

DOI: <https://doi.org/10.17721/2306-5680.2022.4.9>

УДК 556.3.04+556.314

Лаврова Т.В., Кориченський К.О., Войцехович О.В.

Український гідрометеорологічний інститут ДСНС та НАН України, м. Київ

ОЦІНКА БАГАТОРІЧНИХ ПРОСТОРОВО-ЧАСОВИХ ЗМІН ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ПІДЗЕМНИХ ВОД У ЗОНІ ВПЛИВУ КОЛИШНЬОГО УРАН-ПЕРЕРОБНОГО ПІДПРИЄМСТВА ВО «ПРИДНІПРОВСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЗАВОД»

У статті надано аналіз даних багаторічних (2005-2021 рр.) спостережень за хімічним складом підземних вод зони впливу колишнього підприємства з переробки уранових руд (ВО Придніпровський хімічний завод («ПХЗ»)) у м. Кам'янське, зокрема ділянок приповерхневого утримання залишків переробки уранових руд у хвостосховищах («Західне», «Центральний Яр» та інших). Всі хвостосховища на майданчику колишнього ВО «ПХЗ» були збудовані без облаштування протифільтраційних бар'єрів, а тому під впливом атмосферних вод забруднені води, що формуються у тілі хвостосховищ і мають високі концентрації радіонуклідів уранового ряду, а також залишків хімічних реагентів можуть надходити у верхні водоносні горизонти підземних вод, з якими вони розповсюджуються за межі їх технологічної локалізації у хвостосховищах. Крім того, вся територія колишнього промислового майданчика гірничо-хімічного виробництва «ПХЗ» представляє собою комплекс колишніх підприємств, відстійників, майданчиків утримання відходів виробництва, складів хімічних реагентів і залишків колишнього виробництва, які також є джерелами техногенного забруднення території і впливу на хронічне забруднення підземних вод. Тому програми моніторингу довкілля у зоні впливу хвостосховищ включали не тільки спостереження за показниками вмісту радіонуклідів уран-торієвого ряду в елементах природного середовища, але і вивчення динаміки гідрохімічного складу вод. Аналіз даних спостережень протягом періоду спостережень з 2005 по 2021 рр. виконано з метою оцінки дальності поширення забруднених вод за межі розташування хвостосховищ, виявлення пріоритетних макроіонів у складі підземних вод, як індикаторів з оцінки поширення ореолу забруднених вод за межі хвостосховищ, а також виявлення закономірностей формування якості підземних вод у межах майданчика під впливом техногенних і природних факторів. Показано, що по мірі віддалення місця відбору проб від хвостосховищ суттєво змінювалися мінералізація підземних вод, а також її хімічний склад. Зміни хімічного складу вод і домінуючий вміст основних макроіонів на різних відстані від хвостосховищ дозволили визначити відмінність характеристик впливу інфільтраційних вод із джерела надходження у хвостосховищах і розсіяних джерел забруднення у межах майданчика «ПХЗ» по лінії току підземних вод. Показано основні фактори невизначеності в оцінках формування хімізму підземних вод у зоні промислового комплексу, які потрібно враховувати для розвитку мережі моніторингових спостережень.

Ключові слова: майданчик спадщини уранового виробництва, хвостосховища, підземні води, хімічний склад, ізотопи урану, оцінка якості, багаторічні зміни.

Вступ. Забруднена водозбірна територія у межах промислового майданчика колишнього виробничого об'єднання «Придніпровський хімічний завод» (ВО «ПХЗ»)) з переробки уранових руд у м. Кам'янське протягом багатьох років після припинення експлуатації підприємства у 1992 р. залишається значно забрудненою радіонуклідами уранового ряду у техногенно-підвищених концентраціях, а також іншими речовинами рудного і технологічного походження, зокрема, залишками кислотних розчинів та інших хімічних реагентів, що використовувалися у гірничо-хімічному виробництві. Хімічні складові таких реагентів, основними із яких є сульфатні, карбонатні, нітратні, амонійні та інші комплекси, асоційовані із рудними залишками матеріалу технологічних хвостів, накопичених у хвостосховищах на майданчику колишнього ВО «ПХЗ», зокрема, у хвостосховищах «Західне» і «Центральний Яр», а також на прилеглої території лівобережної заплави р. Коноплянка (хвостосховище «Дніпровське»)) [1] (рис.1).

Хвостосховища, де накопчено мільйони тон рудних залишків уранового виробництва, є концентрованими джерелами надходження радіоактивних і хімічних речовин у підземні води під впливом атмосферних опадів (інфільтраційне живлення),

оскільки вони не мають надійного покриття та гідроізоляційних бар'єрів. У деяких випадках залежно від сезону і водності року нижні шари хвостового матеріалу можуть бути підтоплено, а у тілі хвостосховищ формуватися лінзи техногенно забруднених вод, які мають довготривалий вплив на забруднення підземних вод верхнього алювіального водоносного горизонту.

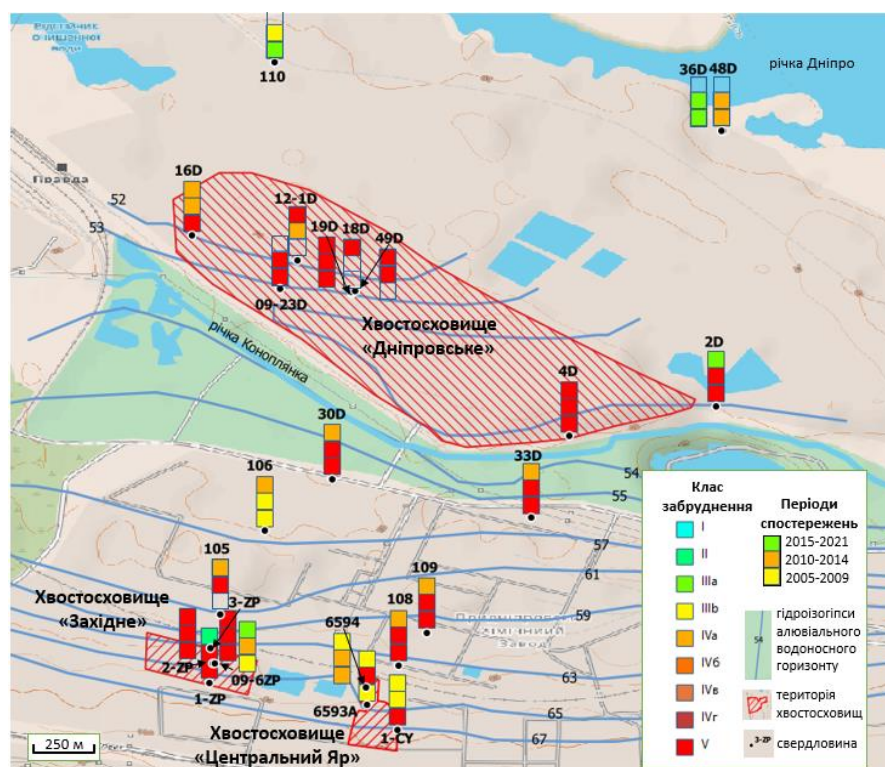


Рис. 1. Картосхема проммайданчика колишнього ВО «ПХЗ» (м. Кам'янське) з розподілом визначеного за окремими періодами спостережень класу забруднення по свердловинам.

Оскільки у якості основного розчинника для вилугування урану із розмелених рудних мас на «ПХЗ» протягом періоду заповнення хвостосховищ «Західне» і «Центральний Яр» застосовували сірчану кислоту (у суміші із азотною кислотою), а також карбонатні органічні розчинники, для очищення продуктів уранового виробництва використовували у значній кількості хлорид натрію. Для нейтралізації кислотних розчинів у складі матеріалу технологічних хвостів виробництва, на початку виробничої діяльності, використовували нітрат амонію (NH_4NO_3), а також содові розчини на основі кальцинованої соди (Na_2CO_3). Тому у хвостовому матеріалі і гідрохімічному складі вод техногенного горизонту, що формувалися у тілі хвостосховищ і водах алювіального горизонту найближчої зони впливу винесення фільтраційних вод, можна спостерігати складний комплекс різних хімічних сполук, у складі яких у тій чи іншій мірі будуть домінувати сульфатні, карбонатні, хлоридні, нітратні та амонійні комплекси [1].

Вміст домінуючих компонентів хімічного складу підземних вод алювіального горизонту відображає технологічні особливості і хімізм вод, який формується і переміщується від хвостосховищ з початку і до завершення їх експлуатації та протягом останніх майже 70 років.

З іншого боку, потрібно враховувати, що певні макроіони (натрій, амоній, хлориди, нітрати та меншою мірою сульфати), на відміну від інших макро- та мікро-іонів (серед яких радіонукліди уранового ряду), можуть мігрувати із підземними водами по напрямку їх току без суттєвого впливу на них геохімічних сорбційних бар'єрів. Ореоли розповсюдження вод із підвищеними концентраціями цих іонів (відповідно із підвищеною мінералізацією) можуть поширюватись на більшу відстань з часом у підземних водах.

Відношення хімічного складу підземних вод алювіального водоносного горизонту на

різній відстані по лінії току від хвостосховищ до фонового складу за межами впливу хвостосховищ дозволяє визначити ділянки впливу джерел пов'язаних з минулим урановим виробництвом та ділянки з переважно природним впливом на формування їхнього складу.

Аналіз хімічного складу вод, в яких одночасно визначався вміст ізотопів урану, як основного параметра радіоекологічного контролю на майданчику уранової спадщини, в роботах [2], дозволив визначити, що присутність сульфатів і гідрокарбонатів у воді за певних геохімічних умов формує комплексні сполуки урану такі як UO_2SO_4 , UO_2CO_3 , $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ та інші, що зменшує здатність урану до сорбції у геологічному середовищі і сприяє його прискореному поширенню за межі хвостосховищ.

Наявність у хімічному складі підземних вод основних макроіонів, що у зоні впливу хвостосховищ спостерігаються у дуже високих концентраціях, які суттєво перевищують можливі варіації хімізму підземних вод природного походження. Після надходження із хвостосховищ вони, протягом дуже тривалого часу (десятки і сотні років), можуть перебувати у підземних водах зони впливу промислових майданчиків уранового виробництва. Це свідчить про необхідність підтримки довготривалих програм моніторингу хімічного складу підземних вод у зоні впливу хвостосховищ на майданчику колишнього ВО «ПХЗ», у тому числі з метою контролю екологічної безпеки і, зокрема, якості вод. Саме такі питання вивчалися на основі аналізу даних багаторічних спостережень за хімізмом підземних вод на майданчику колишнього ВО «ПХЗ» і розглядаються у даній статті.

Постановка завдання та вихідні матеріали. Метою даного дослідження є оцінка тенденцій у формуванні хімічного складу підземних вод у зоні розповсюдження ореолу забруднених вод із хвостосховищ залишків уранового виробництва «Західне» і «Центральний Яр», а також визначення у часі змін хімічного складу підземних вод на території та у зоні впливу колишнього ВО «ПХЗ» за даними багаторічних спостережень (2005-2021 рр.). Спостереження за хімічним складом підземних вод виконувалися в рамках програм об'єктового моніторингу природного середовища у зоні впливу майданчика спадщини уранового виробництва ВО «ПХЗ» протягом періоду з 2005 р. по 2017 р. [3, 4]. Раніше аналіз вмісту радіонуклідів уранового ряду, а також характеристик вмісту хімічними елементами підземних вод на майданчику колишнього ВО «ПХЗ» виконано у роботах [5, 6, 7, 8].

Об'єкт дослідження. В дослідженні аналізується хімічний склад вод алювіального водоносного горизонту, що має поширення у зоні розташування майданчика колишнього ВО «ПХЗ».

Гідрогеологічні умови в районі дослідження характеризуються наявністю двох водоносних горизонтів: алювіального у четвертинних відкладах складених пісками, супісками та суглинками, та водоносний горизонт зони тріщинуватості докембрійських кристалічних порід.

За результатами попередніх досліджень основними локалізованими джерелами формування забруднення підземних вод на основному майданчику колишнього уранового виробництва було визначено хвостосховища «Західне» і «Центральний Яр», які розташовані у межах транселювіального типу ландшафту на правобережному схилі верхньої тераси долини Дніпра на околиці м. Кам'янське. Підземні води верхнього алювіального водоносного горизонту у межах колишнього промислового майданчика рухаються у напрямку зони нижньої тераси трансаквального ландшафту до їх розвантаження у заплаві р. Коноплянка, яка протікає на відстані 800-1000 м від хвостосховищ. Водоносний горизонт у межах тераси і схилів морфологічної будови правобережжя р. Дніпро характеризується відносно високими фільтраційними властивостями, що створює умови для відносно швидкого поширення ореолу забруднюючих речовин у напрямку р. Коноплянка (6-10 м/рік) [5, 6].

Величина інфільтраційного живлення підземних вод за рахунок атмосферних опадів для різних типів ґрунтів на досліджуваній території при відсутності рослинного покриву і поверхневого стоку становить 150-220 мм/рік (28-40% річної суми опадів), при наявності рослинного покриву – 110-150 мм/рік (20-28% річної суми опадів) [9].

На шляху руху підземних вод від хвостосховищ у напрямку розвантаження можна виділити два основних джерела надходження мінеральних речовин, які формують хімічний склад підземної води, а саме:

ISSN:2306-5680 Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. 2022. № 4 (66)

- високомінералізовані води техногенного горизонту у тілі хвостосховищ і у межах ореолу їх поширення (типовий хімічний склад вод показано у Таблиці 1), які з фільтраційним потоком в алювіальному водоносному горизонті рухаються у напрямку їх розвантаження і характеризуються високою мінералізацією із домінуванням сульфатних, хлоридних або нітратних залишків реагентів у хімічному складі вод техногенного горизонту, що використовувалися у технологічному циклі виробництва (для таких вод характерним також є високий рівень вміст урану);
- підземні води за межами безпосереднього поширення сучасного ореолу розповсюдження високомінералізованих вод, хімічний склад яких сформовано протягом тривалого часу їх фільтраційного руху, переважно факторами природного походження (атмосферними опадами, їх хімізмом, а також вилуджуванням природних мінеральних елементів) або в умовах переважного впливу факторів забруднення промислового фону майданчика, які на даний час не визначені.

Якщо прийняти спрощену модель формування хімічного складу підземних вод у зоні фактичного і потенційного (у майбутньому) впливу виносу забруднених вод із хвостосховища, виникає практичне питання, який показник хімічного складу вод доцільно приймати у якості критерію впливу забруднюючих речовин, які накопичені у хвостосховищах. У більшості досліджень, які виконано раніше для даного майданчика, основним критерієм ризику досягнення ореолу забруднених вод із хвостосховища приймали рівень гарантованого досягнення концентрацій ізотопів урану у воді на ділянці їх розвантаження у р. Коноплянка на рівні 1 і 10 Бк/дм³. Оскільки рівень 1 Бк/дм³ є близьким до фонових рівнів забруднення на майданчику, то показник 10 Бк/дм³ може бути обрано цілком обґрунтовано нижньою межею ореолу розповсюдження вмісту ізотопів урану у воді (до того ж це рівень безпеки НРБУ-97) [10].

Відповідно до математичного моделювання в роботі [11] такі рівні забруднення вод на межі їх розвантаження у р. Коноплянка можуть мати місце не раніше ніж через кілька сотень років. Натомість, час руху вод фільтраційного потоку від хвостосховищ із характеристиками гідравлічної провідності 6-8 м/рік, дозволяє припустити, що хімічний склад води у свердловинах на відстані 500 м і більше від хвостосховища було сформовано ще до періоду будівництва самих хвостосховищ, на початку 50 років минулого століття. Але основні макроіони вод, зокрема сульфати або хлориди у складі води можуть мігрувати з водою без суттєво впливу сорбції, і тому очікувані терміни досяжності зони розвантаження вод, хімічний склад яких сформовано під впливом фільтраційного виносу із хвостосховищ є суттєво більш коротким. У якості критерії ідентифікації таких вод у даному дослідженні пропонується використати концентрації сульфатів і хлоридів у воді на рівні фонових коливань вмісту їх у свердловинах за межами впливу хвостосховищ (деталі обговорюються далі і наведені у Таблиці 2). Таке припущення дозволяє показати, що перевищення вмісту сульфатів і хлоридів у підземних водах є ознакою того, що ореол високомінералізованих вод із хвостосховища досягнув певної відстані від джерела їх формування.

Запропонований підхід дозволив, використовуючи оцінки порівняльного аналізу даних моніторингу визначити межі зони переміщення основного ореолу забруднених вод із об'ємними концентраціями урану вище 10 Бк/дм³, а також шлейфу забруднення, який сформовано макроіонами хімічного складу вод у техногенно підвищених концентраціях, виокремлюючи вплив хвостосховищ і фактори іншого генезису.

Для територій за межами переміщення основного ореолу забруднення підземних вод ураном по лінії току підземних вод, актуальним також стає виконувати оцінку якості вод (результати і обговорення наведено у тексті далі і табл. 2).

Матеріали та методи досліджень. Визначення вмісту головних макроіонів у підземних водах виконано за стандартними хімічними методиками, детальний опис яких наведено у роботі [12]. Для інтегрованої оцінки домінуючих макроіонів у хімічному складі підземних вод із свердловин на різній відстані від джерела забруднення (хвостосховищ) використовували розгорнуту формулу Курлова [13].

Для оцінки якості підземних вод із свердловин на віддалених ділянках спостережень, для яких розглядалися можливості відновлення технічного водопостачання, розраховувались комплексні індекси забруднення вод [14], які рекомендовані у

Керівництві [15] з оцінки якості підземних вод на майданчиках фонового забруднення впливу із визначеними порогових значень (ПЗ) забруднення.

Для оцінки рівня забруднення підземних вод техногенного водоносного горизонту використано показник питомої величини комбінаторного індексу забруднення (ПКІЗ), який раніше в роботі [14] було рекомендовано для аналізу забруднення високо мінералізованих підземних вод в районах впливу промислових підприємств, де ГДК для питних вод за окремими показниками може перевищуватися у 10-100 разів.

Методи і процедури оцінювання показників ПЗ і комбінаторних індексів забруднення широко застосовуються в гідрометеорологічній практиці. Застосування методів з оцінювання індексів забруднення вод по відношенню до певного рівня порогових значень безпечного використання підземних вод, які рекомендовані у [15] також є виправданим у якості одного із елементів процедури оцінки безпеки для планування промислової діяльності на майданчику після приведення його у безпечний стан. На відміну від можливості очищення території і колишніх інженерних об'єктів на майданчиках колишніх уранових виробництв, залишки переробки уранових руд у хвостосховищах будуть зберігатися в них дуже тривалий час. Відповідно, надходження та рух до зони розвантаження забруднюючих речовин, які вже надійшли з фільтраційними потоками у підземні водоносні горизонти, є дуже тривалим процесом (сотні років). Тому навіть після можливого спорудження необхідних інженерних фільтраційних бар'єрів, забруднюючі речовини, що вже надійшли у підземні води будуть тут також залишатися десятки і сотні років протягом часу їх повного самоочищення.

У таких умовах згідно із міжнародною практикою стримуючим фактором для звільнення від регуляторного контролю і вибір оптимальних опцій перепрофілювання виробництва на об'єктах і території майданчиків спадщини уранового виробництва можуть стати невизначеність гарантій безпеки гіпотетичного водокористування і необхідність заходів контролю забруднення підземних вод [14,15].

За величиною показників питомого комбінаторного індексу забруднення (ПКІЗ) води для свердловин зони впливу хвостосховищ було визначено відповідність їх до певного класу якості, які за аналогією застосування у Керівництві [15] для інтерпретації результатів моніторингу якості підземних вод у зонах техногенного забруднення по відношенню до рекомендованого ГДК для питного водопостачання визначали за приналежністю до п'яти класів якості води: I клас слабо забруднена (1), II клас забруднена (1-2), III клас брудна (2-4), IV клас дуже брудна (4-11), V клас екстремально брудна (>11) [14, 16].

Для спрощеної оцінки якості води для обраних хімічних показників ($n=8$) розраховували індекс забруднення (ІЗ), що характеризує усереднену величину перевищення показника ПЗ для обраної кількості показників.

$$З = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n KK_{ПЗi} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{C_{ПЗi}}$$

В гідрометеорологічній практиці спостережень за хімізмом вод, показник ІЗ використовується для оцінки стану поверхневих вод за певними 6 показниками, для яких була розроблена відповідна класифікація.

Для хімічних показників підземних вод на промислових майданчиків із використанням визначених восьми показників хімізму вод, дещо модернізований підхід співставлення показників ІЗ та ПКІЗ дозволили також встановити градацію діапазонів коливань ІЗ для підземних вод промислового майданчика ПХЗ відповідно до категорії рівня забруднення, які надано у табл. 1.

Таблиця 1. Клас якості вод за величиною ПКІЗ і ІЗ

Клас	I	II	III		IV				V
розряд			а	б	а	б	в	г	
категорія			1	2	1	2	3	4	
ПКІЗ	1	1-2	2-3	3-4	4-6	6-8	8-10	10-11	≥ 11
ІЗ	< 0,5	0,5-1,0	1,0-1,5	1,5-2,5	2,5-3,5	3,5-6,0	6,0-8,5	8,5-11	≥ 11

Для оцінки змін у часі і просторі показників мінералізації вод відносно встановленого середнього значення за попередні роки використовували коефіцієнт галинності [17].

Для наочного зображення даних про хімічний склад природних вод використано дещо модернізований підхід застосування формули Курлова, який дозволяє виражати хімічний склад води у вигляді псевдодробу, для якого у чисельнику зліва направо записують аніони у порядку зменшення їх кількості (в %) речовини, а у знаменнику – таким же чином записуються катіони. Значення у відсотках щодо катіонів і аніонів округляються до цілих чисел. Ліворуч від дробу дається загальна мінералізація води. Модернізований підхід, який використано у даному дослідженні, що у вигляді псевдодробу надаються не абсолютні величини визначені у %, а у вигляді перевищення фактичного вмісту макроіонів хімізму вод над фоновим рівнем їх вмісту за межами впливу хвостосховища або обраними пороговими значеннями (ПЗ), які мають бути встановлені для кожного промислового майданчика.

Для спрощення надання та аналізу узагальнюючої інформації про основні макроіонів, що складають поточний рівень забруднення вод, за аналогією із формулою сольового складу Курлова, були розраховані формули перевищення вмісту основних макроіонів у воді над визначеними пороговими значеннями для даного майданчика і фоновими концентраціями (за межами впливу хвостосховищ).

У якості прикладу такий підхід розкрито у формульному запису гіпотетичного хімічного складу вод у свердловинах нижче по потоку від місця надходження високомінералізованих вод у верхній алювіальний горизонт у випадку оцінки просторової зміни показників забруднення вод.

$$K_G 1,0 \frac{SO_4^{2-} 4,8 Cl^- 2,2 HCO_3^- 1,5 NO_3^- 0,9}{Na^+ 2,3 Mg^{2+} 1,8 Ca^{2+} 0,9 HN^{4+} 0,9}$$

де K_G – коефіцієнт галинності, SO_4^{2-} – сульфат-іон, Cl^- – хлор-іон, HCO_3^- – гідрокарбонат-іон, NO_3^- – нітрат-іон, Na^+ – натрій-іон, Mg^{2+} – магній-іон, Ca^{2+} – кальцій-іон, HN^{4+} – іон амонію; числові значення – кількість разів перевищення над визначеним фоновим вмістом основних макроіонів у воді або прийнятими ПЗ.

Типові характеристики вмісту основних макроіонів у воді алювіального горизонту, а також формули ічного складу вод наведені у табл. 2 і 3.

Результати дослідження та їх обговорення. У відповідності до розглянутого вище методу першим етапом оцінки було – визначити певні фонові умови формування хімічного складу підземних вод на промисловому майданчику, із якими можна було б порівнювати основні характеристики і тенденції формування хімічного складу вод у межах впливу залишків уранового виробництва у хвостосховищах, які розглядаються у якості основного джерела формування забруднення підземних вод.

У якості таких даних використано результати спостережень у свердловині 1-3П для алювіального водоносного горизонту підземних вод за межами впливу вод техногенного забруднення у тілі хвостосховищ, яка розташована вище по лінії току підземних вод за межами розташування хвостосховища «Західне» (табл. 2).

У табл. 2 наведено результати вибірки мінімальних (10% квантиль) і високих (90% квантиль) значень даних спостережень хімічного складу вод за межами впливу хвостосховища «Західне» (свердловина 1-3П). За результатами статистичної обробки багаторічних даних спостережень, значення мінімальних концентрацій макроіонів (10% квантиль) було обрано у якості фонового рівня для даного майданчика (обумовленого дією, головним чином, природних факторів). Верхня межа даних цієї вибірки (90% квантиль) дає уявлення про варіації забруднення вод обумовленого впливом інших факторів (зокрема, промислового майданчика і діяльності промислових підприємств). Так, значно вищі за фоновий рівень вміст нітратів NO_3^- може бути результатом випадків забруднення прилеглої до спостережницької свердловини 1-3П відстійників колишнього підприємства АМОФОС, що займалося виробництвом нітратних добрив [1].

Таблиця 2. Оцінка типового вмісту головних іонів у воді алювіального водоносного горизонту за межами впливу хвостосховищ, зонах ореолу розповсюдження забруднених вод і порогових значень (ПЗ), мг/дм³

Свердловина (квантиль вибірки)	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Σ
Підземні води за межами впливу хвостосховища «Західне»									
1-3П (10% кв)	450	198	43	31	37	87	135	0,2	980
1-3П (90% кв)	680	330	120	975	200	150	270	1,5	2740
Підземні води зони впливу хвостосховищ «Західне» і «Центральний яр» (90% кв)									
2-3П (3Х)	700	1650	51765	80	25	225	34025	200	88670
3-3П (3Х)	3175	1721	780	6160	742	486	3040	25	16125
6495 (ЦЯ)	680	2260	330	41	225	470	320	185	4510
Порогові значення (ПЗ) вмісту макроіонів для промислового майданчика ВО «ПХЗ»									
ПЗ	680*	500	350	50	130	80	200	20**	1500

Примітки: * - верхня межа (90% квантиль) вмісту карбонат іонів у воді зони промислового впливу за межами хвостосховища «Західне», ** - рівень допустимого скиду промислових вод

Згідно з Керівництвом [15], у якості фонових рівнів також розглядалися дані зі свердловин 110 і 36D, які значно віддалені від місця розташування основних хвостосховищ виробничого майданчика, а також хвостосховища «Дніпровське». Але у водах цих свердловин були визначено значно вищі за фонові рівні вмісту сульфат-іонів (1100-1500 мг/дм³) і кальцію, концентрація якого майже втричі перевищувала фоновий вміст кальцій-іону у воді промислового майданчика. Такі високі концентрації цих показників хімічного складу підземних вод верхнього водоносного горизонту, вірогідно, є результатом впливу фосфогіпсового покриття на поверхні хвостосховища «Дніпровське» [18]. Складовою мінерального складу фосфогіпсу якого є сульфат кальцію, який протягом десятиліть під впливом водної і вітрової ерозії поширювався на прилеглі території і також у вигляді продуктів вилугування у підземні води місця розташування хвостосховища. Про це свідчить і підвищений, порівняно із іншими пунктами спостережень, вміст сульфатів і кальцію у підземних водах в усіх свердловинах зони спостережень навколо хвостосховища «Дніпровське» [7]. Тому результати спостережень за хімічним складом вод свердловин 110 і 36D не враховували на етапі оцінки фонових показників забруднення території промислової зони, зокрема для техногенно-підвищених концентрацій вмісту сульфатів і кальцію.

У табл. 2 також наведено обрані порогові значення (згідно з Керівництвом [15]) вмісту макроіонів води на промисловому майданчику, які дозволили виконати порівняльну оцінку якості вод за показниками індексів забруднення вод (ІЗ і ПКІЗ). Для визначення порогових показників забруднення використано показники ГДК для основних 6-ти показників макроіонів у відповідності із [19]. Для зон промислового впливу у даній роботі у якості показника ПЗ для вмісту карбонатів у воді прийнято 680 мг/дм³, що є верхнім рівнем (90% квантиль) промислового фону на майданчику у свердловині 1-3П, а для вмісту іону амонію на рівні дозволених скидів промислових підприємств у довкілля (20 мг/дм³). Такий підхід дозволив охарактеризувати відносний вплив надходження фільтраційних вод із хвостосховищ і виконати оцінку їх якості за всіма основними компонентами хімічного складу.

Результати хімічного складу підземних вод техногенного горизонту (порові води) і води алювіального водоносного горизонту під хвостосховищами, представлені у Таблиці 3, свідчать про те, що такі високомінералізовані води можуть мати різний склад домінуючих іонів сольового складу. Дані у табл. 3 свідчать про те, що накопичені у різних хвостосховищах залишки технологічних хімічних розчинів, які містилися у хвостах уранового виробництва, відповідно до певної технології гідрометалургійної переробки, у різні проміжки часу їх заповнення, мають різний хімічний склад. Так у сольовому складі вод техногенного горизонту хвостосховища «Західне» (свердловина 2-3П) домінують іони хлориду та натрію. У свердловині алювіального горизонту під хвостосховищем (3-3П)

домінують нітрат-, сульфат- і гідрокарбонат-іони, а у катіонному складі вод іони натрію. У техногенному горизонті підземних вод хвостосховища «Центральний яр» домінують сульфат-іони та іони магнію. Такі відмінності складу хвостосховищ впливають на хімічний склад підземних вод (у різних пропорціях) у зоні їх впливу на різній відстані по лінії току.

Таблиця 3. Оцінка формул хімічного складу вод, а також індексів їх забруднення для фонового рівня і для зони ореолу розповсюдження фронту забруднення, що сформувалися у тілі хвостосховищ залишків переробки уранових руд

№ сверд	Хімічний склад		Оцінка забруднення	
	МФА	ФК	ІЗ, n=8	ПКІЗ, n=8
Природний і промисловий фон хімічного складу вод за межами впливу хвостосховища				
1-ЗП (10% кв.)	$C_{II6-1,0}^{Mg,Na}$	M1,0 $\frac{HCO_3^- 56 SO_4^{2-} 30 Cl^- 9 NO_3^- 4}{Mg^{2+} 48 Na^+ 36 Ca^{2+} 16 HN^{4+} 0,1}$	0,6	1,6
1-ЗП (90% кв.)	$C_{II6-2,3}^{Mg,Ca,Na}$	M2,3 $\frac{HCO_3^- 41 SO_4^{2-} 20 Cl^- 7 NO_3^- 32}{Mg^{2+} 39 Ca^{2+} 34 Na^+ 28 HN^{4+} 0,1}$	2,4	3,2
Хімічний склад і показники індексів забруднення вод у зоні впливу хвостосховищ (90% кв)				
2-ЗП	$C_{IIIa-88,7}^{Na}$	M88,7 $\frac{Cl^- 96 SO_4^{2-} 2 HCO_3^- 1 NO_3^- 1}{Na^+ 98 Mg^{2+} 1 Ca^{2+} 0,1 HN^{4+} 1}$	36,4	8,9
3-ЗП	$C_{IIb-16,1}^{Na}$	M15,3 $\frac{HCO_3^- 25 Cl^- 1 SO_4^{2-} 17 NO_3^- 47}{Na^+ 62 Mg^{2+} 19 Ca^{2+} 17 HN^{4+} 1}$	20,5	8,6
6594 (ЦЯ)	$S_{II6-4,5}^{Mg}$	M3,9 $\frac{SO_4^{2-} 69 HCO_3^- 16 Cl^- 14 NO_3^- 1}{Mg^{2+} 52 Na^+ 19 Ca^{2+} 15 HN^{4+} 14}$	3,3	3,9

Примітки: МФА - модернізована формула Альокіна, ФК - формула Курлова, ІЗ – індекс забруднення, ПКІЗ – питомий комбінаторний індекс забруднення, n – кількість показників

Діапазон варіації можливих концентрацій макроіонів у хімічному складі вод по відношенню до порогових значень (ПЗ) у вигляді показників індексів забруднення у Таблиці 3 також свідчать, що у зонах фонового і промислового навантаження за межами виносу хвостосховищ показники індексу забруднення вод знаходяться на рівні фонових або вище (до 2,6 разів), тоді як у мінералізованих водах основного ореолу виносу вод із хвостосховищ оцінено перевищення до 20-40 разів, а за показниками питомих комбінаторних індексів забруднення води можна віднести до рівня «екстремально-забруднених».

Комплексні оцінки перевищення домінуючих іонів у воді над фоновими, що характеризують вплив та поширення ореолу забруднення, показані із застосуванням модернізованої формули Курлова, а трансформація хімічного складу вод - із застосуванням модернізованої формули Альокіна (Таблиця 4 і 5). В цих же таблицях наведено розраховані індекси і класи забруднення вод і відносні коефіцієнти галінності, що свідчать про загальні тенденції зміни мінералізації вод.

У якості супутнього параметру, що визначає поширення ореолу забруднення від хвостосховищ залишків уранового виробництва, у цьому дослідженні обрано рівень сумарної активності ізотопів урану ($^{238+234}U$), що також наводиться у таблицях 4 і 5. Вміст ізотопів урану у воді верхнього алювіального горизонту вище за потоком підземних вод зони впливу хвостосховищ «Західне» і «Центральний Яр» визначається у діапазоні 0,4-0,8 Бк/дм³, який можна вважати фоновим для промислового майданчика колишнього ВО «ПХЗ».

Хвостосховище «Західне» і зона впливу. Результати спостережень показали, що в тілі хвостосховища максимальну активність ізотопів урану визначено на рівні 1290 Бк/дм³ (у 2005-2009 рр. свердловина 2-ЗП). (табл. 4)

У ореолі розповсюдження від тіла хвостосховища, що сформувався за період майже 70 років від початку заповнення хвостосховища (1951-1954 рр.), води із максимальними рівнями забруднення ізотопами урану в період з 2005 р. по 2009 р. поступово рухаються у зону розвантаження і за останні 15 років перемістилися на відстань до 60 м (свердловина 3-ЗП) із поступовим зростанням активності урану у даній свердловині з 750 Бк/дм³ до 1070

Бк/дм³. На відстані 240 м – до 70-80 Бк/дм³ (2015-2021 рр., свердловина 105). На відстані 520 м і далі від хвостосховища вміст урану у воді верхнього алювіального горизонту змінювався від фонових рівнів (на рівні біля 0,40 Бк/дм³) у 2005-2009 рр. до 1,7 Бк/дм³ у 2021 р. Такі дані свідчать, що ореол високозабруднених вод ураном поки що не досягає зони розвантаження за показниками вмісту урану, а підвищені рівні урану над фоновими у межах заплави р. Коноплянка можуть бути результатом розташування тут досі не виявлених додаткових джерел забруднення вод ураном і сульфатами. Про можливість існування у заплаві р. Коноплянка додаткових джерел надходження урану і сульфатів у підземні води наведено у роботі [1], де показано, що до спорудження хвостосховища «Західне» у 1951 р. хвосты виробництва урану у перші роки функціонування «ПХЗ» після 1947 р. скидалися безпосередньо у заплавні озера р. Коноплянка.

Результати представлені табл. 5 показали, що найвищі концентрації урану у підземній воді зони впливу хвостосховищ узгоджуються із просторовим розподілом високих і підвищених рівнів мінералізації вод.

Максимальний рівень мінералізації і хімічного забруднення підземних вод техногенного горизонту у тілі хвостосховища «Західне» (св.2-3П) спостерігалися також у період з 2005 р. по 2009 р. і складали $87,5 \pm 16$ г/дм³ із домінуючим вмістом у сольовому складі хлоридів натрію, який у значних об'ємах використовували на етапах екстракції і очищення уранового концентрату, а потім разом із хвостами уранових руд скидали у хвостосховище. У якості реагенту нейтралізації кислотних розчинів використовували нітрати амонію і содові розчини. Це також пояснює високий вміст нітратів і карбонатів у хвостах спільно із хлоридами і сульфатами. Хлориди у складі підземних вод домінують у водах техногенного горизонту і поступово конкурують із сульфатами по лінії току до р. Коноплянка. Мінералізація вод по мірі їх руху у суттєво зменшується до 10-11 г/дм³ на відстані 60 м і 2,9-4,5 мг/дм³ на відстані 500-820 м від хвостосховища. Зменшення мінералізації більше ніж у 2 рази мало місце у водах техногенного горизонту протягом останніх 10 років, тоді як у свердловинах за межами ореолу вод забруднених ураном, показники мінералізації були відносно стабільні у межах 2,9-5,5 мг/дм³.

У сольовому складі вод забруднених ураном із хвостосховища домінуючими іонами були хлориди і сульфати, тоді як на відстані 520 м від хвостосховища у хімічному складі води домінуючими залишалися сульфати і карбонати. За показниками відносного зростання макроіонів у воді алювіального горизонту зони впливу хвостосховища «Західне», найбільшій нестабільній варіації росту порівняно із фоновими рівнями було визначено для концентрацій сполук нітрогену (іонів амонію і нітрат-іонів) які в процесі трансформації відповідно до відновлювальних окисно-відновних умов могли коливатися від десятків до тисяч разів в одиницях перевищення фонового рівня.

Показники індексів і відповідного класу забруднення вод також зменшувалися від зони високої мінералізації із екстремально високим рівнем забруднення до класу «дуже забруднені» у відповідності із шкалою у табл.1.

Результати наведеного аналізу даних спостережень за характеристиками хімічного складу вод свідчать, що на всій лінії току від хвостосховища до зони розвантаження у р. Коноплянка (більше 840 м) показники перевищення вмісту основних макроіонів перевищують фонові (природні і промислові). Навіть якщо припустити, що у межах заплави р. Коноплянка є невизначені додаткові джерела потенціального забруднення ураном і сульфатами, дані спостережень у свердловині 106 на відстані 520 м зростання сульфатів спостерігалось у 3-5 разів вищим, карбонатів у 2-9 разів і нітроген-іонів до 18 разів. Такі результати дозволяють вважати, що вплив виносу високомінералізованих вод із хвостосховища «Західне» за роки від початку експлуатації хвостосховища на початку 50х років минулого століття, вже досягає р. Коноплянка, принаймні за показниками суттєвого підвищеного вмісту у воді таких макроіонів як сульфати, карбонати і нітрогени над їх фоновим вмістом на промисловому майданчику.

Зменшення мінералізації з часом обумовлено зменшенням присутності сполук нітрогену (іонів амонію і нітрат-іонів). Слід відмітити, що нітратні форми знаходження нітрогену притаманні для ближньої зони хвостосховища «Західне», а амонійні – для хвостосховища «Центральний Яр», що зумовлено поширенням тут відновлювальних окисно-відновних умов.

Таблиця 5. Порівняльні характеристики змін хімічного складу підземних вод та коефіцієнтів забруднення, індексу якості води за концентрацією макроіонів у групі свердловин хвостосховища «Центральний Яр» (2005-2021 рр.)

№ свердл./ відстань від хв-ща	2005-2009 рр.					2010-2014 рр.					2015-2021 рр.				
	МКА	ІЗ	ПКІЗн	КлЗ	U ²³⁸⁺²³⁴ Бк/ДМ ³	МКА	ІЗ	ПКІЗн	КлЗ	U ²³⁸⁺²³⁴ Бк/ДМ ³	МКА	ІЗ	ПКІЗн	КлЗ	U ²³⁸⁺²³⁴ Бк/ДМ ³
1_ЦЯ, ал, 0 м.	C _{ГІВ,2,2} ^{Ca,Na}	3,2	4,3	V	0,59	C _{ГІВ,1,8} ^{Ca,Na}	2,2	3,5	III6	0,49	C _{ГІВ,2,6} ^{Na,Ca}	2,2	3,1	III6	0,39
	K _{Г1,0} Cl3,0 HCO ₃ 1,7 SO ₄ 1,5 NO ₃ 20 Ca6,0 Na1,4 Mg0,8 NH ₄ 878					K _{Г0,8} Cl4,7 HCO ₃ 1,5 SO ₄ 1,3 NO ₃ 12 Ca6,1 Na1,1 Mg1,0 NH ₄ 536					K _{Г1,2} Cl14,6 SO ₄ 2,3 HCO ₃ 1,9 NO ₃ 36 Ca8,7 Na2,8 Mg1,2 NH ₄ 593				
6593A, ал, 35 м	C _{ГІВ,1,9} ^{Mg}	1,8	3,6	III6	29,0	S _{ГІВ,3,0} ^{Mg}	2,8	4,4	V	20,1					
	K _{Г1,0} SO ₄ 2,2 HCO ₃ 1,8 Cl1,8 NO ₃ 12 Ca4,0 Mg3,8 Na0,6 NH ₄ 82,5					K _{Г1,6} SO ₄ 7,9 Cl7,1 HCO ₃ 1,4 NO ₃ 0,1 Mg5,4 Ca2,4 Na0,8 NH ₄ 125									
6594, ал, 215 м	S _{ГІВ,3,7} ^{Mg}	2,6	4,9	IVa	12,0	S _{ГІВ,2,6} ^{Mg}	1,6	4,4	IVa	4,95	S _{ГІВ,2,8} ^{Mg,Na}	1,7	3,4	III6	2,04
	K _{Г1,0} SO ₄ 10,7 Cl5,7 HCO ₃ 1,5 NO ₃ 1,7 Mg7,1 Ca5,2 Na1,7 NH ₄ 679					0,7 SO ₄ 6,4 Cl2,8 HCO ₃ 1,9 NO ₃ 0,3 Mg4,9 Ca2,1 Na1,7 NH ₄ 333					K _{Г0,7} Cl8,0 SO ₄ 7,3 HCO ₃ 0,6 NO ₃ 0,2 Ca9,1 Mg2,3 Na1,9 NH ₄ 480				
108, ал, 365 м	S _{ГІВ,3,0} ^{Ca,Mg}	5,5	5,3	V	2,15	S _{ГІВ,4,3} ^{Mg,Ca}	8,2	5,5	V	10,5	S _{ГІВ,1,6} ^{Ca,Mg}	1,7	4,1	IVa	5,75
	K _{Г1,0} Cl1,3 SO ₄ 1,0 HCO ₃ 0,5 NO ₃ 58 Ca13,2 Mg2,4 Na0,9 NH ₄ 375					K _{Г1,4} SO ₄ 3,0 Cl1,8 HCO ₃ 0,6 NO ₃ 82 Ca12,7 Mg5,0 Na1,5 NH ₄ 723					K _{Г1,4} Cl3,9 SO ₄ 2,6 HCO ₃ 0,6 NO ₃ 9,7 Ca7,8 Mg1,3 Na1,0 NH ₄ 262				
109, ал, 500 м	S _{ГІВ,5,5} ^{Ca,Mg}	10,0	5,3	V	3,08	S _{ГІВ,5,0} ^{Ca,Mg}	7,1	5,8	V	4,26	S _{ГІВ,3,1} ^{Ca,Mg}	2,4	5,3	IVa	5,62
	K _{Г1,0} Cl9,2 SO ₄ 5,6 HCO ₃ 0,7 NO ₃ 103 Ca34,1 Mg7,1 Na1,3 NH ₄ 175					K _{Г0,9} Cl6,4 SO ₄ 6,0 HCO ₃ 0,9 NO ₃ 70 Ca24,2 Mg6,5 Na1,1 NH ₄ 69					K _{Г0,6} Cl5,7 SO ₄ 6,3 HCO ₃ 1,0 NO ₃ 16 Ca17,3 Mg2,8 Na1,4 NH ₄ 13				
33Д, ал, 1065 м	S _{ГІВ,2,9} ^{Mg,Ca}	4,3	5,9	V	0,46	S _{ГІВ,2,9} ^{Mg,Ca}	3,8	5,6	V	0,57	S _{ГІВ,2,5} ^{Ca,Mg}	1,9	4,3	IVa	0,34
	K _{Г1,0} Cl3,6 SO ₄ 2,5 HCO ₃ 1,2 NO ₃ 40 Ca13,6 Mg3,8 Na0,3 NH ₄ 300					K _{Г1,0} Cl3,8 SO ₄ 2,3 HCO ₃ 1,0 NO ₃ 34 Ca11,2 Mg2,9 Na0,9 NH ₄ 293					K _{Г0,8} Cl5,2 SO ₄ 3,6 HCO ₃ 1,2 NO ₃ 11 Ca11,6 Mg2,5 Na1,0 NH ₄ 99				

Хвостосховище «Центральний Яр». Це хвостосховище було побудовано у 1950 р. шляхом перекриття природного яру дамбою на майданчику колишнього ВО «ПХЗ», куди було організовано скид залишків вилуговування і екстракції урану із доменних шлаків переробки криворізьких руд, які містили до 0,7 % урану. Відносно низький рівень вмісту урану у шлаках залізорудного виробництва порівняно із урановими рудами (до 3-7% вмісту урану), залишки переробки яких накопичувалися у хвостосховищі «Західне», відображено і у нижчих рівнях активності ізотопів урану у воді техногенного горизонту і ореолі забруднених вод від хвостосховища «Центральний Яр».

Нажаль всі спостережницькі свердловини у техногенному горизонті хвостосховища «Центральний Яр» протягом період з 2005 по 2021 р. виявилися сухими або з низькою водовіддачею. Свердловина 1-ЦЯ розташована на межі впливу верхньої частини хвостосховища і відображає практично фоновим умовам забруднення за вмістом ізотопів урану, але за хімічним складом спостерігається вплив інших, ніж хвостосховище, джерел забруднення. Свердловина №6593, розташована в алювіальному горизонті під тілом хвостосховища на відстані приблизно 35 м від його центральної частини, але протягом періоду спостережень 2015-2021 рр. вона виявилася сухою у сезон відбору (інші дані відсутні). Тому ми не маємо достовірних даних про сучасний вміст ізотопів урану і характеристики хімічного забруднення вод техногенного горизонту у тілі хвостосховища «Центральний Яр». Тому можемо лише припускати, що з моменту останнього відбору проб у 2015 р. хімічний склад води у районі розташування даної свердловини і вміст ізотопів урану суттєво не змінилися. Якщо прийняти таке припущення можна зробити наступні оцінки щодо виносу урану із хвостосховища і трансформації хімічного складу вод на шляху їх переміщення у напрямку розвантаження у р. Коноплянка.

Враховуючи недоліки мережі спостережень і недостатню кількість даних спостережень, можна припустити, що за більше ніж 70 років існування хвостосховища «Центральний Яр», ореол вод із відносно високим вмістом урану (10 Бк/дм^3 і вище) перемістився із зони хвостосховища на відстань до 300 м. Вміст урану у водах алювіального водоносного горизонту зменшувався протягом періоду з 2005 по 2014 р. по лінії току від тіла хвостосховища з показниками $30\text{-}20 \text{ Бк/дм}^3$ до рівнів, які є близькими до умовно фонового забруднення вод промислового майданчика $0,3\text{-}0,5 \text{ Бк/дм}^3$ на відстані більше 500 м від хвостосховища. Дещо підвищені рівні вмісту ізотопів урану у водах алювіального горизонту у різні роки спостережень до $2\text{-}5 \text{ Бк/дм}^3$ є результатом впливу інших можливих джерел [7] надходження урану і сульфатів у межах нижньої надзаплавної тераси р. Коноплянка (такі ж ефекти виявлено і для зони впливу хвостосховища «Західне» і описано вище).

Характерною особливістю підземних вод техногенного горизонту і найближчого ореолу алювіальних вод хвостосховища «Центральний Яр» є підвищені рівні їх кислотності ($\text{pH}=3\text{-}5$) [8] на відміну від інших хвостосховищ, де кислотність вод має показники $\text{pH}=6\text{-}8$. Одним із пояснень такої різниці у геохімічних умовах, які також впливають на формування хімічного складу вод можуть бути обставини застосування різних технологій вилуговування і нейтралізації шлаків залишків екстракції урану із збагачених уранових руд і шлаків уран містких залізних руд.

У водах зони впливу хвостосховища «Центральний Яр» на відміну від хвостосховища «Західне» спостерігаються досить рівномірний розподіл по всій довжині лінії току і у часі показників мінералізації вод у межах від 2,2 до $5,5 \text{ мг/дм}^3$.

Відносно однорідним є і хімічний склад вод із домінуванням у складі катіонів іонів магнію і кальцію, а в аніонному складі сульфат- і хлорид-іонів.

За показниками якості вод у всіх свердловинах від тих, що розташовані у тілі хвостосховища до зони розвантаження, води можна віднести до V і IV класу забруднення (екстремально забруднених і дуже забруднених) з тенденцією до зменшення класу забруднення у період 2016-2021рр..

Висновки. В даному дослідженні для оцінки багаторічних просторово-часових змін хімічного складу підземних вод у зоні впливу колишнього уран-переробного підприємства ВО «ПХЗ» були використані методи оцінювання показників забруднення на основі застосування комбінаторних індексів забруднення. Використання модернізованих методів з оцінювання індексів забруднення вод по відношенню до певного рівня фонових або

порогових значень безпечного використання підземних вод дозволило пропонувати методичний підхід для оцінки якості підземних вод на майданчиках спадщини уранових виробництва для умов потенційного звільнення їх від регулюючого контролю.

Аналіз вмісту сульфат-, хлорид-іонів і сполук нітрогену техногенного походження у хімічному складі вод алювіального водоносного горизонту території досліджень дозволив зробити припущення щодо швидкості переміщення ореолу розповсюдження значно мінералізованих і забруднених ізотопами урану вод та виявити зони з присутністю потенціальних невиявлених джерел забруднення.

Такий комплексний підхід дозволив визначити, що у алювіальному водоносному горизонті в межах майданчику «ПХЗ» у зоні впливу хвостосховищ за останні 70 років з часу їх заповнення залишками переробки уранових руд ореол забруднених вод ізотопами урану змістився від хвостосховищ на відстань біля 300 м. Натомість за показниками перевищення основних макроіонів (сульфати, хлориди, нітрогени і карбонати) над фоновими рівнями забруднення підземних вод у межах промислового майданчика за межами впливу фільтраційного виносу їх із хвостосховищ «Західне» і «Центральний Яр», можна зробити висновок, що такі води фактично вже досягли зони розвантаження у р. Коноплянка. Отримані дані дозволяють коригувати результати модельних розрахунків, які було виконано раніше, і показали суттєво більш тривалий час досягнення ореолу розповсюдження значно забруднених вод ураном (10 Бк/дм^3 і вище) р. Коноплянка.

Результати оцінок показали, що техногенно забруднених майданчиків уранового виробництва комплексне вирішення проблем їх безпеки має включати не тільки заходи контролю радіаційної безпеки, а і екологічної безпеки, зокрема за показниками хімічного забруднення підземних вод, які навіть після повного очищення території і наземних комплексів колишнього уранового виробництва, протягом дуже тривалого часу (сотні років) будуть залишатися фактором необхідного екологічного контролю, які потребують моніторингу забруднення вод.

Результати оцінки також показали необхідність оптимізації і розширення мережі спостережень за рівнями забруднення підземних вод зони впливу хвостосховищ уранового виробництва на майданчику уранової спадщини ВО «ПХЗ», які для відбору проб на вміст радіонуклідів уранового ряду у воді мають виконуватися принаймні 1 раз на рік, а за показниками хімічного складу вод не менше двох разів на рік (весняно-літній і осінньо-зимовий періоди).

Список літератури

1. Коровин Ю.Ф. От Урала до Днепра: художественно-документальные воспоминания. Днепр, «Литограф», 2017. – 309 с.
2. Процак В.П. Вивчення фізико-хімічних форм і прогнози трансформації радіонуклідів уранового ряду у хвостосховищах: звіт про науково-дослідну роботу. Київ, 2009. 118 с.
3. Voitsekhovych O., Lavrova T. Optimizing monitoring of a legacy uranium processing site. // Nuclear Engineering International. T.57. Vol. 657. 2012. P. 20-24.
4. Лаврова Т.В., Кориченський К.О., Войцехович О.В. Забруднення ґрунтів і атмосферного повітря на територіях впливу колишнього уранового виробництва ВО «Придніпровський хімічний завод» // Вісник ОНУ. Сер.: Географічні та геологічні науки. 2021. Т. 26. Вип. 2(39). С. 64-77.
5. Бугай Д.О., Джепо С.П., Скальський О.С. і др. Гідрогеологічний моніторинг і математичне моделювання радіоактивного забруднення підземних вод у Чорнобильській зоні відчуження і на уранових об'єктах колишнього придніпровського хімічного заводу (м. Кам'янське) // Геол. журн. 2018. 365(4). С. 48-57.
6. Ткаченко К.Ю., Скальський О.С., Бугай Д.О. та інші. Моніторинг техногенного забруднення підземних і поверхневих вод в зоні впливу уранових хвостосховищ Придніпровського хімічного заводу (м. Кам'янське) // Геол. журн. 2020. 372 (3). С. 17-35.
7. Бугай Д.О., Заноз Б.Ю., Лаврова Т.В. та інші. Розвиток системи моніторингу підземних вод у зоні впливу об'єктів спадщини уранового виробництва Придніпровського хімічного заводу. // Геол. журн. 2021. (4). С. 56-70.
8. Korychenskyi, K.O., Laptev, G.V., Voitsekhovych, O.V., Lavrova, T.V., Dyvak, T.I. Speciation and mobility of uranium in tailings materials at the u-production legacy site in Ukraine // Ядерна фізика та енергетика. 2018. Vol.19(3). С. 270-279.
9. Саприкін В.Ю., Бугай Д.О., Скальський О.С. Модельні оцінки інфільтраційних потоків крізь ґрунтові екрани хвостосховищ промислових відходів Придніпровського хімічного заводу (м. Кам'янське) // Збірник наукових праць ІГН НАН України. 2019. Т 12. С. 84-94.

10. ДГН 6.6.1.-6.5.001–98. Норми радіаційної безпеки України (НРБУ-97). К., 2000. 135 с.
11. Skalskyi O., Bugai D., Voitsekhovitch O. et al. Groundwater monitoring data and screening radionuclide transport modeling analyses for the uranium mill tailings at the Pridneprovsky Chemical Plant Site (Dneprodzerzhinsk, Ukraine). The New Uranium Mining Boom: Challenge and lessons learned. Berlin: Springer. 2011. P. 219–228.
12. Набиванець Б.Й., Осадчий В.І., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б. Аналітична хімія поверхневих вод. К.: Наукова думка, 2007. 456 с.
13. Хильчевський В.К., Осадчий В.І., Курило С.М. Основи гідрохімії : підручник. К. : Ніка-Центр, 2012. – 312 с.
14. Сніжко С.І. Оцінка та прогнозування якості природних вод. К.:Ніка-Центр, 2001. 264 с.
15. Керівництво № 18. Керівництво про оцінку стану підземних вод та оцінку трендів. Люксембург, 2009. 87 с.
16. Хильчевский, В.К., Курило, С.М. Исследование трансформации химического состава поверхностных вод с использованием модернизированной классификации Алекина. Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. 2020. Т. 56. С. 6-14.
17. Курило С.М. Основні тенденції багаторічних змін мінералізації води та вмісту головних іонів у річках України. // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. Т. 41, 2016. С. 85-90.
18. Кориченський К.О., Лаврова Т.В., Войцехович О.В. Екологічні і економічні аспекти безпечного утримання фосфогіпсу на майданчику колишнього уранового виробництва «Придніпровський хімічний завод» // Людина та довкілля. Проблеми неоекології . 2021. № 36. С. 96-110.
19. Державні санітарні норми і правила. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною: ДСанПіН 2.2.4-171-10. К.: МОЗ України, 2013. 24 с.

References

1. Korovin Yu.F. Ot Urala do Dnepra [From the Urals to the Dnieper]: khudozhestvenno-dokumentalnye vospominaniya. Dnepr, «Litograf», 2017. – 309 s.
2. Protsak V.P. Vyvchennia fizyko-khimichnykh form i prohnozy transformatsii radionuklidiv uranotoriivoho riadu u khvostoskhovyshchakh [Study of physicochemical forms and predictions of transformation of the uranium-thorium series radionuclides in tailings]: zvit pro naukovu-doslidnu robotu. Kyiv, 2009. 118 s.
3. Voitsekhovych O., Lavrova T. Optimizing monitoring of a legacy uranium processing site. // Nuclear Engineering International. T.57. Vol. 657. 2012. P. 20-24.
4. Lavrova T.V., Korychenskyi K.O., Voitsekhovych O.V. Zabrudnennia hruntiv i atmosferного povitria na terytoriiakh vplyvu kolyshnoho uranovoho vyrobnytstva VO «Prydniprovskiy khimichnyi zavod» [Soil and atmospheric aerosol contamination at the territories of influence of former uranium production facilities "pridniprovsky chemical plant"] // Visnyk ONU. Ser.: Heohrafichni ta heolohichni nauky. 2021. T. 26. Vyp. 2(39). S. 64-77.
5. Bugai D.O., Dzhepo S.P., Skalskyi A.S. y dr. Hidroheolohichni monitorynh i matematychno modeliuвання radioaktyvnoho zabrudnennia pidzemnykh vod u Chornobylskii zoni vidchuzhennia i na uranovykh ob'ektakh kolyshnoho prydniprovskoho khimichnoho zavodu (m. Kam'ianske) [Groundwater monitoring and mathematical modeling of radioactive contamination of groundwater in chernobyl exclusion zone and for the uranium facilities of the former pridneprovsky chemical plant (Kamyanske)] // Geol. zhurn. 2018. 365(4). S. 48-57.
6. Tkachenko K.Yu., Skalskyi O.S., Buhai D.O. ta insh. Monitorynh tekhnogennoho zabrudnennia pidzemnykh i poverkhnevnykh vod v zoni vplyvu uranovykh khvostoskhovyshch Prydniprovskoho khimichnoho zavodu (m. Kam'ianske) [Monitoring of technogenic contamination of groundwater and surface water in the zone of influence of uranium tailings of the Pridneprovsky Chemical Plant (Kamyanske)] // Heol. zhurn. 2020. 372 (3). S. 17-35.
7. Bugai D.O., Zanoz B.Yu., Lavrova T.V. ta insh. Rozvytok systemy monitorynhu pidzemnykh vod u zoni vplyvu ob'ektiv spadshchyny uranovoho vyrobnytstva Prydniprovskoho khimichnoho zavodu [Development of the groundwater monitoring system In the zone of influence of uranium production legacy facilities of the Prydniprovsky chemical plant] // Heol. zhurn . 2021. (4). S. 56-70.
8. Korychenskyi, K.O., Laptev, G.V., Voitsekhovych, O.V., Lavrova, T.V., Dyvak, T.I. Speciation and mobility of uranium in tailings materials at the u-production legacy site in Ukraine // Yaderna fizyka ta enerhetyka. 2018. Vol.19(3). S. 270-279.
9. Saprykin V.Yu., Bugai D.O., Skalskyi O.S. Modelni otsinky infiltratsiinykh potokiv kriz gruntovi ekrany khvostoskhovyshch promyslovykh vidkhodiv Prydniprovskoho khimichnoho zavodu (m. Kam'ianske) [Model estimation of moisture infiltration rates through engineered soil covers of the uranium mill tailings at the pridneprovsky chemical plant (Kamianske)] // Zbirnyk naukovykh prats IHN NAN Ukrainy. 2019. T 12. S. 84-94.
10. DHN 6.6.1.-6.5.001–98. Normy radiatsiinoi bezpeky Ukrainy (NRBU-97) [Radiation safety standards]. K., 2000. 135 s.

11. Skalskyi O., Bugai D., Voitsekhovitch O. et al. Groundwater monitoring data and screening radionuclide transport modeling analyses for the uranium mill tailings at the Pridneprovsky Chemical Plant Site (Dneprodzerginsk, Ukraine). The New Uranium Mining Boom: Challenge and lessons learned. Berlin: Springer. 2011. P. 219–228.
12. Nabyvanets B.Y., Osadchyi V.I., Osadcha N.M., Nabyvanets Yu.B. Analitichna khimiia poverkhnevyykh vod [Analytical chemistry of surface waters] K.: Naukova dumka, 2007. 456 s.
13. Khilchevskiy V.K., Osadchyi V.I., Kurylo S.M. Osnovy hidrokhemii [Basics of hydrochemistry] : pidruchnyk. K. : Nika-Tsentr, 2012. – 312 s.
14. Snizhko S.I. Otsinka ta prohnozuvannya yakosti pryrodnykh vod [Evaluation and forecasting of the natural waters quality]. K.:Nika-Tsentr, 2001. 264 s.
15. Kerivnytstvo № 18. Kerivnytstvo pro otsinku stanu pidzemnykh vod ta otsinku trendiv [Guidance on Groundwater Status Assessment and Trend Assessment]. Liuksemburh, 2009. 87 s.
16. Khilchevskiy, V.K., Kurylo, S.M. Issledovanie transformatsii khimicheskogo sostava poverkhnostnykh vod s ispolzovaniem modernizirovannoy klassifikatsii Alekina. Gidrologiya, gidrokhemiya i gidroekologiya. 2020. T. 56. S. 6-14.
17. Kurylo S.M. Osnovni tendentsii bahatorichnykh zmin mineralizatsii vody ta vmistu holovnykh ioniv u richkakh Ukrainy [Main trends of the hydrochemical regime of river waters of Ukraine]. // Hidrologiia, hidrokhemii i hidroekologii. T. 41, 2016. S. 85-90.
18. Korychenskyi K.O., Lavrova T.V., Voitsekhovych O.V. Ekologichni i ekonomichni aspekty bezpechnoho utrymannia fosfohipsu na maidanchyku kolyshnoho uranovoho vyrobnytstva «Prydniprovskiy khimichnyi zavod» [Ecological and economic aspects of phosphogypsum safety management at the former uranium production site “Pridniproivsky chemical plant”] // Liudyna ta dovkillia. Problemy neoekologii . 2021. № 36. S. 96-110.
19. Derzhavni sanitarni normy i pravyla. Hihienichni vymohy do vody pytnoi, pryznachenoj dlia spozhyvannya liudynoiu [State sanitary norms and rules. Hygienic requirements for drinking water intended for human consumption]: DSanPiN 2.2.4-171-10. K.: MOZ Ukrainy, 2013. 24 s.

Assessment of temporal and space-time changes of groundwater chemical composition at the “Pridniproivsky chemical plant” uranium production legacy site

Lavrova T.V., Korychenskyi K.O., Voitsekhovych O.V.

This study provides an analysis of data from long-term (2005-2021) observations of the chemical composition of groundwater in the impact zone of the former uranium ore processing enterprise (Production Union Prydniprovskiy Chemical Plant (PU “PChP”) in the city of Kamianske, in particular, areas of near-surface tailings of uranium ore processed residues (“Zapadnoe”, “Central Yar” and others). All tailings on the site of the former PU “PChP” were built without installation of anti-permeable barriers, and therefore under the influence of atmospheric precipitation, the water, formed in the tailings body, highly contaminated of uranium series radionuclides and residues of chemical reagents, can penetrate to the groundwater aquifers, with which they spread beyond the limits of their technological localization in tailings. In addition, the entire territory of the former industrial site of mining and chemical production “PChP” is a complex of former enterprises, septic tanks, production waste holding sites, warehouses of chemical reagents and residues of former production, which are also sources of man-made pollution of the territory and influence on chronic pollution of groundwater. Therefore, environmental monitoring programs in the impact zone of tailings impoundments included not only monitoring of indicators of the content of uranium series radionuclides in elements of the natural environment, but also studying of the chemical composition of waters. The analysis of observation data during the period from 2005 to 2021 was carried out in order to assess the extent of the spread of polluted waters beyond the limits of the location of the tailings ponds, to identify major macroions in the composition of groundwater as indicators for assessing the spread of the contamination plume beyond the boundaries of the tailings ponds, as well as to identify patterns of formation the groundwater quality within the site under the influence of man-made and natural factors. It is shown that the mineralization of groundwater, as well as its chemical composition, significantly changed as the sampling site moved away from the tailings. Changes in the chemical composition of water and the dominant content of the major macroions at different distances from the tailing’s ponds made it possible to determine the difference in the characteristics of the influence of infiltration waters from the source of the tailing’s ponds and scattered sources of pollution within the boundaries of the PChP site along the groundwater flow line. The main factors of uncertainty in the estimations of the formation of groundwater chemistry in the zone of the industrial complex are shown, which must be taken into account for the development of the network of monitoring observations.

Key words uranium production legacy site, tailings, groundwater, chemical composition, uranium isotopes, quality assessment, long-term changes.

Надійшла до редакції 09.09.2022