

<https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2020.3.206341>  
УДК 556.3.04+556.314

К.Ю. ТКАЧЕНКО<sup>1</sup>, О.С. СКАЛЬСЬКИЙ<sup>1</sup>, Д.О. БУГАЙ<sup>1</sup>,  
Т.В. ЛАВРОВА<sup>2</sup>, В.П. ПРОЦАК<sup>2</sup>, Ю.І. КУБКО<sup>1</sup>, Р. АВИЛА<sup>3</sup>, Б.Ю. ЗАНОЗ<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Інститут геологічних наук НАН України, Київ, Україна,  
E-mail: ktkachenko@igs-nas.org.ua, E-mail: askals@online.ua,  
E-mail: dmitri.bugay@gmail.com, E-mail: yury.kubko@gmail.com,  
E-mail: bzanoz@gmail.com

<sup>2</sup> Український гідрометеорологічний інститут ДСНС України та НАН України, Київ, Україна,  
E-mail: lavrova@uhmi.org.ua, E-mail: protsak2013@gmail.com

<sup>3</sup> AFRY, Stockholm, Sweden,  
E-mail: rodolfo.avila@afry.com

## МОНІТОРИНГ ТЕХНОГЕННОГО ЗАБРУДНЕННЯ ПІДЗЕМНИХ І ПОВЕРХНЕВИХ ВОД У ЗОНІ ВПЛИВУ УРАНОВИХ ХВОСТОСХОВИЩ ПРИДНІПРОВСЬКОГО ХІМІЧНОГО ЗАВОДУ (м. КАМ'ЯНСЬКЕ)

За даними комплексних моніторингових досліджень, виконаних у 2012—2013 рр. у рамках шведсько-українського проекту технічної допомоги «ЕНШУРЕ – Академічний», досліджено вплив уранових хвостосховищ колишнього виробничого об'єднання «Придніпровський хімічний завод» (ПХЗ) (м. Кам'янське) на радіоактивне і хімічне забруднення підземних та поверхневих вод. Встановлено, що внаслідок міграції забруднювачів із хвостосховищ «Дніпровське», «Західне» та «Центральний Яр» підземні води першого від поверхні водоносного горизонту в алювіальних піщаних четвертинних відкладах у зоні їх впливу містять ізотопи урану (238, 234), макроіони (сульфат, кальцій, магній та ін.), а також токсичні метали (зокрема, марганець, свинець, нікель) у концентраціях, що суттєво перевищують ГДК для питної води. Розвантаження забруднених підземних вод у р. Коноплянка, що є притокою Дніпра, спричиняє збільшення загальної мінералізації річкової води (зокрема, за рахунок сульфатіону), а також зростання вмісту ізотопів урану (234, 238). Згідно з даними геохімічного моделювання ізотопи урану (234, 238) мігрують із хвостосховищ у формі мобільних карбонатних і сульфатних комплексів, чому сприяють переважно окисні гідрохімічні умови у водоносному горизонті. Надходження в поверхневі води марганцю і свинцю, вірогідно, обмежується редокс-бар'єром у системі «підземні — поверхневі води». Встановлено, що підтоплені колектори зливової каналізації на території проммайданчика ПХЗ на момент досліджень виступали у ролі дренажів і сприяли пришвидшеному транзиту забруднень від джерел на проммайданчику (зокрема, від хвостосховища «Західне») в р. Коноплянка. Виконані дослідження показують, що, крім радіоактивного забруднення, хімічне забруднення гідросфери в зоні впливу об'єктів ПХЗ токсичними металами та основними іонами також є серйозною проблемою. Продовження гідрогеологічного моніторингу об'єктів ПХЗ, розвиток мережі спостережних свердловин і розширення переліку досліджуваних хімічних токсикантів є актуальним питанням.

**Ключові слова:** Придніпровський хімічний завод; хвостосховища переробки уранових руд; гідрогеологічний моніторинг; техногенне забруднення підземних вод.

Цитування: 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). *Геологічний журнал*. 2020. № 3 (372). С. 17—35. <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2020.3.206341>

Citation: Tkachenko E., Skalskyu A., Bugai D., Lavrova T., Protsak V., Kubko Yu., Avila R., Zanoz B.Yu. Monitoring of technogenic contamination of groundwater and surface water in the zone of influence of uranium tailings of the Pridneprovsky Chemical Plant (Kamyanske). *Geological Journal (Ukraine)*, No. 3 (372), pp. 17–35. <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2020.3.206341>

## Вступ

Колишнє виробниче об'єднання «Придніпровський хімічний завод» (ПХЗ) було одним з перших найбільших підприємств колишнього СРСР з переробки уранової руди. Завод було побудовано в 1947 р. у промисловій частині м. Дніпродзержинськ (нині м. Кам'янське) Дніпропетровської області, в безпосередній близькості від житлових кварталів (1—2 км). Основна діяльність ПХЗ була пов'язана з переробкою уранових руд з метою видобування закису–окису урану для радянської атомної програми. Також тут був розташований комплекс супутніх хімічних підприємств, що виробляли рідкісноземельні елементи, цирконій і гафній, йонообмінні смоли, а із технологічних розчинів — азот- і фосфорвмісні мінеральні добрива тощо (Кузовов, 1997). Відмітимо, що ПХЗ розташований на території із значним техногенним навантаженням: на півдні майданчик ПХЗ межує з підприємством «Дніпроазот», на півночі і заході — зі звалищами шлаків, золонакопичувачами і шламовідстійниками Дніпровського металургійного комбінату (ДМК), Дніпродзержинського коксохімічного заводу (ДКХЗ) та іншими промисловими об'єктами (рис. 1).

Видобування урану на ПХЗ припинилося в 1991 р. При цьому виробничі цехи і хвостосховища відходів переробки руди не були належним чином виведені із експлуатації і законсервовані. В 2001 р. рішенням уряду України було створено оператора спадкових уранових об'єктів ПХЗ — ДП «Бар'єр». У наступний період ДП «Бар'єр» виконувало моніторинг ПХЗ і управління роботами в рамках низки національних і міжнародних проектів з приведення об'єктів ПХЗ в екологічно-безпечний стан (Lavrova, Voitsekhovych, 2013; Facilia, 2015).

Процедури переробки уранових руд на ПХЗ були типові для технологій, що застосовувалися в СРСР. Для вилуговування подрібнених продуктів гідрометалургійної переробки уранової сировини використовувалися сірчана та азотна кислоти. Осадження та вилуговування проводили в будівлях ПХЗ № 6 та 2-Б. Комплексні радіохімічні розчини, що містили концентрат вилученого із рудного матеріалу урану і супутніх елементів, надходили у будівлі № 103 і 104. Тут здійснювалися процедури очищення

розчинів від радію і торію, рідкісноземельних елементів, а також сорбція урану та його десорбція до відповідного уранового концентрату (спочатку до стадії так званого «жовтого кеку» із амонійною формою  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$  або інших нітрат-уранових хімічних форм). На заключному етапі переробки в будівлі № 103 проводилося екстракційне очищення «жовтого кеку» до форми закису–окису урану ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ), а також  $\text{UO}_2$ . Тверді залишки багатоступеневого очищення комплексних радіохімічних розчинів із високим вмістом радію, торію, а також їх дочірніх радіонуклідів, токсичних металів і реагентів спрямовувалися у хвостосховища (Facilia, 2015).

На ранніх етапах функціонування ПХЗ в якості уранової сировини використовувалися збагачені ураном шлаки ДМК (доменна піч № 6), що утворювалися від плавки уранвмісної залізної руди Першотравневого і Жовторіченського родовищ. Крім урановмісних шлаків ДМК, на ПХЗ пізніше перероблялися уранові руди і концентрати, що надходили з радянських республік Середньої Азії, Східної Європи (НДР, Чехословаччини, Румунії) та ін. (Кузовов, 1997). Зокрема, за окремою технологічною схемою перероблялися уран-фосфатні руди з Казахстану (в спеціально утвореному цеху № 22). Різноманітність мінерального складу руд, що перероблялися, і застосовуваних технологічних процесів виділення урану призвело до дуже хімічно строкатого і гетерогенного складу хвостового матеріалу.

Хвостосховища відходів переробки уранових руд, розташовані в межах промайданчика ПХЗ, споруджувалися в місцевих ярах (або кар'єрах) тераси р. Дніпро (хвостосховища «Центральний Яр», «Західне», «Південно-Східне») або на заплаві р. Дніпро шляхом обвалування ділянки місцевості («Дніпровське») (див. рис. 1) без облаштування спеціальних захисних інженерних протифільтраційних екранів. Внаслідок скидів пульпи із залишками переробки уранової руди і хімічними реагентами, що використовувалися в технологічному процесі, уранові хвостосховища перетворилися в джерела техногенного забруднення оточуючої гідросфери. Ґрунтові води, які зазнали впливу хвостосховищ, розвантажуються у р. Коноплянка, а згодом і у Дніпро, складаючи потенційну загрозу для навколишнього середовища

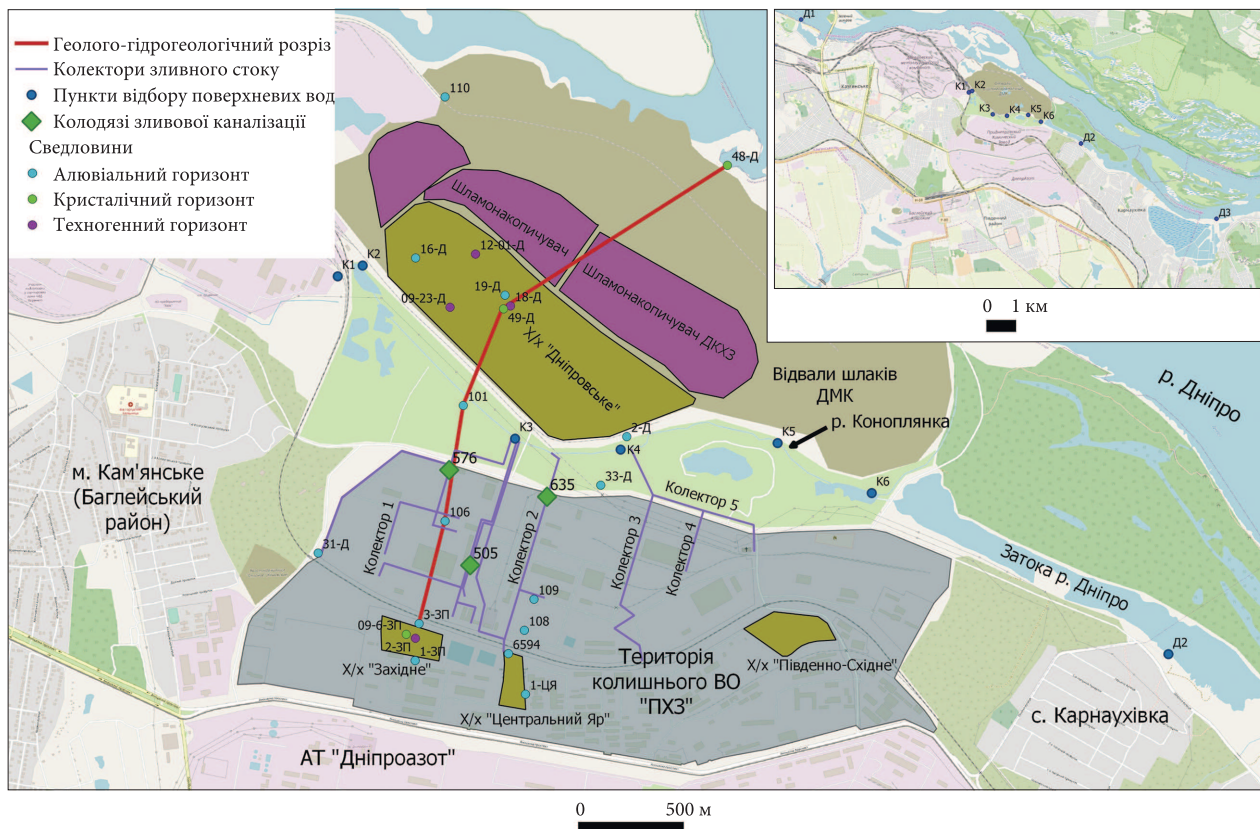


Рис. 1. Карта-схема промайданчика ПХЗ, м. Кам'янське

Fig. 1. Schematic layout map of the Pridneprovsky Chemical Plant industrial site (Kamyanske)

і населення (Бугай та ін., 2008; Lavrova, Voitsekhovych, 2013; Skalskiy et al., 2011; Korychenskiy et al., 2018). Гідрогеологічний моніторинг на промайданчику ПХЗ протягом 2000—2004 рр. проводився Українським науково-дослідним та проектним інститутом промислових технологій (УкрНДППТ, Жовті Води). Починаючи з 2005 року радіаційний моніторинг ПХЗ на замовлення ДП «Бар'єр» виконувало ТОВ «Екомонітор» (науковий керівник робіт О.В. Войцехович). Зазначені моніторингові роботи були сфокусовані насамперед на дослідженні забруднення гідросфери радіонуклідами ряду урану-238 (уран-234, радій-226, полоній-210, свинець-210). Також вимірювалися рівні підземних вод у спостережних свердловинах і вивчався макроіонний склад зразків води (описані спостереження проводилися, як правило, з частотою один раз на рік).

Нижче в статті викладені результати досліджень з гідрогеологічного моніторингу уранових хвостосховищ ПХЗ, що були одержані в 2012–2013 рр. у шведсько-українському проєкті технічної допомоги «Геохімічна характерис-

тика, моделювання та оцінка ризиків щодо забруднення ґрунтових та поверхневих вод радіонуклідами та токсичними речовинами на промайданчику Придніпровського хімічного заводу» (коротка назва — «ЕНШУРЕ — Академічний»). Проєкт фінансувався Шведським агентством міжнародного розвитку (SIDA) в рамках підтримки заходів щодо моніторингу і ремедіації території ПХЗ (Заклучний..., 2014а, б).

На відміну від попередніх робіт, одночасно з дослідженням радіоактивного забруднення і макроіонного складу, значну увагу в рамках проєкту «ЕНШУРЕ — Академічний» було приділено вивченню забруднення підземних і поверхневих вод токсичними металами, що були супутніми елементами в рудах або використовувалися в технологічних процесах на ПХЗ. На підставі даних попередніх поодиноких визначень УкрНДППТ і ТОВ «Екомонітор» та літературних джерел щодо «типових» супутніх елементів-забруднювачів у складі уранових руд (International..., 1992) систематичні визначення (підземні, поверхневі води) в рамках

проекту «ЕНШУРЕ — Академічний» включали такий перелік потенційно небезпечних токсичних елементів: марганець (Mn), свинець (Pb), кобальт (Co), нікель (Ni), кадмій (Cd). В 2012 р. у деяких спостережних свердловинах було проведено також разове (скринінгове) визначення вмісту хрому (Cr), міді (Cu), цинку (Zn), арсену (As) і заліза (Fe). Основними об'єктами досліджень були вибрані хвостосховища «Західне», «Центральний Яр» та «Дніпровське» як найбільш потенційно небезпечні джерела забруднення підземних вод техногенними елементами (Бугай та ін., 2008; Skalski et al., 2011). В рамках проекту вперше було досліджено радіаційний і хімічний склад води з колекторів зливостоків з території промайданчика ПХЗ з метою оцінити їх можливу роль в забрудненні р. Коноплянка. Також були відібрані зразки з річок Коноплянка і Дніпро з метою визначення впливу підземних вод з промайданчика ПХЗ на забруднення поверхневих вод.

Стаття має на меті охарактеризувати на основі описаних вище даних вплив уранових хвостосховищ ПХЗ на радіоактивне і хімічне (основні іони, токсичні метали) забруднення підземних і поверхневих вод (річки Коноплянка, Дніпро). Спеціальну увагу приділено аналізу впливу на забруднення р. Коноплянка скидів води із колекторів зливостоків. Гідродинамічні умови досліджуваної території проаналізовано із застосуванням математичного моделювання (із використанням програми Visual Modflow). Для інтерпретації даних гідрохімічного моніторингу використано геохімічне моделювання (із застосуванням програми PHREEQC). Обговорюються питання вдосконалення і подальшого розвитку системи моніторингу підземних вод ПХЗ.

Зазначимо, що у зв'язку із організаційними складнощами і недостатнім фінансуванням ДП «Бар'єр» протягом останніх п'яти років гідрогеологічний моніторинг ПХЗ проводився вибірково (в окремі роки) та обмежено (по невеликій кількості свердловин), а також не включав аналітичні визначення токсичних металів. Тому представлені нижче дані 2012—2013 рр. комплексних досліджень гідросфери в зоні впливу хвостосховищ ПХЗ радіонуклідами і хімічними токсикантами зберігають актуальність.

## Характеристика об'єктів досліджень

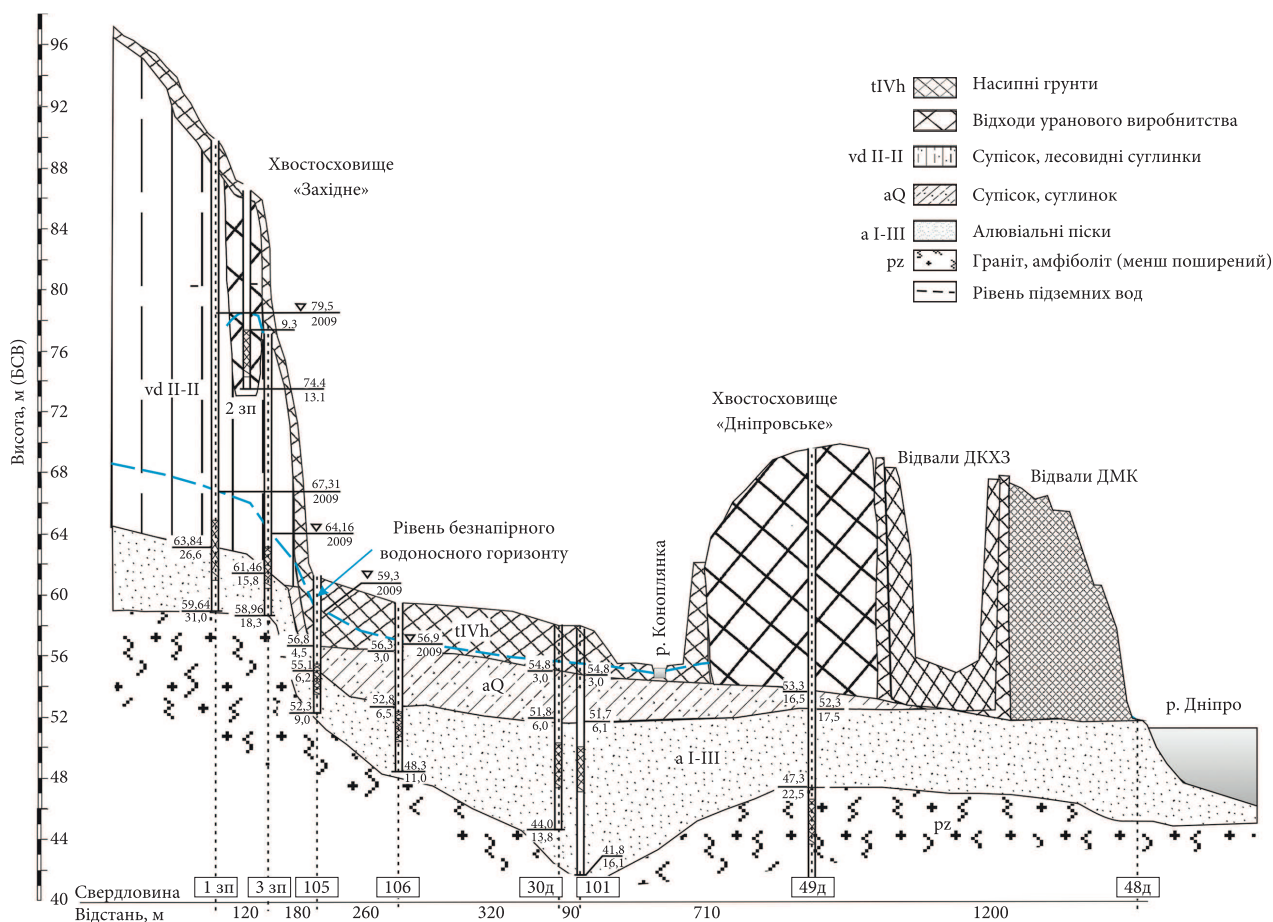
### Геологічна будова і гідрогеологічні умови ділянки ПХЗ

Промайданчик ПХЗ, де знаходяться хвостосховища «Західне» та «Центральний Яр», займає ділянку в межах правобережного плато, схилу, II тераси (південна частина майданчика) і I тераси (північна частина майданчика) р. Дніпро. Хвостосховище «Дніпровське» розташовано в заплаві р. Дніпро (див. рис. 1). В геологічній будові району розміщення ПХЗ задіяні кристалічні породи докембрію, які перекриті відкладами палеогену, неогену і четвертинної системи. На терасах біля Дніпра палеогенові та неогенові відклади є розмитими.

Гідрогеологічні умови регіону досліджень характеризуються комплексом взаємопов'язаних водоносних горизонтів у «техногенних відкладах» (відходи уранових руд, переміщені насипні ґрунти), четвертинних відкладах (піски, супіски), неогенових відкладах (піски, супіски), палеогенових відкладах (піски, глини) і тріщинуватих докембрійських кристалічних породах з корою вивітрювання. Схематичний геологічно-гідрогеологічний розріз через хвостосховище «Західне», «Дніпровське» і до р. Дніпро наведено на рис. 2.

Найбільшу роль у латеральній міграції радіоактивних і хімічних забруднювачів від хвостосховищ у напрямку річок Коноплянка і Дніпро відіграє безнапірний водоносний горизонт у четвертинних алювіальних піщаних відкладах і верхній частині підстилаючих їх кристалічних порід (за даними експрес-наливів його коефіцієнт фільтрації було оцінено як  $K_f = 0,1—1$  м/добу) (Заключний..., 2014а,б).

У хвостосховищі «Західне» відходи переробки уранових руд знаходяться у частково водонасиченому стані. Тут у хвостосховищі сформувався «техногенний» водоносний горизонт типу «верховодка». Відходи хвостосховища «Центральний Яр» знаходяться в ненасичених умовах. «Техногенний» горизонт у водонасиченому хвостовому матеріалі також розвинений на ділянці хвостосховища «Дніпровське», де похований хвостовий матеріал безпосередньо підстилається водонасиченими четвертинними алювіальними відкладами заплави р. Дніпро (див. рис. 2). Техногенні горизонти в хвостовому матеріалі



**Рис. 2.** Геологічний розріз території ПХЗ по лінії «Хвостосховище «Західне» — р. Коноплянка — хвостосховище «Дніпровське» — р. Дніпро» (лінія розрізу показана на рис. 1) (Заключний..., 2014а)

**Fig. 2.** A geologic cross-section of the PCHP site along the line “Zapadnoye” tailing — Konoplyanka River — “Dneprovskoye” tailing — Dniepr River (cross-section line is shown in Fig. 1) (Final..., 2014a)

мають відносно низькі фільтраційні властивості ( $K_f \approx 0,03$  м/добу) (Процак та ін., 2013).

### Гідрологічні умови

Підземні води з території ПХЗ розвантажуються в р. Коноплянка, що тече на відстані 0,6—1,0 км на північ від проммайdanчика, відділяючи його від хвостосховища «Дніпровське», і згодом впадає в р. Дніпро (див. рис. 1). Басейн річки розташований в межах промислової і житлової забудови м. Кам'янське, її довжина становить 13,6 км. Русло річки на значному протязі проходить уздовж хвостосховища «Дніпровське» в штучному каналі шириною в середньому 8—10 м, глибиною 0,2—0,8 м, із швидкістю течії 0,1—0,2 м/с і середньою витратою 0,5—1,0 м<sup>3</sup>/с (до 3,5 м<sup>3</sup>/с у багатоводні роки). Річка відділена від р. Дніпро ставком-відстійником з дамбою, обладнаними водопропускними трубами.

### Уранові хвостосховища ПХЗ

**Хвостосховище «Західне»** експлуатувалося в початковий період функціонування ПХЗ з 1949 по 1954 р. Хвостосховище розташовано в межах II надзаплавної тераси р. Дніпро в відпрацьованому глиняному кар'єрі, відокремленому насипними ґрунтовими дамбами. Площа хвостосховища становить 40 тис. м<sup>2</sup>. Протягом перших років експлуатації зневоднені відходи спрямовувались на хвостосховище конвеєрами з будівлі № 6. Починаючи з 1951 р. відходи направлялись на хвостосховище у вигляді пульпи трубопроводами (аналогічна технологія використовувалася і на інших хвостосховищах ПХЗ). Потужність шару хвостів змінюється від 1 до 12,5 м; їх загальний об'єм сягає 0,25 млн м<sup>3</sup>. У ході рекультиваційних робіт відходи були перекриті в північній частині шаром суглинистих ґрунтів, а в південно-східній —

асфальтним покриттям; потужність описаного покриття змінюється від 2,8 до 0,2 м. У початковий період хвостосховище приймало відходи від екстракції урану з доменних шлаків ДМК. У хімічному складі відходів присутні основні мінерали уранвмісної сировини (кварц, польовий шпат, гідроксиди і каолінит), а також хімічні реагенти, що використовувалися для екстракції. Велика кількість заліза в хвостах пов'язана з обробкою доменних шлаків залізної 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; Facilia, 2015).

**Хвостосховище «Центральний Яр»** експлуатувалося з 1950 по 1954 р. Воно розміщено у межах колишнього яру, що перерізав ІІ терасу і схил вододільного плато р. Дніпро, який було перегороджено дамбою. Хвостосховище займає площу 24 тис. м<sup>2</sup> і містить 130 тис. м<sup>3</sup> відходів. Потужність товщі хвостів змінюється від 1—2 до 17,4 м, в середньому 8,0 м. Поверхня відходів перекрита шаром насипних ґрунтів (суглинки, супіски) товщиною 0,5—3,5 м. У більш пізній період до хвостосховища поверх хвостів були досипані ґрунти, які було забруднено в результаті розливів технологічних розчинів під час аварій на пульпопроводах (які поєднували будівлі № 6 і 103). Середній вміст урану-238 в хвостах становить 2,8 кБк/кг, радію-226 — 60 кБк/кг. Особливістю хвостосховища є дуже кисла реакція похованого матеріалу (рН 2,5—4,0) у межах частини його тіла. Це може бути зумовлене тим, що хвости кислотної екстракції урану складувалися в хвостосховище без належної нейтралізації (Процак та ін., 2013; Facilia, 2015; Korychenskyi et al., 2018).

**Хвостосховище «Дніпровське»** експлуатувалося з 1953 по 1968 р. Воно розташовано на відстані 0,8—1,2 км на північ від території ПХЗ у заплавної ділянці між річками Коноплянка і Дніпро. Хвостосховище було побудовано шляхом спорудження замкненого контуру захисних дамб. Їх протяжність сягає близько 4 км, площа хвостосховища — 0,73 км<sup>2</sup>. В ньому поховано 5,8 млн м<sup>3</sup> відходів. Хвостосховище характеризується дуже строкатим складом хвос-

тового матеріалу, оскільки протягом тривалого періоду свого функціонування воно акумулювало різномірні залишки екстракції уранової сировини за різними технологічними схемами, зокрема так звані «гіпсові кеки» — гіпс, що утворився внаслідок переробки уран-фосфатної сировини з Казахстану (цех № 22). Хвостовий матеріал здебільшого характеризується лужними умовами (рН 6 — 7,8) (Процак та ін., 2013). Середній вміст урану-238 в хвостах становить 1,7 кБк/кг, радію-226 — 226—24,7 кБк/кг. Поверхня хвостосховища перекрита потужним шаром фосфогіпсу (від 0,5 до 13,5 м), який утворився в результаті складування відходів виробництва фосфорних добрив. У північно-західній частині на поверхні хвостосховища закладовані вуглисті шлаки ДКХЗ (Бугай та ін., 2008; Facilia, 2015).

Додаткові дані про фізико-хімічні властивості (щільність, пористість, дисперсний склад тощо) і радіаційні характеристики (в тому числі фізико-хімічні форми існування радіонуклідів) відходів у хвостосховищах ПХЗ наведені в (Процак та ін., 2013; Bugai et al., 2015; Facilia, 2015; Korychenskyi et al., 2018).

### **Система зливової каналізації проммайданчика ПХЗ**

В експлуатаційний період на території ПХЗ була створена система зливової каналізації, яка складається з дощоприймальних лотків, колодязів та заглиблених трубопроводів — колекторів. До неї також надходять водні скиди з деяких діючих підприємств. Всього налічується п'ять таких колекторів, стічні води з яких потрапляють в р. Коноплянка (див. рис. 1). Вони знаходяться на балансі ДП «Смоли». Основні колектори складені з бетонних труб діаметром 750—1200 мм, заглиблених на 1—5,5 м нижче поверхні землі. На момент досліджень колектори зливової каналізації в північній частині проммайданчика ПХЗ були підтоплені ґрунтовими водами. Підтоплення, ймовірно, стало наслідком збільшення рівнів підземних вод на території прилеглої міської агломерації (Багрій та ін., 2000), витрат води із комунікацій на території ПХЗ (внаслідок їх деградації), а також, можливо, результатом підйому рівня р. Коноплянка в зв'язку з регулюванням її стоку греблею. Загальна довжина підтоплених колекторів оцінювалась приблиз-

но в 4340 м (за даними ДП «Смоли»). Повністю підтопленими були колектори № 1, 3; на більшій частині — № 2, 4, 5. На підтоплених ділянках колекторів ґрунтові води просочувалися в них по стиках труб, по стінках та через дно колодязів тощо. Крім описаної системи зливної каналізації, територію промайданчика ПХЗ перетинають два каналізаційних колектори з території підприємства «Дніпроазот», яке розташовано на терасі вище ПХЗ. У рамках проекту «ЕНШУРЕ — Академічний» вперше виконано моніторингові роботи, спрямовані на вивчення ролі цих каналізаційних колекторів у техногенному забрудненні р. Коноплянка.

### Система гідрогеологічного моніторингу ПХЗ

Спостережні свердловини на території ПХЗ і хвостосховища «Дніпровське», які були використані при дослідженнях за проектом «ЕНШУРЕ — Академічний», показані на рис. 1. Мережа моніторингу ПХЗ створювалась кількома етапами з 2000 по 2012 р., але на момент досліджень значна частина свердловин вийшла з ладу (були пошкоджені, замулені). Зазначимо, що об'єктові моніторингові мережі свердловин для хвостосховищ «Західне» (профіль свердловин 1зп — 2зп — 09-06зп — 3зп — 106 — 101) та «Центральний Яр» (профіль свердловин 1ця — 6594 — 108 — 109 — 33д) дозволяють простежити ареали забруднення за рухом підземних вод у напрямку р. Коноплянка. Хвостосховище «Дніпровське» загалом недостатньо і нерівномірно забезпечене спостережними свердловинами і не має достатньої їх кількості за межами хвостосховища для моніторингу міграції забруднювачів у напрямку річок Коноплянка і Дніпро.

### Методи досліджень

#### Польові моніторингові роботи

За час виконання проекту в 2012—2013 рр. було проведено чотири польових виїзди на ПХЗ з відбиранням зразків ґрунтових вод. Пункти відбору зразків підземних, поверхневих і колекторних вод показані на рис. 1.

#### Вимірювання рівня води і відбір зразків підземної води із свердловин

Процедура відбору зразків підземної води та їх підготовки до наступних аналізів включала:

(1) вимірювання рівня підземних вод (електричним рівнеміром Solints); (2) відкачування трьох об'ємів води зі свердловини; якщо свердловина осушувалась, то її залишали поки вона заповниться водою, а потім відбирали зразок; (3) вимірювання рН, Eh, температури *in situ* портативним мультиметром WTW300i; (4) фільтрування відібраних зразків води у лабораторії ДП «Бар'єр» через фільтр 0,45 мкм; (5) підкислення (консервація) зразків для визначення вмісту радіонуклідів і токсичних металів азотною кислотою (до рН 2).

Відбір зразків поверхневих вод і стічних вод каналізаційних колекторів. Процедури фільтрації і консервації зразків поверхневих вод і стічних вод колекторів загалом були аналогічні відбору зразків підземних вод.

Зазначимо, що пункт відбору води у точці К1 на р. Коноплянка вище за течією від промайданчика ПХЗ та хвостосховища «Дніпровське» (див. рис. 1) дозволяє оцінити її фоновий стан. Після греблі седиментаційного відстійника (точка К5) основне русло р. Коноплянка йде вздовж відвалів шлаку ДМК та впадає у р. Дніпро. Пункт відбору Д1 на р. Дніпро (річковий порт м. Кам'янське) також дозволяє оцінити її фоновий стан до надходження забруднених вод з території колишнього ПХЗ. Пункти Д2 і Д3 знаходяться у відділеному греблею старику (затоці) р. Дніпро на старому руслі р. Коноплянка нижче за потоком від ПХЗ.

#### Аналітичні методи

Визначення вмісту ізотопів урану-238, урану-234, свинцю-210, полонію-210 проводилися методом альфа-спектрометрії із радіохімічною підготовкою зразків у лабораторії радіохімії і спектрометрії УкрГМІ із використанням альфа-спектрометричного комплексу «Прогрес-альфа» (виробництва НВП «Доза», Росія). Визначення вмісту радію-226 виконувалося методами рідинно-сцинтиляційної спектрометрії із застосуванням низькофонового рідинно-сцинтиляційного спектрометра Tri-Carb 2900RT фірми Canberra, рідинно-сцинтиляційного радіометра Triathler.

Концентрації основних іонів у зразках води вимірювалися в гідрохімічній лабораторії Інституту геологічних наук (ІГН) НАН України. Концентрацію  $\text{Cl}^-$  визначали титруванням  $\text{AgNO}_3$  (ДСТУ ISO 9297:2007), вміст  $\text{SO}_4^{2-}$  — ва-

говим методом осадження сульфату барію (ГОСТ 4389–72), вміст  $\text{NO}_3^-$  — калориметричним аналізом, використовуючи фенілдисульфоновий реагент (ГОСТ 18826–73). Вміст  $\text{K}^+$  і  $\text{Na}^+$  вимірювався методом полум'яної фотометрії (ГОСТ 23268.6–78). Для визначення концентрацій  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  була використана комплексометрія (ДСТУ ISO 6058:2003). Концентрація  $\text{HCO}_3^-$  визначалася титруванням соляною кислотою в присутності індикатора метилоранжу (ДСТУ ISO 9963–2:2007).

Концентрації токсичних металів були виміряні в лабораторії НДІ Сільськогосподарської радіології НУБІП за допомогою атомної абсорбційної спектрометрії на спектрометрі «Varian-2400» та методом атомно-емісійної спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою на спектрометрі «IRIS Intrepid XSP».

### Моделювання гідрогеологічних умов (Visual Modflow)

Для аналізу гідрогеологічних умов у зоні промайданчика ПХЗ і хвостосховища «Дніпровське» була використана розроблена в ІГН НАН України геофільтраційна модель ділянки ПХЗ на основі програми Visual Modflow 3.0 (<https://www.waterloohydrogeologic.com/visual-modflow-flex>). Опис фільтраційної моделі наведено в (Бугай та ін., 2008; Skalskij et al., 2011). При цьому в моделі були враховані нові дані про зливові каналізаційні колектори на території ПХЗ. Для схематизації і моделювання колекторів зливостоків було використано пакет «Дренаж» (Drain) програми Modflow (McDonald and Harbaugh, 1983).

### Моделювання геохімічних умов (PHREEQC)

Для інтерпретації даних гідрохімічного моніторингу використовувалося моделювання за допомогою програми PHREEQC, версія 3.0 (<https://www.usgs.gov/software/phreeqc-version-3>) з використанням банку даних wateq4f.dat ([https://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC\\_chemtherm/software.htm](https://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_chemtherm/software.htm)).

У процесі моделювання результати польових вимірювань рН та Eh, а також лабораторні дані про концентрації основних іонів та токсичних елементів у зразках води закладались до програми PHREEQC як вихідні, що дозволило прорахувати основні форми існування

(комплекси чи іонні асоціати) радіонуклідів і токсичних елементів у водних розчинах у відповідних редокс-умовах і індекси насичення основних породотвірних мінералів (тобто визначити, осадження яких мінералів є можливим). Для визначення редокс-умов у програмі використовувалися як виміряні у польових умовах значення, так і визначені автоматично за концентраціями компонентів будь-якої редокс-пари (наприклад, нітрату–амонію). На відміну від досліджень (Процак та ін., 2013; Korychenskiy et al., 2018), де виконувалося моделювання геохімічних умов у тілі хвостосховищ, у нашій роботі основна увага при моделюванні приділялась аналізу гідрохімічних умов у водоносному горизонті в алювіальних відкладах у зоні хвостосховищ і їх впливу на міграційну поведінку техногенних забруднювачів.

### Результати досліджень та їх обговорення

#### Моделювання фільтрації підземних вод на території ПХЗ і хвостосховища «Дніпровське»

Фільтраційна модель ПХЗ була відкалібрована згідно з даними про середні значення рівнів підземних вод у спостережних свердловинах станом на 2012–2013 рр. Результати моделювання геофільтраційних процесів представлені на рис. 3. (Відстань між стрілочками на стрічках току відповідає прогнозованому часу руху води 10 років). За результатами калібрування моделі середнє значення коефіцієнта фільтрації водоносного горизонту в алювіальних відкладах становить 4 м/добу, величина інфільтраційного живлення підземних вод у заплаві р. Дніпро — 100 мм/рік, у заплаві р. Коноплянка — 75 мм/рік, на терасах і схилі плато — 50 мм/рік. Середні значення дійсної швидкості фільтрації підземних вод у водоносному горизонті в алювіальних відкладах за даними моделювання оцінюються для ділянок I і II терас у 0,1–0,15 м/добу (Заклучний..., 2014б).

Згідно з моделюванням підземні води від хвостосховища «Західне» частково розвантажуються до зливого колектору № 1 і далі до р. Коноплянка. Час надходження води від хвостосховища до колектору таким шляхом оцінюється в 6–7 років. Для порівняння, прогнозний час фільтрації води від хвостосхови-





**Рис. 3.** Розподіл рівнів підземних вод у водоносному горизонті в алювіальних відкладах (сині лінії) і стрічки току (коричневі лінії) на ділянці ПХЗ і хвостосховища «Дніпровське» за результатами моделювання на геофільтраційній моделі (Заклучний..., 2014б)

**Fig. 3.** Groundwater levels distribution in the alluvial aquifer (blue lines) and groundwater flow path-lines (brown lines) at the PCNP industrial site and “Dneprovskoye” tailing according to the groundwater modeling results Final..., 2014b)

ща до р. Коноплянка у водоносному горизонті сягає близько 20 років.

Від хвостосховища «Центральний Яр» підземні води надходять в зливовий колектор № 3; при цьому прогнозний час надходження води в р. Коноплянка становить 12—20 років.

Підземні води від хвостосховища «Дніпровське» (південно-східна ділянка) частково розвантажуються в р. Коноплянка, їх прогноз-

ний час фільтрації сягає 4—6 років. З решти території хвостосховища (північна і західна частини) підземні води прямують до р. Дніпро. Прогнозний час фільтрації від меж хвостосховища до р. Дніпро становить для різних стрічок току 35—110 років.

Загальні витрати підземних вод у р. Коноплянка (без урахування стоку дренажних вод колекторів) на моделі оцінюються в 1470 м<sup>3</sup>/до-

бу (близько 90 % стоку надходить з боку пром-майданчика ПХЗ, близько 10 % — з боку хвостосховища «Дніпровське»). Витрати дренажних вод оцінюються в 450 м<sup>3</sup>/добу. Витрати підземних вод у р. Дніпро оцінюються в 1780 м<sup>3</sup>/добу (Заклучний..., 2014б).

### Техногенне забруднення підземних вод

Основні результати аналітичних досліджень зразків підземних вод подані в табл. 1, 2. Зважаючи на обмежений об'єм статті, наведені тільки моніторингові дані станом на останню дату опробування відповідних пунктів у рамках проекту «ЕНШУРЕ — Академічний» (в 2012—2013 рр.).

### Забруднення підземних вод основними іонами

Дані визначення макроіонного складу підземних вод представлені в табл. 1. Зокрема, дані моніторингу показують, що вся стрічка току від хвостосховища «Західне» до р. Коноплянка забруднена іонами сульфату (1700—2200 мг/л при ГДК 500 мг/л) та магнієм (200—480 мг/л при ГДК 80 мг/л). Концентрації іонів кальцію, натрію та нітратів різко спадають після св. Ззп (що знаходиться в зоні безпосереднього впливу хвостосховища), але залишаються високими (тобто перевищують значення ГДК для питної води) вздовж всієї стрічки току. В свердловинах, в яких редокс-умови є відновними

Таблиця 1. Концентрації основних іонів у зразках підземних вод у зоні впливу хвостосховищ ПХЗ  
Table 1. Major ions concentrations in groundwater samples in the zone of influence of PCNP tailings (2012-2013)

№ свердловини	Вод. горизонт	Дата	рН	Ен	Мінералізація, мг/л	Катіони, мг/л				
						Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
<i>Хвостосховище «Дніпровське»</i>										
31д	ал	09.2013	6,75		1899,3	190	50	155,3	133,7	1,6
110	ал	11.2012	7,1		2180	228	20	253	112	30
16д	т	09.2013	6,7	-10	3129,3	120	10	350,7	243,2	100
9-23д	т	09.2013	7,15	25	12692,6	953		350,7	1276,8	500
12-01д	т	09.2013	7,6	-55	8526,0	544,7		460,9	966,7	100
18д	т	09.2013	7,25	-168	11629,8	475	45	450,9	547,2	187,5
19д	ал	09.2013	6,8	90	14473,3	1828,5		470,9	915,0	750
48д	кр	11.2012	7,1		5420	350	10	810	205	80
49д	кр	11.2012	5,85	28	15943	2300,7		450,9	912	1000
2д	ал	09.2013	7,65	-195	5574	350	26	100,2	547,2	375
36д	ал	11.2012	7,0		2134	95	15	368	55,2	3
<i>Хвостосховище «Західне»</i>										
1зп	ал.	07.2013	7,1	70	1813,7	140	2	130,3	133,7	0,1
2зп	т	07.2013	8,5	-33	53476	20317,1		35,1	200,6	30
3зп	ал	07.2013	6,9	130	15332,6	3040,1		626,3	456,0	0,1
09-06зп	ал	07.2013	7,4	-67	4682	575		230,4	346,5	12
106	ал	07.2013	7,15	242	2845,7	355		210,4	152	0,1
101	ал.	07.2013	6,85	14	4998,7	525	10	501	285,8	0,1
<i>Хвостосховище «Центральний яр»</i>										
1ця	ал	11.2012	6,75		1586,4	120	10	150,3	48,6	150
6594	ал	11.2012	7,15		2871	190	10	60,1	359	60
108	ал	07.2013	7,2	-59	6952,4	120	12	681,4	529	250
109	ал	07.2013	7,35	-10	4863,5	140	6	601,2	425,6	3,5
33д	ал	07.2013	7,05	91	2480,5	110	55	260,5	176,3	15
ГДК**			6,5-8,5		1000	200	10	130	80	0,5

\* Водоносний горизонт: ал — алювіальні відклади; т — техногенні відклади; кр — кристалічний фундамент.

\*\* ДСанПин 224-171-10 (із змінами, внесеними згідно з Наказом Міністерства охорони здоров'я № 505 (z1043-11))

\* Aquifer: ал - alluvial deposits; т - technogenic deposits; кр - crystalline basement.

\*\* DSanPin 224-171-10 (with changes according to the Order № 505 (z1043-11) of the Ministry of Health of Ukraine)

(св. 09-бзп та 2зп), спостерігається значне перевищення ГДК для нітриту та амонію.

На ділянці хвостосховища «Центральний Яр» вздовж усієї стрічки току підземних вод у напрямку р. Коноплянка наявне сильне забруднення амонієм (15—250 мг/л при ГДК 0,5 мг/л) та нітратом (900—4250 при ГДК 50 мг/л), іонами кальцію, магнію. Забруднення сульфатами також відбувається, але різко спадає після св. 109.

Хвостосховище «Дніпровське» також забруднює ґрунтові води іонами натрію, кальцію, магнію та сульфатами, а в місцях, де редокс-умови є відновними, нітритами та амонієм, в деяких місцях хлорид-іоном. Вивчити мігра-

(на 2012—2013 рр.)

	Аніони, мг/л					
	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
	212,4	469,1		0,02	732,2	0
	128	855	4	0,1	549	0
	122,7	1560,4	21,5	15	585,8	0
	272,3	7042,4	1471,9	20	805,5	0
	34	5618,6	10,9	40	731,0	19,2
	34	5143	0,4	7,5	3051	0
	885	8400	453,5	13	756,6	0
	255	3110	20,1	0,1	553	0
	2614	8413,1	93,3	0,75	158,6	0
	114,5	3707	0,4	3,5	242,9	18
	47,8	1260	2		150	0
	32,3	333,3	358,6	0,02	68,34	0
	29783,9	1629,5	32,5	12,5	1116,6	318,1
	987,1	1600,7	5723,8	0,05	2898,4	0
	295,4	2208,1	1,7	0,01	1012,9	0
	84,4	622,2	505	0,02	915,3	0
	121,2	2556	251	0,15	738,3	0
	195,0	204,1	248,0	15	445,4	0
	73	1481	16	0,3	622	0
	65,2	726,7	4250	0,75	317,3	0
	187,2	1506,9	1710,4	2	280,7	0
	103,5	392,6	900	10	457	6
	250	500	50	0,5		0

від 15.08.2011.

15.08.2011).

цію цих елементів вздовж стрічок току ґрунтових вод від цього хвостосховища до річкової мережі на даний час неможливо за браком адекватної системи спостережних свердловин.

#### Забруднення підземних вод радіонуклідами уранового ряду

Дані про радіоактивне забруднення підземних вод наведені в табл. 2. Серед радіоактивних елементів ряду розпаду урану-238 висока мобільність в підземних водах притаманна насамперед ізотопам урану (див. табл. 1). Максимальна концентрація суми ізотопів урану (238, 234) у водоносному горизонті в техногенних відкладах сягала до 265 Бк/л у хвостосховищі «Західне» (св. 2зп) і до 318 Бк/л у «Дніпровському» (св. 9–23), що в сотні разів перевищує радіаційний показник безпечності питної води для суміші ізотопів урану 1 Бк/л. У водоносному горизонті в алювіальних відкладах максимальні активності суми ізотопів урану (238, 234) такі: в зоні впливу хвостосховища «Західне» — 797 Бк/л (св. 3зп), для «Центрального Яру» — 27,1 Бк/л (св. 108), для «Дніпровського» — 12,8 Бк/л (св. 12д). Для хвостосховища «Західне» простежується забруднення ізотопами урану з перевищенням ГДК всієї стрічки току підземних вод у напрямку р. Коноплянка. Ореол забруднення підземних вод ізотопами урану від хвостосховища «Центральний Яр» з перевищенням ГДК простежується до св. 109 на відстані до 270 м від хвостосховища.

#### Забруднення ґрунтових вод токсичними металами

Концентрації токсичних металів у підземних водах наведені в табл. 2. Перевищення ГДК є найсуттєвішим для марганцю (в сотні і навіть тисячі разів) і спостерігається для всіх хвостосховищ. Наприклад, у св. 19д в алювіальному водоносному горизонті під хвостосховищем «Дніпровське» в 2012 р. концентрація марганцю становила 35,3 мг/л (при ГДК 0,05 мг/л; див. табл. 2). При цьому марганцем забруднені практично всі стрічки току ґрунтових вод від хвостосховищ «Західне» і «Центральний Яр» до р. Коноплянка. Високий вміст марганцю в уранових хвостах можна пояснити тим, що в технологічному процесі вилуговування уранових руд сірчаною кислотою в якості окислювача використовувався піролюзит (MnO<sub>2</sub>). Високий вміст марганцю також характерний для

залізорудних шлаків, що застосовувалися на ПХЗ в якості уранової сировини.

Поширеним також є забруднення підземних вод свинцем. Цей токсичний елемент спостерігається в зоні впливу всіх хвостосховищ, і його концентрації в деяких свердловинах перевищують ГДК у десятки разів. Наприклад, концентрація свинцю в св. 49д у водоносному горизонті в кристалічних породах під хвостосховищем «Дніпровське» в 2013 р. сягала 0,45 мг/л (при ГДК 0,01 мг/л). Забрудненими

свинцем з перевищенням ГДК є практично всі стрічки току в алювіальному горизонті в межах впливу хвостосховищ «Західне» та «Центральний Яр».

У деяких свердловинах спостерігалось перевищення в підземних водах ГДК для нікелю (див. табл. 2). В зоні впливу «Західного» і «Центрального Яру» такі перевищення виявлялися, в основному, у свердловинах поряд з хвостосховищами, а з віддаленням від них концентрації цього елемента ставали нижче ГДК.

Таблиця 2. Концентрації радіонуклідів та токсичних металів у зразках підземних вод у зоні впливу хвостосховищ ПХЗ (на 2012—2013 р.)

Table 2. Concentrations of radionuclides and toxic metals in groundwater samples in the zone of influence of PCHP tailings (2012-2013)

№ свердловини	Водоносний горизонт*	Дата	Радіонукліди, Бк·л <sup>-1</sup> **					Токсичні метали, мг/л ***		
			<sup>238</sup> U	<sup>234</sup> U	<sup>226</sup> Ra	<sup>210</sup> Pb	<sup>210</sup> Po	Mn,	Pb	Ni
<i>Хвостосховище «Дніпровське»</i>										
31д	ал	11.2012	0,47	0,66	0,06	0,020	0,005	0,07	0,1	0,010
16д	ал	09.2013	1,05	1,37	0,16	0,125	0,085	12,1	0,85	0,02
9–23д	т	09.2013	166	152	0,44	0,225	0,045	3,75	0,14	0,01
12–1д	т	09.2013	35,0	35,8	0,92	1,130	1,060	5,8	0,11	0,01
18д	т	09.2013	24,7	24,1	0,82	0,265	0,185	1,76	0,091	0,006
19д	ал	11.2012	6,8	6,0	0,22	0,050	0,030	35,3	0,26	0,08
49д	кр	09.2013	1,95	1,85	0,32	0,110	0,015	27,6	0,45	0,08
2д	ал	09.2013	1,20	1,00	0,31	0,090	0,025	0,57	0,005	0,007
<i>Хвостосховище «Західне»</i>										
1зп	ал	07.2013	0,34	0,36	0,11	0,140	0,004	0,07	<0,005	<0,005
2зп	т	07.2013	135	130	4,95	1,100	0,003	0,005	<0,01	0,0015
09–06зп	ал	07.2013	4,20	3,82	0,02	0,165	0,003	3,69	0,045	0,08
3–зп	ал	07.2013	412	385	0,06	0,500	0,009	0,38	0,16	0,09
106	ал	07.2013	0,95	0,91	0,05	0,130	0,003	1,2	0,014	0,013
101	ал	07.2013	2,64	2,81	0,18	0,055	0,003	0,78	0,069	0,005
<i>Хвостосховище «Центральний Яр»</i>										
1ця	ал	11.2012	0,14	0,15	0,01	0,035	0,007	0,05	<0,01	<0,001
6594	ал	11.2012	2,44	2,51	0,11	0,045	0,003	0,19	<0,005	0,02
108	ал	07.2013	13,5	13,6	0,01	0,060	0,006	1,37	0,05	0,015
109	ал	07.2013	1,46	1,62	0,09	0,060	0,006	0,23	0,07	0,005
33д	ал	07.2013	0,29	0,35	0,04	0,040	0,003	0,91	0,06	0,009
ГДК****			1,0 (по сумі ізотопів U)		1,00	0,500	0,200	0,05	0,01	0,02

\* Водоносний горизонт: ал — алювіальні відклади; т — техногенні відклади; кр — кристалічний фундамент.  
 \*\* Аналітична похибка визначення радіонуклідів становить 10–25 %. \*\*\* Концентрації Cd і Co у всіх свердловинах нижче або на межі визначення (<0,003 мг/л для Cd; <0,005 мг/л для Co). \*\*\*\* ДСанПин 224–171–10 (із змінами, внесеними згідно з Наказом Міністерства охорони здоров'я № 505 (з1043–11) від 15.08.2011.

\* Aquifer: ал - alluvial deposits; т - technogenic deposits; кр - crystalline basement. \*\* The analytical error of radionuclides determination procedures is 10–25%. \*\*\* Cd and Co levels in all wells are at the detection limit or less (<0.003 mg/l for Cd; <0.005 mg/l for Co). \*\*\*\* DSanPin 224–171–10 (with changes according to the Order of the Ministry of Health № 505 (z1043–11) 15.08.2011).

За результатами моніторингу ПХЗ 2012–2013 рр. концентрації кадмію та кобальту у підземній воді були нижче або на межі аналітичного визначення (див. примітку до табл. 2), і, відповідно, можна зробити попередній висновок, що ці елементи не становили небезпеки для забруднення підземних вод.

У 2012 р. було проведено разове скринінгове визначення вмісту хрому, міді, цинку, арсену і заліза в шести свердловинах хвостосховища «Дніпровське». За його результатами у всіх свердловинах було виявлено перевищення ГДК для хрому (до 0,29 мг/л при ГДК 0,05 мг/л); у половині свердловин — перевищення ГДК для арсену (до 0,57 мг/л при ГДК 0,01 мг/л). Також у багатьох свердловинах були зафіксовані високі концентрації заліза (до 30 мг/л при ГДК 0,2 мг/л). Концентрації міді не перевищували ГДК; вміст цинку був нижче межі визначення.

Це показує, що хвостосховища ПХЗ, вірогідно, є джерелами забруднення підземних вод також іншими токсичними елементами, які систематично не досліджувались в рамках проекту «ЕНШУРЕ — Академічний», зокрема хромом, арсеном, а можливо, й іншими (див. перелік потенційно небезпечних токсичних елементів у (International..., 1992)). Питання розширення переліку досліджуваних токсичних елементів при гідрогеологічному моніторингу ПХЗ заслугове уваги і подальших досліджень.

### Аналіз гідрохімічних умов у водоносному горизонті

До основних факторів, які впливають на міграцію елементів-забруднювачів (радіонукліди, токсичні метали) у водоносному горизонті, належать гідрохімічний склад, рН та редокс-умови порових розчинів.

Аналіз гідрохімічних даних свідчить на користь того, що основне хімічне забруднення водоносного горизонту в алювіальних відкладах було сформовано ще за часи експлуатації хвостосховищ, коли вони приймали великі об'єми напіврідких відходів у вигляді пульпи. На теперішній час засолені водоносні горизонти поступово промиваються менш мінералізованими водами «фонового» складу (переважно  $\text{Ca-HCO}_3$ ), що зумовлює перебіг обмінних реакцій в системі «вода—порода». Проявом цього процесу, зокрема, є зміна типу води вздовж лінії току від хвостосховища «Західне» в на-

прямку р. Коноплянка в послідовності  $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na-HCO}_3 \rightarrow \text{Mg-HCO}_3 \rightarrow \text{Ca-HCO}_3$ .

Зазначимо, що в зоні впливу всіх досліджуваних хвостосховищ значення рН підземної води в алювіальному горизонті є близькими до нейтральних. Хоча відходам хвостосховища «Центральний Яр» здебільшого притаманні низькі («кислі») значення рН, але, вірогідно, у цьому випадку відбувається нейтралізація кислих порових розчинів з тіла хвостосховища за рахунок буферних властивостей лесових ґрунтів зони аерації потужністю 12 м, що відділяє хвостосховище від водоносного горизонту.

Згідно з моделюванням PHREEQC уран у водоносному горизонті в алювіальних відкладах існує у вигляді мобільних сульфатних і карбонатних комплексів у валентному стані  $6^+$ . Цей результат збігається з висновками попередніх робіт, в яких проводилось моделювання геохімічних умов у тілі хвостосховищ з використанням програм GEM (Процак та ін., 2013) та MEDUZA (Korychenskyi et al., 2018.).

Високий вміст похованої органічної речовини у техногенних горизонтах хвостосховищ, про що свідчать високі концентрації розчинного органічного вуглецю (наприклад, 46 мг/л у св. 2зп і 23,1 мг/л у св. 12–1д), зумовлює відновні редокс-умови (які визначаються редокс-рівновагою  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ), що фіксуються в підземних водах у техногенному та алювіальному горизонтах безпосередньо під хвостосховищами. Нижче за потоком підземних вод від хвостосховища умови змінюються на менш відновні (які визначаються редокс-рівновагою  $\text{N}^{3-}/\text{N}^{5+}$ ), і на такому редокс-бар'єрі можуть випадати різні окисні сполуки трьохвалентного заліза та алюмінію, про що свідчать їх позитивні індекси насичення. Процес утворення таких осадів може супроводжуватися співосадженням деяких іонів, наприклад кобальту і нікелю, а свіжеутворена поверхня окисних сполук заліза та алюмінію є ефективним сорбентом. При розвантаженні підземних вод у р. Коноплянка редокс-умови стають ще більш окисними (вони визначаються редокс-рівновагою  $\text{O}_2/\text{O}^{2-}$ ), що, за нашими розрахунками, веде до окислення марганцю та його випадіння у вигляді окису.

Частина свердловин характеризується позитивними індексами насичення також і для карбонатних мінеральних сполук — кальциту, доломіту, арагоніту тощо. В процес осадження

цих мінералів можуть залучатися, зокрема, іони кадмію (утворюючи так звані тверді розчини). Це може бути причиною низької мобільності кадмію в підземних водах ПХЗ.

### Забруднення стічних вод каналізаційних колекторів

Результати визначення хімічного і радіонуклідного складу стічних вод колекторів зливової каналізації ПХЗ наведені в табл. 3, 4. Порівняння складу вод з колекторів зі складом підземних вод (див. табл. 1, 2) показує, що в колектори № 1, 2, 3, 4, 5, вірогідно, частково надходили підземні води. Найбільший внесок у забруднення р. Коноплянка на момент досліджень забезпечував колектор № 2, де стічні води мали підвищені концентрації основних іонів, ізотопів урану (U-234+238 — 2,6 Бк/л), марганцю (0,46 мг/л) і свинцю (0,13 мг/л) (див.

табл. 4). Це, вірогідно, зумовлено тим, що цей колектор дренає забруднені підземні води із зони впливу хвостосховища «Західне». В колекторах № 2 та 3 були зафіксовані підвищені концентрації амонію та нітритів. Стічні води колекторів № 3, 4, 5, як і колектору № 2, мали високий вміст марганцю (до 0,54 мг/л). Зазначимо також, що високий вміст нітратів у колекторах з підприємств «Дніпроазот» і «Хімдивізіон» (з промислової території на плато вище ПХЗ) може свідчити про вірогідне надходження до них скидів промислових або стічних вод.

Таким чином, гідрохімічні дані підтвердили, що підтоплені каналізаційні колектори ПХЗ фактично перетворились на дрени, прискорюючи транзит забруднених радіонуклідами і хімічними елементами підземних вод від хвостосховищ на проммайданчику ПХЗ до р. Коноплянка.

Таблиця 3. Концентрації основних іонів у зразках води з колекторів каналізації, річок Коноплянка та Дніпро (на 2013 р.)

Table 3. Major ions concentrations in water samples from sewage collectors, Konoplyanka and Dnieper rivers (2013)

Місця відбору зразків *	Дата	рН	Мінералізація, мг/л	Катіони, мг/л					Аніони, мг/л					
				Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
<i>Колектори зливової каналізації</i>														
1 (випуск)	06.2013	7,3	556,31	70,0	6,0	65,1	15,2	0,1	24,8	186			189,1	0
1 Колод. 576А	06.2013	7,45	353,51	27,5	7,0	50,1	9,1	0,1	25,9	89,7	3,8	0,01	140,3	0
2 (випуск)	06.2013	7,0	4093,4	332,4		340,7	224,9	170,0	595,7	674,0	1161	15,0	579,7	
2 Колод. 505А	06.2013	7,25	2743,4	185,8		190,4	115,5	200,0	159,9	635,4	865,6	12,5	378,3	
3 (випуск)	06.2013	7,25	834,1	56	10	92,8	57,7	2,1	102,1	125,1	156,8	25,0	207,5	0
3 Колод. 635	06.2013	6,2	1687,6	100	90	5,0	124,6	375,0	176,9	535,0	27,1	3,8	250,2	0
4,5 (випуск)	06.2013	7,55	1480,12	100	8,0	170,3	103,4	0,1	159,9	346,5	61,1	0,02	530,8	0
«Дніпроазот»	06.2013	7,05	621,8	80	5,0	65,1	30,4	0,2	72,3	90,5	128,0	20,0	140,3	0
«Хімдивізіон»	06.2013	7,3	564,9	70	5,0	50,1	24,3	0,1	47,6	83,1	126,1	0,01	158,6	0
<i>Річка Дніпро</i>														
Д1	10.2013	7,55	245,9	9	4	40,1	9,1	0,1	13,1	23,9	0,2	0,02	146,4	0
Д2	10.2013	7,15	346,4	25	5	50,1	15,2	0,4	30,8	42,0	7,1	0,2	170,8	0
Д3	10.2013	7,45	266,3	10	4	50,1	7,5	0,8	15,6	19,7	2,4	0,03	156,2	0
<i>Річка Коноплянка</i>														
К1	10.2013		587,8	40	10	75,1	24,3	6	55,3	67,5		4,5	305,1	0
К2	10.2013	7,0	715,0	60	20	90,2	30,4	0,8	62,1	176,1	3,7	3,2	268,5	0
К3	10.2013	7,2	779,7	60	26	95,2	39,5	0,5	74,7	176,1	9,2	0,03	305,1	0
К4	10.2013	7,15	779,4	80	20	130,3	24,3	0,4	69,5	305,3	29,2	0,7	119,7	0
К5	10.2013	7,45	954,2	112	25	105,2	33,4	0,4	70,9	337,4	25,8	0,05	244,4	0
ГДК**		6,5–8,5	1000	200	10	130	80	0,5	250	500	50	0,5		

\* Місця відбору зразків показані на рис. 1. \*\* ДСанПин 224–171–10 (із змінами, внесеними згідно з Наказом Міністерства охорони здоров'я № 505 (z1043–11) від 15.08.2011).

\* Sampling sites are shown in Fig. 1. \*\* DSanPin 224–171–10 (with changes according to the Order № 505 (z1043–11) of the Ministry of Health of Ukraine 15.08.2011).

**Техногенний вплив  
майданчика ПХЗ на якість води  
в річках Коноплянка і Дніпро**

Дані про хімічний і радіонуклідний склад води річок Коноплянка і Дніпро наведені в табл. 3, 4. Аналіз даних про хімічний склад води р. Коноплянка в точках К1—К5 (тобто за течією річки вздовж контуру розвантаження забруднених підземних вод з водозбору ПХЗ) показує, що проммайданчик ПХЗ і хвостосховище «Дніпровське» найбільше впливають на вміст у річкової воді кальцію, натрію, сульфату і на загальну мінералізацію. Найвираженішим є їх вплив на вміст сульфату (рис. 4, а). В межах водозбору ПХЗ концентрація цього іону в р. Ко-

ноплянка підвищується у 3—4 рази (до 340—350 мг/л). В багатьох зразках води спостерігалося перевищення ГДК для нітритів та амонію, джерелом яких, зокрема, є води колекторів зливової каналізації № 2 та 3 (див. попередній розділ). Спостерігається тенденція до збільшення вмісту урану (рис. 4, б), але концентрація суми ізотопів урану (238, 234) в воді р. Коноплянка не перевищувала ГДК — 1 Бк/л.

Моніторинг вмісту токсичних металів у воді р. Коноплянка показав перевищення ГДК тільки для марганцю та в двох випадках для свинцю. Концентрації кадмію, кобальту і нікелю в усіх зразках поверхневих вод були нижче або на межі визначення (див. примітку до табл. 4).

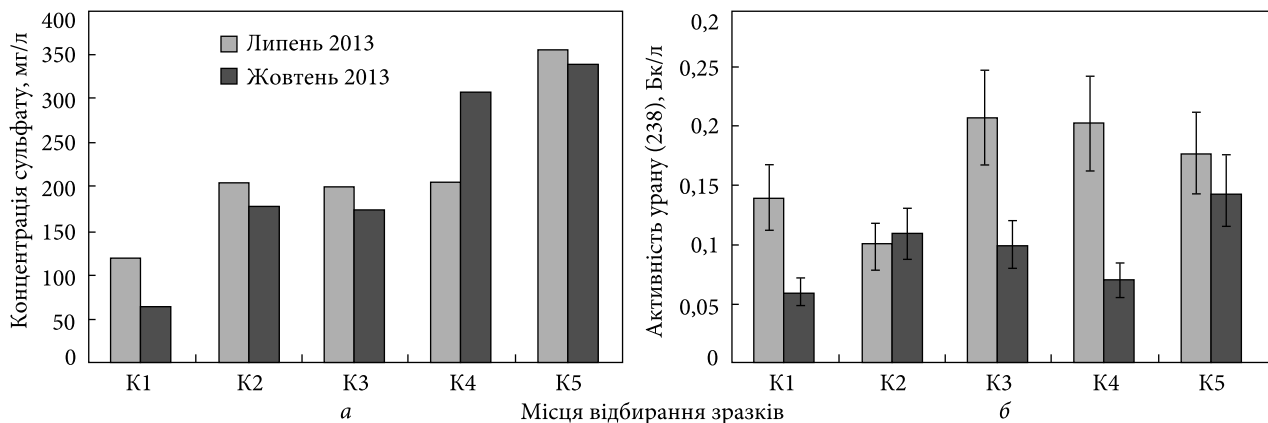
Таблиця 4. Концентрації токсичних елементів та радіонуклідів у зразках води з колекторів каналізації річок Коноплянка та Дніпро (на 2013 р.)

Table 4. Concentrations of toxic elements and radionuclides in water samples from sewage collectors, Konoplyanka and Dnieper rivers (2013)

Місця відбору зразків*	Дата	Радіонукліди, Бк · л <sup>-1</sup> **					Токсичні метали, мг/л ***	
		<sup>238</sup> U	<sup>234</sup> U	<sup>226</sup> Ra	<sup>210</sup> Pb	<sup>210</sup> Po	Pb	Mn
<i>Колектори зливової каналізації</i>								
1 (випуск)	06.2013	0,06	0,05	0,05	0,045	0,003	<0,005	0,02
1 Колод. 576А	06.2013	0,08	0,08	0,03	0,060	0,003	<0,005	0,013
2 (випуск)	06.2013	2,05	2,00	0,07			0,13	0,46
2 Колод. 505А	06.2013	1,34	1,23	0,05	0,025	0,004	0,005	0,089
3 (випуск)	06.2013	0,08	0,09	0,12	0,085	0,003	0,005	0,1
3 Колод. 635	06.2013	0,08	0,09	0,10	0,095	0,018		0,44
4,5 (випуск)	06.2013	0,29	0,30	0,01			0,01	0,54
«Дніпроазот»	06.2013	0,10	0,06	0,27	0,055	0,003	<0,005	0,03
«Хімдивізіон»	06.2013	0,10	0,06	0,27	0,055	0,003	<0,005	0,06
<i>Річка Дніпро</i>								
Д1	10.2013	0,018	0,020	0,010			<0,005	0,043
Д2	10.2013	0,033	0,043	0,012			<0,005	0,033
Д3	10.2013	0,018	0,023	0,010			<0,005	0,055
<i>Річка Коноплянка</i>								
К1	10.2013	0,060	0,065	0,023			<0,005	0,12
К2	10.2013	0,110	0,122	0,011			<0,005	0,5
К3	10.2013	0,100	0,112	0,050			<0,005	0,22
К4	10.2013	0,070	0,090	0,036			<0,005	0,034
К51.7	10.2013	0,145	0,150	0,047			<0,005	0,17
ГДК****		1,0 (по сумі ізотопів U)		1,0	0,5	0,2	0,01	0,05

\* Місця відбору зразків показані на рис. 1. \*\* Аналітична похибка визначення радіонуклідів становить 10—25 %. \*\*\* Концентрації Cd, Co і Ni у всіх зразках нижче або на межі визначення (<0,003 мг/л для Cd; <0,005 мг/л для Co і Ni). \*\*\*\* ДСанПин 224–171–10 (із змінами, внесеними згідно з Наказом Міністерства охорони здоров'я № 505(з1043–11) від 15.08.2011.

\* Sampling points are shown in Fig. 1. \*\* The analytical error of radionuclides determination procedures is 10–25%. \*\*\* Cd, Co and Ni levels in all wells are at the detection limit or less (<0.003 mg/l for Cd; <0.005 mg/l for Co and Ni). \*\*\*\* DSanPin 224–171–10 (with changes according to the Order of the Ministry of Health № 505 (z1043–11) 15.08.2011).



**Рис. 4.** Зміна концентрацій техногенних елементів (сульфат-іон, уран-238) в точках відбору вздовж русла р. Коноплянка (2013 р.)

**Fig. 4.** Changes of dissolved elements (sulfate ion, uranium-238) concentrations in sampling points along the Koноплянка river (2013)

За результатами всіх вимірювань 2011—2013 рр. не спостерігалось трендів зростання концентрацій марганцю або свинцю в р. Коноплянка вздовж контуру розвантаження з водозбору ПХЗ. Це може бути пов'язано з тим, що надходження цих елементів до поверхневих вод обумовлено іншими регіональними джерелами, пов'язаними з металургійним виробництвом, коксохімічним заводом, хімічною промисловістю і розташованими поруч ділянками зберігання промислових відходів, що також являють собою серйозні джерела забруднення навколишнього середовища марганцем, свинцем та іншими токсичними елементами (Багрий та ін., 2000; Цветкова, Дубина, 2008).

Нагадаємо, що згідно з аналізом геохімічних даних надходження марганцю, свинцю та інших токсичних металів з підземних вод ділянки ПХЗ до р. Коноплянка може також обмежуватися редокс-бар'єром у системі «підземні води — поверхневі води».

Дані гідрохімічного моніторингу р. Дніпро (див. табл. 3, 4) не виявили помітного впливу промислової зони ПХЗ і витоків з р. Коноплянка на якість води в р. Дніпро. Це пов'язано насамперед зі значним розбавленням витоків р. Коноплянка (середня витрата — 0,5—1,0 м<sup>3</sup>/с) в значно більшому об'ємі води р. Дніпро (середня витрата води у межінь — 500—1500 м<sup>3</sup>/с).

## Висновки

Наведені дані комплексних моніторингових досліджень уранових хвостосховищ ПХЗ, виконаних в 2012—13 рр. у рамках шведсько-

українського проекту технічної допомоги «ЕН-ШУРЕ — Академічний», свідчать, що внаслідок міграції техногенних забруднювачів із хвостосховищ ПХЗ «Дніпровське», «Західне» та «Центральний Яр» підземні води першого від поверхні водоносного горизонту в алювіальних піщаних четвертинних відкладах у зоні їх впливу містять ізотопи урану (238, 234), макроіони (сульфат, кальцій, магній та ін.), а також токсичні метали (зокрема, Mn, Pb, Ni) у концентраціях, що суттєво перевищують ГДК для питної води.

Розвантаження забруднених підземних вод у р. Коноплянка, що є притокою Дніпра, спричиняє збільшення загальної мінералізації річкової води (зокрема, за рахунок сульфат-іону), а також зростання вмісту ізотопів урану (238, 234). Згідно з даними геохімічного моделювання уран мігрує із хвостосховищ у формі мобільних карбонатних і сульфатних комплексів, чому сприяють переважно окисні гідрохімічні умови у водоносному горизонті. Надходження в поверхневі води токсичних металів, вірогідно, обмежується редокс-бар'єром у системі «підземні — поверхневі води».

На основі гідрогеологічного моделювання та аналізу гідрохімічних даних встановлено, що підтоплені колектори зливової каналізації на території проммайданчика ПХЗ на момент досліджень виступали у ролі дренажів і сприяли пришвидшеному транзиту забруднень від джерел на проммайданчику (зокрема, від хвостосховища «Західне») в р. Коноплянка. Проблема реконструкції колекторів каналізації з метою



мінімізації впливу забруднених підземних вод на поверхневі води є актуальним питанням, яке повинно бути враховано при розробці заходів щодо ремедіації і ревіталізації промислової зони ПХЗ.

Виконані дослідження показують, що, поряд із радіоактивним забрудненням, хімічне забруднення гідросфери в зоні впливу об'єктів ПХЗ токсичними металами та основними іонами також є серйозною проблемою. Продовження гідрогеологічного моніторингу об'єктів ПХЗ і розширення переліку досліджуваних хімічних токсикантів, зокрема включення до переліку досліджуваних елементів хрому, арсену

та інших токсикантів є актуальним питанням. Також актуальним є вдосконалення і розширення мережі спостережних свердловин, зокрема обладнання спостережних свердловин вздовж контурів розвантаження підземних вод у поверхневі водотоки для контролю виносу забруднень підземним шляхом у річки Коноплянка і Дніпро. Крім уранових хвостосховищ, доцільно охопити гідрогеологічним моніторингом інші екологічно небезпечні об'єкти на промайданчику ПХЗ (ділянки поверхневого складування уранової руди, відстійники технологічних вод, резервуари-накопичувачі шламів виробництва рідкісноземельних елементів тощо).

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Багрій І.Д., Білоус А.М., Вилкул Ю.Г., Гожик П.Ф., Грищенко С.Г., Палій В.М., Коваленко І.А., Кузьменко О.Б., Маяков І.Д., Антонов О.М., Мамишев І.Є., Косарецький В.В. Досвід комплексної оцінки та картографування факторів техногенного впливу на природне середовище міст Кривого Рогу та Дніпродзержинська. Київ: Фенікс, 2000. 145 с.
- Бугай Д.А., Скальський А.С., Авила Р. Моделирование миграции радионуклидов уранового ряда из хвостохранилища «Днепровское» (г. Днепродзержинск) в подземные воды и р. Днепр. *Екологія довкілля та безпека життєдіяльності*. 2008. № 6. С. 39–45.
- 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 промайданчику Придніпровського хімічного заводу. Робочий пакет № 1. Детальна характеристика геохімії підземних вод (Скальський О.С. — наук. кер., Ткаченко К.Ю. — відп. вик.). Київ: Інститут геологічних наук НАН України, 2014а. 169 с.
- 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 промайданчику Придніпровського хімічного заводу. Робочий пакет № 5. Моделювання забруднення поверхневих та підземних вод та оцінка ризиків (Скальський О.С. — наук. кер., Ткаченко К.Ю. — відп. вик.). Київ: Інститут геологічних наук НАН України, 2014б. 143 с.
- Кузовов Ю.И. Приднепровский химический завод (исторический очерк). Днепропетровск: Полиграфист, 1997. 160 с.
- Процак В.П., Кашипаров В.О., Кириченко В.К., Колябіна І.Л., Марініч О.В., Малоштан І.М., Левчук С.Є., Прокончук Н.М. Оцінка параметрів міграції радіонуклідів уранового ряду у хвостосховищах Придніпровського хімічного заводу. *Ядерна фізика та енергетика*. 2013. Т. 14, № 1. С. 55–63.
- 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 енергетика*. 2015. Т. 16, № 3. С. 254–261. <https://doi.org/10.15407/jnpae2015.03.254>
- Facilia A.B., 2015. Development of the method (strategy, technology) for the remediation activities at the former uranium facility «Pridneprovskiy Chemical Plant». Report on INSC Project U4.01/10G Task 2. Analysis of the situation at the PChP site: R. Zurl (Team leader). Contract No. NSI/291–798 Implemented by the Consortium Facilia A.B., WISUTEC GmbH, WISMUT GmbH, C&E GmbH, led by Facilia.
- International Atomic Energy Agency. Current practices for the management and confinement of uranium mill tailing, TRS no. 335. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1992. 119 p.
- Korychenskyi K.O., Laptev G.V., Voitsekhovych O.V., Lavrova T.V., Duvak T.I. Speciation and mobility of uranium in tailings materials at the U–production legacy site in Ukraine. *Ядерна фізика та енергетика*. 2018. Т. 19. С. 270–279. <https://doi.org/10.15407/jnpae2018.03.270>

- Lavrova T., Voitsekhovych O. Radioecological assessment and remediation planning at the former uranium milling facilities at the Pridneprovsky Chemical Plant in Ukraine. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2013. Vol. 115. P. 118–123. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2012.06.011>
- McDonald, M.G., Harbaugh, A.W. A modular three-dimensional finite-difference ground-water flow model. Open-File Report 83–875. U.S. Geological Survey, 1983. 528 p.
- 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 Pridneprovsky 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>

Надійшла в редакцію 24.06.2020

Надійшла в ревізований формі 30.07.2020

Прийнята 30.07.2020

## REFERENCES

- Bagriy I.D., Bilous A.M., Vilkul Yu.G., Gozhik P.F., Grishchenko S.G., Paliy V.M., Kovalenko I.A., Kuzmenko O.B., Mayakov Y.D., Antonov O.M., Mamishev I.E., Kosareckii V.V., 2000. Complex assessment experiment and mapping of technogenic impacts on the environment of the Kryvyi Rih and Dniprodzerzhynsk cities. Kyiv: Feniks (in Ukrainian).
- Bugai D.O., Laptev G.V., Skalskyy O.S., Lavrova T.V., Avila R., 2015. Analysis of spatial distribution and inventory of radioactivity within the uranium mill tailings impoundment. *Jaderna fizyka ta enerhetyka*, vol. 16, № 3, pp. 254–261. <https://doi.org/10.15407/jnpae2015.03.254>
- Bugai D.O., Skalskyy O.S., Avila R., 2008. Modeling of the migration of uranium series radionuclides from the Dneprovskoe tailing (Dneprodzerzhinsk) to groundwater and the Dnieper river. *Ekolohiia dovykillia ta bezpeka zhyttediialnosti*, № 6, pp. 39–45 (in Russian).
- Cvetkova N.N., Dubina A. A., 2008. The manganese content in the soils of the urban systems of industrial cities of the steppe Dnieper region. *Visnyk Dnipropetrovskoho universitetu. Biology. Ecology*, vol. 16, No. 1, pp. 204–209 (in Russian).
- Facilia A.B., 2015. Development of the method (strategy, technology) for the remediation activities at the former uranium facility «Pridneprovskiy Chemical Plant». Report on INSC Project U4.01/10G Task 2. Analysis of the situn at the PChP site (Team leader R. Zurl). Contract No. NSI/291–798 Implemented by the Consortium Facilia A.B., WISUTEC GmbH, WISMUT GmbH, C&E GmbH, led by Facilia.
- Final report on «Ensure — Academic project» according to contract between the Institute of Geological Science of Ukrainian Academy of Science and the Swedish Radiation Safety Authority: Geochemical characterization, modeling and risk assessment of groundwater and surface water contamination problems by radionuclide and toxic substances at the Pridneprovsky Chemical Plant Site. Work package No. 1. Detailed characterization of groundwater geochemistry (Sci. supervisor Skalskyy O.S., respons. executive Tkachenko K.Yu.), 2014a. Kyiv: Institute of Geological Science of NAS of Ukraine (in Ukrainian).
- Final report on «Ensure — Academic project» according to contract between the Institute of Geological Science of Ukrainian Academy of Science and the Swedish Radiation Safety Authority: Geochemical characterization, modeling and risk assessment of groundwater and surface water contamination problems by radionuclide and toxic substances at the Pridneprovsky Chemical Plant Site. Work package No. 5. Groundwater and surface water modeling and risk assessment. (Sci. supervisor Skalskyy O.S., respons. executive Tkachenko K.Yu.), 2014b. Kyiv: Institute of Geological Science of NAS of Ukraine (in Ukrainian).
- International Atomic Energy Agency, 1992. Current practices for the management and confinement of uranium mill tailing, TRS no. 335. Vienna: International Atomic Energy Agency.
- Korychenskyi K.O., Laptev G.V., Voitsekhovych O.V., Lavrova T.V., Dyvak T.I., 2018. Speciation and mobility of uranium in tailings materials at the U–production legacy site in Ukraine. *Jaderna fizyka ta enerhetyka*, vol. 19, pp. 270–279. <https://doi.org/10.15407/jnpae2018.03.270>
- Kuzovov Yu.I., 1997. Pridneprovskiy Chemical Plant (historical review). Dnepropetrovsk: Poligrafist (in Russian).
- Lavrova T., Voitsekhovych O., 2013. Radioecological assessment and remediation planning at the former uranium milling facilities at the Pridneprovsky Chemical Plant in Ukraine. *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 115, pp. 118–123. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2012.06.011>
- McDonald M.G., Harbaugh A.W., 1983. A modular three-dimensional finite-difference ground-water flow model. Open-File Report 83–875. U.S. Geological Survey.
- 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. *Jaderna fizyka ta enerhetyka*, vol. 14, No. 1, pp. 55–63 (in Ukrainian).

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 Pridneprovsky 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>

Received 24.06.2020

Received in revised from 30.07.2020

Accepted 30.07.2020

E. Tkachenko<sup>1</sup>, A. Skalskyi<sup>1</sup>, D. Bugai<sup>1</sup>, T. Lavrova<sup>2</sup>, V. Protsak<sup>2</sup>, Yu. Kubko<sup>1</sup>, R. Avila<sup>3</sup>, B.Yu. Zanoz<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Geological Sciences of NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine,  
E-mail: ktkachenko@igs-nas.org.ua, E-mail: askals@online.ua,  
E-mail: dmitri.bugay@gmail.com, E-mail: yury.kubko@gmail.com,  
E-mail: bzanoz@gmail.com

<sup>2</sup> Ukrainian Hydrometeorological Institute of NAS of Ukraine  
and State Service of Emergencies of Ukraine, Kyiv, Ukraine,  
E-mail: lavrova@uhmi.org.ua, E-mail: protsak2013@gmail.com

<sup>3</sup> AFRY, Stockholm, Sweden,  
E-mail: rodolfo.avila@afry.com

#### MONITORING OF TECHNOGENIC CONTAMINATION OF GROUNDWATER AND SURFACE WATER IN THE ZONE OF INFLUENCE OF URANIUM TAILINGS OF THE PRIDNEPROVSKY CHEMICAL PLANT (KAMYANSKE)

The article presents an analysis of data that were obtained in 2012–2013 in the framework of the Swedish-Ukrainian technical assistance project «ENSHURE — Academic», which included comprehensive monitoring studies of the impact of uranium tailings of the former production association «Pridneprovsky Chemical Plant» (PCHP) (Kamyanske) on radioactive and chemical contamination of groundwater and surface water. It was established that migration of contaminants from the «Dneprovskoye», «Zapadnoye» and «Central Yar» tailings causes pollution of the aquifer in Quaternary alluvial sandy deposits in the zone of influence of tailings by uranium-234, 238, major ions (sulfate, calcium, magnesium, etc.), and toxic metals (in particular, by manganese, lead, nickel) in levels, which significantly exceed respective maximum permissible concentrations for drinking water. Discharge of contaminated groundwater to Konoplyanka River, a tributary of the Dnieper, caused the increase of the total dissolved solids in river water (especially of the sulfate ion concentration), as well as uranium-234, 238. The geochemical modeling suggests that uranium-234, 238 migrates from tailings in the form of mobile carbonate and sulfate complexes, which is promoted by predominantly oxidizing hydrochemical conditions in the aquifer. The transport of manganese and lead to surface waters was likely limited by the redox barrier in «groundwater — surface water» system. It was also established that the flooded storm sewers at the territory of the PCHP industrial site acted as drains, and served pathways of facilitated transport of pollutants from the contaminant sources at the PCHP site (such as «Zapadnoe» tailings) to the Konoplyanka river. The presented studies show that along with the radioactive contamination, the chemical pollution of the hydrosphere by toxic elements and major ions is also of serious concern. Hydro-chemical monitoring of the PCHP industrial site has to be continued, the monitoring well network has to be developed and the list of investigated chemical toxicants needs to be extended.

**Keywords:** Pridneprovsky Chemical Plant; uranium tailings; hydrogeological monitoring; technogenic groundwater pollution.