалася до водоносного горизонту в алювіальних відкладах.

Результати розрахунків інфільтрації порових вод із хвостосховища в пост-експлуатаційний період (див розділ «Методи дослідно-фільтраційних робіт і водно-балансних розрахунків») наведені в табл. 1.

Оцінки інфільтраційних витрат по зниженню РГВ у техногенному горизонті становлять 48–57 мм/рік. Ці значення загалом узгоджуються з розрахунками із використанням балансу хлорид-іона, які дають значення витрат 19–47 мм/рік. Ці оцінки показують, що забруднення водоносного горизонту в алювіальних відкладах, вірогідно, значною мірою сформувалося в основному в експлуатаційний період (загальний шар скинутої води за цей період оцінюється до 13,5 м), а впродовж останніх десятиліть інфільтрація з тіла хвостосховища (за нашими оцінками 0,02–0,06 м/рік) суттєво зменшувалася за рахунок облаштування захисного покриття і поступового гравітаційного зневоднення хвостового матеріалу.

Аналіз геохімічних умов міграції забруднювачів у підземних водах

Міграційна поведінка радіоактивних і хімічних забруднювачів у ґрунтових водах значною мірою визначається рН та окисно-відновними (редокс-) умовами в підземному середовищі. В табл. 2 представлені результати вимірювання в польових умовах параметрів рН і E_h , а також значень концентрацій іонів амонію, загального вмісту заліза, тривалентного заліза та лужності, які опосередковано характеризують редокс-умови вздовж лінії току підземних вод від хвостосховища до р. Коноплянка.

Таблиця 1. Оцінка інтенсивності інфільтрації порових розчинів із техногенного водоносного горизонту хвостосховища «Західне» до водоносного горизонту в алювіальних відкладах**Table 1.** Estimation of the infiltration rate of porous solutions from the «Zahidne» tailings technogenic aquifer to the alluvial aquifer

Параметр	Розмірність	Значення/ діапазон значень	Посилання
1. Оцінки інфільтрації порових розчинів із хвостосховища по зниженню РГВ			
Вхідні дані			
Швидкість зниження РГВ техногенного горизонту в хвостосховищі (2000–2021 р.), Δz	м/рік	0,23	БД *
Коефіцієнт водовіддачі для хвостового матеріалу, μ	-	0,21–0,25	Процак та ін., 2013
Результати розрахунків			
Зменшення запасу (шару) води в хвостосховищі, Q_{drenag}	мм/рік	48–57	
2. Оцінки інфільтрації порових розчинів із хвостосховища за балансом хлорид-іона			
Вхідні дані			
Середній градієнт напору ґрунтових вод у межах 2-ої тераси, I	безр.	0,08	БД
Середня потужність алювіального горизонту, H	м	5,83	Дані по св. 09-6-ЗП, 3-ЗП
Ширина dna хвостосховища «Західне», L	м	105	Картографічні дані
Середня концентрація хлорид-іона у підземних водах вище за потоком (2005–2013 рр.), C_1	мг/л	58	БД, св. 1-ЗП
Середня концентрація хлорид-іону у підземних водах нижче за потоком (2005р.–2013р.), C_2	мг/л	517	БД, св. 3-ЗП
Середня концентрація хлорид-іона у підземних водах у тілі хвостосховища (2005–2013 рр.), C_3	мг/л	29 783	БД, св. 2-ЗП
Коефіцієнт фільтрації (друга тераса) р. Дніпро (K_{ϕ})	м/добу	0,8–2	За оцінками цієї роботи
Результати розрахунків			
Середня величина інфільтраційних витоків із тіла хвостосховища (2005–2013 рр.), E	мм/рік	19–47	

Примітка: БД – параметр оцінено за БД гідрогеологічних моніторингових спостережень ПХЗ за період 2005–2021 рр.

У воді техногенного горизонту (св. 2-зп) рН має підвищені (лужні) значення. Однак у горизонті в алювіальних відкладах в зоні впливу хвостосховища значення рН у всіх свердловинах близькі

до нейтральних, що відповідає фоновому значенню (св. 1-зп). Щодо редокс-умов, то помірно окислювальні умови у воді фонового складу (св. 1-зп) під хвостосховищем зміщуються у бік

відновлювальних (св. 9–06) внаслідок інфільтрації води із техногенного горизонту (св. 2-зп). Це можна пояснити високим вмістом похованої органічної речовини у техногенному горизонті хвостосховища, що, зокрема, проявляється у високих значеннях концентрацій розчинного органічного вуглецю (наприклад, 21 мг/л у св. 9–06 в жовтні 2012 р. (Заклучний..., 2014)). Такі умови сприяють розчиненню похованих у цьому хвостосховищі залізомістких шлаків (за розрахунками за допомогою PHREEQC індексів насичення $Fe(OH)_3$ та $Fe_3(OH)_8$). Таким чином, редокс-умови в техногенному та алювіальному горизонтах безпосередньо під хвостосховищами визначаються редокс-рівновагою $Fe(2+) / Fe(3+)$, що проявляється в високому вмісті заліза (див. табл. 2). При віддаленні від хвостосховища і далі за потоком підземних вод відновні умови змінюються на більш окисні (Eh 130 мВ у св. 3-зп). На цьому редокс-бар'єрі за розрахунками за програмою PHREEQC можуть випадати гідроокси тривалентного заліза, які є сорбентами для багатьох важких металів. Далі за потоком підземних вод окисні умови ще зростають (до Eh 242 мВ у св. 106, див. табл. 2).

Дані розрахунку форм існування забруднювачів у підземних водах за допомогою програми PHREEQC представлені на рис. 3. Згідно з моделюванням уран (ступінь окиснення +6) мігрує у вигляді карбонатних комплексів уранілу (UO_2^{2+}), в тому числі у вигляді негативно заряджених комплексів. Висока мінералізація води у тілі хвостосховища і в безпосередній близькості від нього

сприяє підвищеній рухливості зазначених іонних сполук. На основі геохімічного моделювання марганець у фонових умовах існує у вигляді вільного іона Mn^{2+} . В умовах підвищеної мінералізації порових вод у зоні впливу хвостів марганець частково переходить у комплексні сполуки (карбонатні, сульфатні, гідрокарбонатні); при цьому нейтральні сульфатні комплекси марганцю можуть мати підвищену рухливість. Зі зменшенням мінералізації підземних вод нижче за потоком вплив зазначених факторів стає все менш значущим, результатом чого може бути збільшення утримання забруднювачів геологічними відкладами. Крім того, як зазначалося, утримання і урану, і марганцю може відбуватися при зміні редокс-умов до більш окисних, що може супроводжуватися випадінням гідроокисів заліза, свіжеутворена поверхня яких є ефективним сорбентом катіонів важких металів.

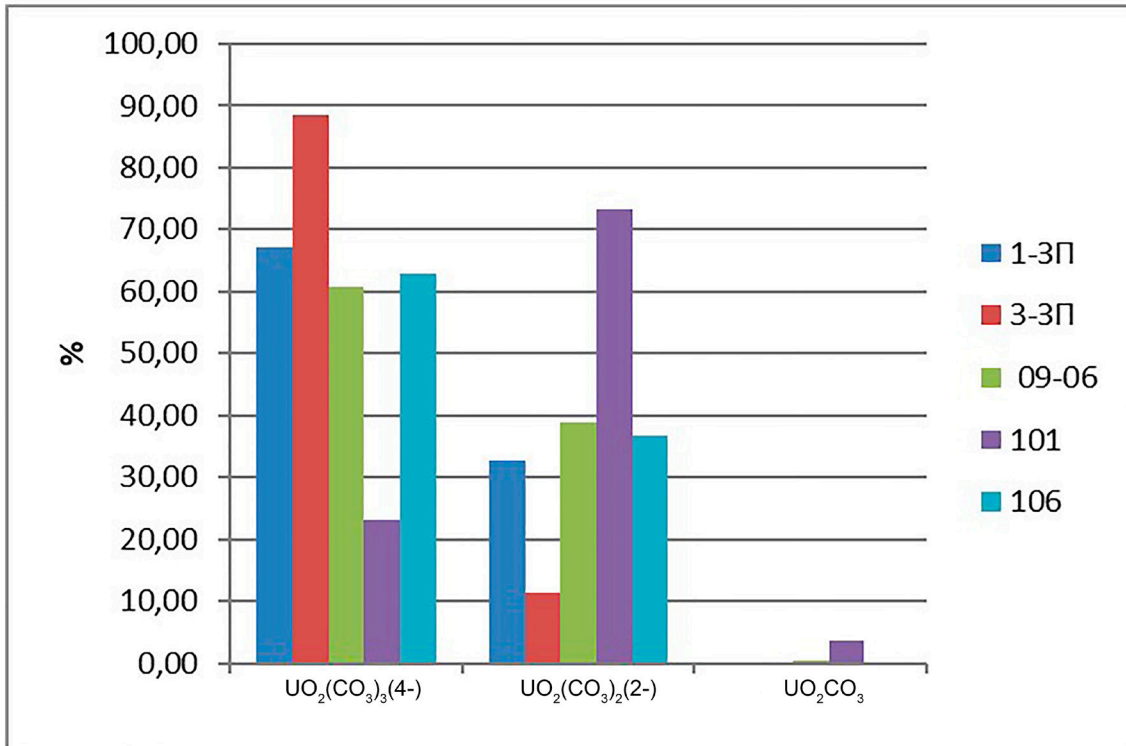
Оцінки in situ Kd радіонуклідів для хвостового матеріалу

Розрахунки in situ значень сорбційних коефіцієнтів розподілу (K_d) радіонуклідів ряду урану-238 для хвостового матеріалу на основі даних про вміст радіонуклідів у техногенному водоносному горизонті хвостосховища «Західне» в 2005–2013 рр. (за БД режимних спостережень) і даних про середній вміст радіонуклідів у хвостах (за даними (Bugai et al., 2015)) наведені в табл. 3. Відносно низькі значення сорбційних коефіцієнтів розподілу для урану в діапазоні 2,5–12,6 л/кг (у середньому 5,2 л/кг) відповідають нижньому діапазону

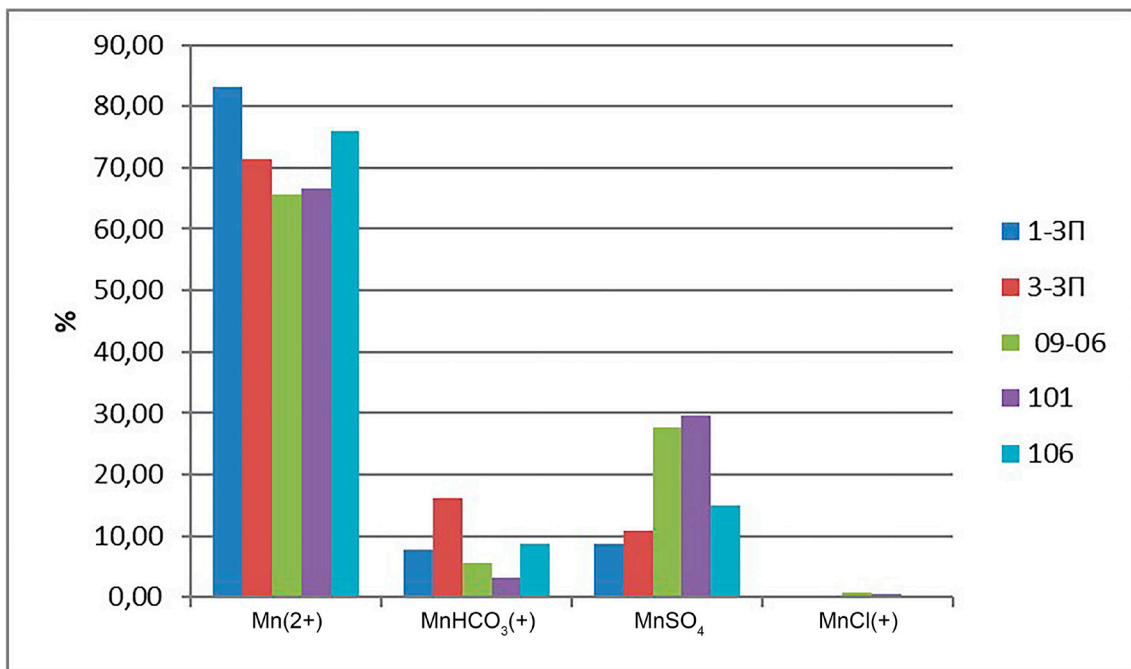
Таблиця 2. Хімічний склад підземних вод у зоні впливу хвостосховища «Західне», що характеризує розподіл редокс-умов уздовж стрічки току підземних вод (червень 2013 р.)

Table 2. Redox conditions and redox sensitive ions concentrations in the groundwater along the flow path in the zone of influence of the «Zahidne» tailings (June 2013)

№ свердловини	Горизонт	pH	Eh, мВ	Концентрація елементів, мг/л			
				NH_4^+	Fe _{загальн.}	Fe(3+)	HCO_3^-
1-зп (фонова)	Алюв.	7,2	70	1	8	8	855,4
2-зп (хвостосх.)	Техн.	8,2	-33	25	22,5	10	
09-06 (під хвостосх.)	Алюв.	6,9	-67	8	20	10	1051
3-зп (15 м від хвост.)	"	7,2	130	Не визн.	<0,25	Не визн.	Не визн
106 (500 м від хвост.)	"	6,9	242	<0,2	12,5–16	5,5	1002
101 (900 м від хвост.)	"	6,9	14	Не визн.	3,3	3,3	843



а



б

Рис. 3. Форми існування забруднювачів у підземних водах у зоні впливу хвостосховища «Західне» в спостережних свердловинах уздовж потоку підземних вод за даними геохімічного моделювання за програмою PHREEQC: а – уран-234/238, б – марганець. В якості вхідних даних використані дані моніторингових спостережень за хімічним складом підземних вод у 2013 р.

Fig. 3. Speciation of contaminants in groundwater in the observation wells along the groundwater flow path in the zone of influence of the «Zahidne» tailings based on modeling using PHREEQC: а – Uranium-234/238, б – Manganese. The monitoring data on chemical composition of groundwater in 2013 were used as input for modeling.

Таблиця 3. Розрахунок in situ сорбційних коефіцієнтів розподілення (Kd) радіонуклідів ряду урану-238 для матеріалу хвостосховища «Західне»

Table 3. Calculation of in situ distribution coefficients (Kd) of uranium-238 series radionuclides for the waste material of «Zahidne» tailings

Радіонуклід	U-238	Ra-226	Pb-210
Вміст радіонуклідів у хвостах (середн.), Бк/кг	1700	5900	5800
Вміст радіонуклідів у підземних водах, Бк/л:			
— середній	326	7,3	3,2
— мінімальний	135	0,78	0,28
— максимальний	670	29	12
Kd для хвостового матеріалу, л/кг:			
— середній	5,2	805	1838
— мінімальний	2,5	206	504
— максимальний	12,6	7564	21091

значень Kd за сорбційними БД (ІАЕА, 2010). Така висока мобільність урану в техногенному горизонті, вірогідно, зумовлена лужним середовищем та утворенням нейтральних і негативно заряджених карбонатних комплексів уранілу (див. розділ «Аналіз геохімічних умов міграції забруднювачів у підземних водах»). Варто зазначити, що одержані значення Kd урану **in situ** є помітно нижчими, ніж визначені в лабораторних дослідках Kd урану в діапазоні 18–32 л/кг за даними (Процак та ін., 2013). Це може бути пов'язано із відмінностями у співвідношенні «тверда: рідка фаза» і у гідрохімічному складі розчинів у лабораторних і натурних умовах.

Можна очікувати зростання Kd урану нижче за потоком у водоносному горизонті в алювіальних відкладах порівняно з техногенним горизонтом унаслідок зниження рН до нейтральних значень, що згідно з літературними даними призводить до збільшення утримання урану матрицею ґрунтів (Процак та ін., 2013; ІАЕА, 2010; Kumar et al., 2013).

Одержані високі значення Kd радію-226 і свинцю-210 (див. табл. 3) узгоджуються з літературними даними про низьку рухливість цих радіонуклідів у ґрунтах і підземних водах (ІАЕА, 2010).

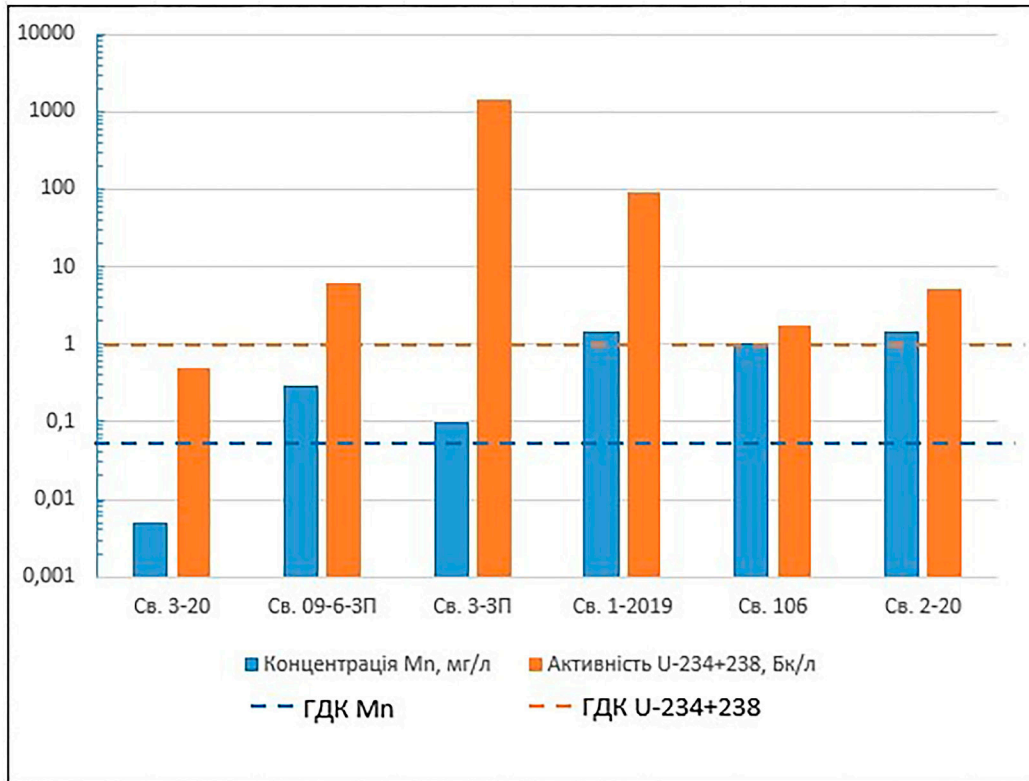
Аналіз моніторингових даних

Інформація про розподіл урану-234/238 і марганцю вздовж стрічки току підземних вод від хвостосховища «Західне» до р. Коноплянка станом

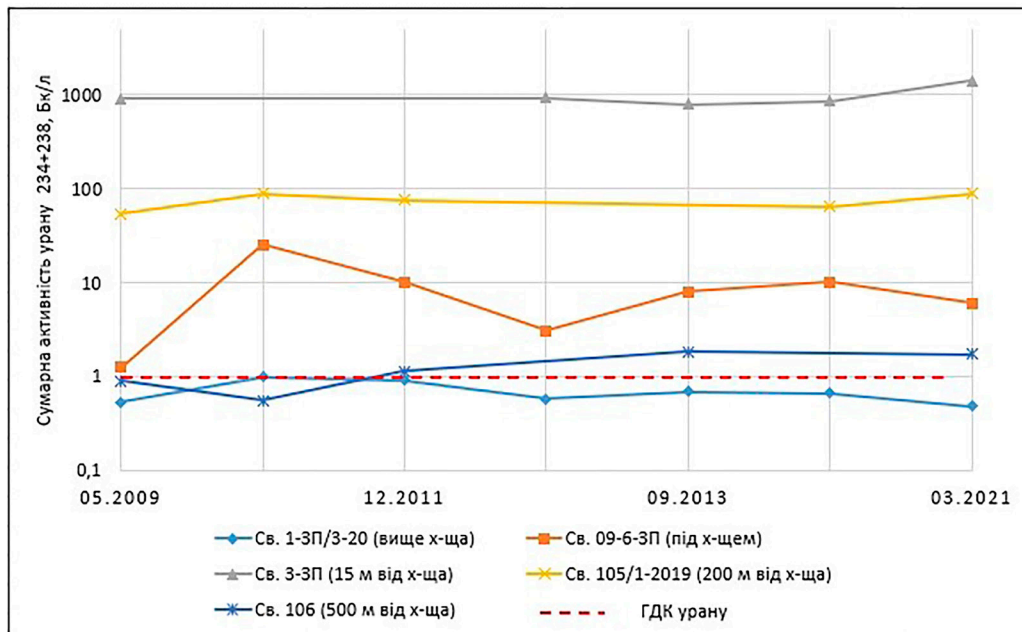
на 2021 р. наведена на рис. 4, а. Дані режимних спостережень за вмістом урану по відповідних свердловинах подані на рис. 4, б.

Границя ореолу забруднення підземних вод ураном спостерігається в св. 1–2019 на відстані близько 200 м від хвостосховища (див. рис. 4, а). При цьому в останнє десятиліття рівні вмісту урану в спостережних свердловинах уздовж стрічки току є відносно стабільними, без суттєвого подальшого розвитку (просування) ореолу забруднення урану (див. рис. 4, б). Стабілізація ореолу забруднення підземних вод ураном, вірогідно, зумовлена гідрогеологічними (зменшення інфільтрації техногенних вод зі хвостосховища) і геохімічними чинниками (зміна рН, мінералізації, наявний геохімічний бар'єр уздовж стрічки току підземних вод), що обговорювалося вище в розділах «Оцінки інфільтраційних витоків із хвостосховища» та «Аналіз геохімічних умов міграції забруднювачів у підземних водах».

Для марганцю спостерігається забруднення з перевищенням ГДК всієї стрічки току від хвостосховища до р. Коноплянка (див. рис. 4, а). Забруднення підземних вод марганцем відносно великими концентраціями в свердловинах у межах I тераси на великій відстані від хвостосховища, що характеризується малою глибиною до РГВ, наводить на думку, що присутність марганцю в підземних водах може бути зумовлена не тільки латеральним перенесенням від хвостосховища, а також і міграцією марганцю із забрудненої



а



б

Рис. 4. Дані гідрогеологічного моніторингу вмісту урану-234/238 і марганцю в підземних водах у водоносному горизонті в алювіальних відкладах у зоні впливу хвостосховища «Західне» за даними (Заключний..., 2014; Ткаченко та ін., 2020; Бугай та ін., 2021; Лаврова, 2021): а – розподіл забруднювачів уздовж стрічки току підземних вод (2021 р.); б – режимні спостереження вмісту урану 234/238 в підземних водах

Fig. 4. Monitoring data on uranium-234/238 and manganese concentrations in groundwater in the alluvial aquifer in the zone of influence of the “Zahidne” tailings (based on data of (Заключний..., 2014; Tkachenko et al., 2020; Bugay et al., 2021; Lavrova, 2021)): а – distribution of contaminants along the groundwater flow pth (2021); б – time series of uranium 234/238 concentrations groundwater.

поверхні ґрунтів, де відбувається накопичення цього забруднювача внаслідок регіональних атмосферних викидів металургійної та енергетичної промисловості (Цветкова, Дубина, 2008). Відповідні джерела марганцю мають бути враховані в гідрогеологічних прогнозах забруднення підземних вод для промислового майданчика ПХЗ.

ВИСНОВКИ

Виконані водно-балансні оцінки показують, що забруднення водоносного горизонту в алювіальних відкладах, вірогідно, сформувалося в основному в експлуатаційний період хвостосховища, а в останні роки інфільтрація з тіла хвостосховища суттєво зменшилася за рахунок облаштування захисного покриття і гравітаційного зневоднення хвостового матеріалу. За даними геохімічного моделювання міграція забруднювачів із хвостосховища відбувається переважно в окислювальних умовах, причому уран мігрує у валентній формі $6+$ в карбонатних комплексах, а марганець — у формі катіону $2+$. На основі визначень *in situ* уточнено K_d хвостового матеріалу для радіо-

нуклідів (U-238 — 2,5–12 л/кг, Ra-226 — 200–7500 л/кг), що є ключовим параметром для прогнозування геоміграційних процесів. На даний момент спостерігається стабілізація ореолу забруднення урану у підземних водах, що може бути зумовлено зменшенням витоків порових розчинів із хвостосховища і наявним геохімічним бар'єром уздовж стрічки току підземних вод. Побудована концептуальна модель геоміграційних процесів із хвостосховища та оцінені параметри будуть використані на наступному етапі досліджень для побудови на кількісних геоміграційних і дозових моделях, для оцінки впливу хвостосховища на людину і довкілля.

Подяки

Представлені дослідження виконано в рамках бюджетної теми Інституту геологічних наук НАН України III-11–20 «Моніторинг, прогнозування і оцінка ризиків небезпечних гідрогеологічних процесів у складних природно-техногенних й інженерних умовах».

REFERENCES

Bugai, D. O., Zanoz, B. Yu., Lavrova, T. V., Korychensky, K. O., Kubko, Yu. I., Avila R., Rets, Yu. M. (2021). Development of the groundwater monitoring system in the zone of influence of uranium production legacy facilities of the Prydniprovsky Chemical Plant. *Geologičnij žurnal*, 4 (377) (In Ukrainian). <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2021.4.240111>

Zanoz B. Y., Bugai D. O., 2020. Experience in applying QGIS — Midvatten for the creation of GIS hydrogeological information of the former Pridneprovskiy Chemical Plant (Kamyanske). *Modern information technologies for environmental safety management, nature management, emergency measures: materials of the 19th scientific-practical conference* (Kyiv, October 6–7, 2020). Kyiv: Institute of Telecommunications and Global Information Space of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2020, Pp. 92–94. (In Ukrainian).

Final report for the project “ENSURE-II (Academic Project)” according to contract between Swedish Radiation Safety Authority (SSM) and Ukrainian Ministry of Energy and Coal Industry: Geochemical characterization, modeling and risk assessment of groundwater and surface water contamination problems by radionuclide and toxic substances at the Pridneprovsky Chemical Plant Site. (Skalskyi O. S.— task leader, Tkachenko E. Y.— principal investigator). Kyiv: Institute of Geological Science of NAS of Ukraine, 2014. 143 p. (In Ukrainian).

Kuzovov Y. I., 1997. Pridneprovsky Chemical Plant (historical sketch). Dnipropetrovsk: Poligraphist, 160 p. (In Russian).

Lavrova T. V., 2021. Methodical principles of environmental monitoring at uranium production legacy sites. The dissertation on competition of a scientific degree of the candidate of

Бугай Д. О., Заноз Б. Ю., Лаврова Т. В., Кориченський К. О., Кубко Ю. І., Авіла Р., Рець Ю. М. Розвиток системи моніторингу підземних вод у зоні впливу об'єктів спадщини уранового виробництва Придніпровського хімічного заводу. *Геологічний журнал*. 2021. № 4 (377). <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2021.4.240111>.

Заноз Б. Ю., Бугай Д. О. Досвід застосування QGIS — Midvatten до створення ГІС гідрогеологічної інформації колишнього Придніпровського хімічного заводу (м. Кам'янське). *Сучасні інформаційні технології управління екологічною безпекою, природокористуванням, заходами в надзвичайних ситуаціях: матеріали 19 наук.-практ. Конф.* (м. Київ, 6–7 жовтня 2020 р.). Київ: Інститут телекомунікацій і глобального інформаційного простору НАН України, 2020. С. 92–94.

Заключний звіт за проектом «Еншуре — Академічний» згідно з контрактом між Інститутом геологічних наук та Шведською агенцією радіаційної безпеки: Геохімічна характеристика, моделювання та оцінка ризиків щодо забруднення ґрунтових та поверхневих вод радіонуклідами та токсичними речовинами на проммайданчику Придніпровського хімічного заводу. (Скальський О. С.— наук. кер., Ткаченко К. Ю.— відп. вик.). Київ: Інститут геологічних наук НАН України, 2014. 143 с.

Кузовов Ю. И. Приднепровский химический завод (исторический очерк). Днепропетровск: Полиграфист, 1997. 160 с.

Лаврова Т. В. Методичні засади моніторингу природного середовища на об'єктах спадщини уранового виробництва. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата

geographical sciences. Kyiv: Ukrainian Hydrometeorological Institute 204 p. (In Ukrainian).

Protsak V. P., Kashparov V. O., Kirichenko V. K., Kalyabina I. L., Marinich O. V., Maloshtan I. M., Levchuk S. E., Prokopchuk N. M., 2013. Evaluation of the parameters of migration of the uranium series radionuclides in the tailings of the Pridneprovskiy Chemical Plant. *Ядерна фізика та атомна енергетика*. Vol. 14 (1), Pp. 55–63. (In Ukrainian).

Tkachenko E. Yu., Skalskyi O. S., Bugai D. O., Lavrova T. V., Protsak V. P., Kubko Y. I., Avila R., Zanoz B. Y., 2020. Monitoring of technogenic contamination of groundwater and surface water in the zone of influence of uranium tailings of the Pridneprovskiy Chemical Plant (Kamyanske). *Geological Journal (Ukraine)*. Vol. 3 (372), Pp. 17–35. <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2020.3.206341> (In Ukrainian).

Cvetkova N. N., 2008. Dubina A. A. The level of manganese content in the soils of the urban systems of industrial cities of the steppe Dnieper region. *Bulletin of Dnepropetrovsk University. Biology. Ecology*. Vol. 16 (1). Pp. 204–209. (In Russian).

Bugai D. O., Laptev G. V., Skalskyi O. S., Lavrova T. V., Avila R., 2015. Analysis of spatial distribution and inventory of radioactivity within the uranium mill tailings impoundment. *Ядерна фізика та атомна енергетика*. Vol. 16 (3). Pp. 254–261. <https://doi.org/10.15407/jnpae2015.03.254> (In English).

Bouwer H., Rice R. C., 1976. A slug test method for determining hydraulic conductivity of unconfined aquifers with completely or partially penetrating wells. *Water Res. s Res*. Vol. 12 (3). Pp. 423–428 (In English).

IAEA. Handbook of Parameter Values for the Prediction of Radionuclide Transfer in Terrestrial and Freshwater, IAEA, 2010. Technical report series 472, Vienna: International Atomic Energy Agency (In English).

Kumar A., Rout S., Ghosh M., Singhal R. K., Ravi P. M., 2013. Thermodynamic parameters of U (VI) sorption onto soils in aquatic systems. *SpringerPlus*, Vol. 2, Pp. 530. <https://doi.org/10.1186/2193-1801-2-530> (In English).

Lavrova T., Voitsekhovych O., 2013. Radioecological assessment and remediation planning at the former uranium milling facilities at the Pridneprovskiy Chemical Plant in Ukraine. *J. Env. Radioactivity*. Vol. 115, Pp. 118–123. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2012.06.01> (In English).

Skalskji O., Bugai D., Voitsekhovych O., Ryazantsev V., Avila R., 2011. Groundwater monitoring data and screening radionuclide transport modeling analyses for the uranium mill tailings at the Pridneprovskiy Chemical Plant Site (Dneprodzerzhinsk, Ukraine). In: Merkel B., Schipek M. (Eds.), *The New Uranium Mining Boom. Challenge and lessons learned*, Verlag, Berlin, Heidelberg: Springer. Pp. 219–228. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-22122-4> (In English).

географічних наук. Київ: Український гідрометеорологічний інститут, 2021. 204 с.

Процак В. П., Кашпаров В. О., Кириченко В. К., Колябіна І. Л., Мариніч О. В., Малоштан І. М., Левчук С. Є., Прокопчук Н. М. Оцінка параметрів міграції радіонуклідів уранового ряду у хвостосховищах Придніпровського хімічного заводу. *Ядерна фізика та атомна енергетика*. 2013. Т. 14 (1). С. 55–63.

Ткаченко К. Ю., Скальський О. С., Бугай Д. О., Лаврова Т. В., Процак В. П., Кубко Ю. І., Авіла Р., Заноз Б. Ю. Моніторинг техногенного забруднення підземних і поверхневих вод у зоні впливу уранових хвостосховищ Придніпровського хімічного заводу (м. Кам'янське). *Геол. журн.* 2020. № 3 (372). С. 17–35. <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2020.3.206341>.

Цветкова Н. Н., Дубина А. А. Уровень содержания марганца в почвах урбосистем промышленных городов степного Приднепровья. *Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Біологія. Екологія*. 2008. Т. 16 (1). С. 204–209.

Bugai D. O., Laptev G. V., Skalskyi O. S., Lavrova T. V., Avila R. Analysis of spatial distribution and inventory of radioactivity within the uranium mill tailings impoundment. *Ядерна фізика та атомна енергетика*. 2015. Т. 16 (3). С. 254–261. <https://doi.org/10.15407/jnpae2015.03.254>.

Bouwer H., Rice R. C. A slug test method for determining hydraulic conductivity of unconfined aquifers with completely or partially penetrating wells, *Water Res. s Res*. 1976. Vol. 12(3). P. 423–428.

IAEA. Handbook of Parameter Values for the Prediction of Radionuclide Transfer in Terrestrial and Freshwater, IAEA Technical report series 472, Vienna: International Atomic Energy Agency, 2010.

Kumar A., Rout S., Ghosh M., Singhal R. K., Ravi P. M. Thermodynamic parameters of U (VI) sorption onto soils in aquatic systems. *SpringerPlus*. 2013. Vol. 2. P. 530. <https://doi.org/10.1186/2193-1801-2-530>.

Lavrova T., Voitsekhovych O.. Radioecological assessment and remediation planning at the former uranium milling facilities at the Pridneprovskiy Chemical Plant in Ukraine. *J. Env. Radioactivity*. 2013. Vol. 115, P. 118–123. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2012.06.01>.

Skalskji O., Bugai D., Voitsekhovych O., Ryazantsev V., Avila R. Groundwater monitoring data and screening radionuclide transport modeling analyses for the uranium mill tailings at the Pridneprovskiy Chemical Plant Site (Dneprodzerzhinsk, Ukraine). In: Merkel B., Schipek M. (Eds.), *The New Uranium Mining Boom. Challenge and lessons learned*, Verlag, Berlin, Heidelberg: Springer, 2011. P. 219–228. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-22122-4>.

Manuscript received November 1, 2021;
revision accepted December 15, 2021.

Інститут геологічних наук НАН України,
Київ, Україна

АНАЛИЗ ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИХ И ГЕОХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ МИГРАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ И ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ УРАНОВОГО ХВОСТОХРАНИЛИЩА В ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ

Б. Ю. Заноз, Е. Ю. Ткаченко, Д. А. Бугай

Исследованы гидрогеологические и геохимические механизмы и факторы, определяющие поведение урана-238/234 и токсичного металла — марганца в подземных водах в зоне воздействия уранового хвостохранилища «Западное», расположенного на территории бывшего ПО «Приднепровский химический завод» (г. Каменское). На основе опытно-фильтрационных работ и балансовых методов оценено, что поток воды, направлявшийся в хвостохранилище в период эксплуатации в 1947–1954 гг. (2100–3400 мм/год), значительно превышал величину утечек из хвостохранилища в послеексплуатационный период в 2000–2021 гг. (20–60 мм/год). По данным геохимического моделирования, миграция загрязнителей из хвостохранилища происходит преимущественно в окислительных условиях, причем уран мигрирует в валентной форме 6+ в карбонатных комплексах, а марганец — в форме катиона 2+. На основе определений *in situ* рассчитан Kd хвостового материала для радионуклидов (U-238 — 2,5–12 л/кг, Ra-226 — 200–7500 л/кг). На данный момент наблюдается стабилизация ореола загрязнения урана в подземных водах, что может быть обусловлено уменьшением утечек загрязненных поровых растворов из хвостохранилища и геохимическим барьером вдоль ленты тока подземных вод (в результате изменения редокс-условий, pH и снижения минерализации растворов в водоносном горизонте).

Ключевые слова: Приднепровский химический завод, гидрогеологический мониторинг, радиоактивное загрязнение, уран, марганец, геохимическое моделирование.