



УДК 628.31:546.791

<http://dx.doi.org/dopovidi2016.03.113>

Член-кореспондент НАН України Б. Ю. Корнілович¹, Ю. Й. Кошик²,
І. А. Ковальчук³, О. О. Хлопась³, О. Є. Бащак³

¹НТУ України “Київський політехнічний інститут”

²УкрНДПРІ промислової технології, Жовті Води

³Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, Київ

E-mail: kov_irina73@mail.ru

Захист підземних вод від забруднення сполуками урану за допомогою проникних реакційних бар'єрів

Охарактеризовано стан підземних вод в одному з найбільш небезпечних з екологічної точки зору місць у центрі уранової промисловості України – м. Жовті Води, біля найбільшого хвостосховища відходів переробки уранових руд. Для вивчення особливостей очищення підземних вод від уранового забруднення запропоновано просту конструкцію експериментального проникного реакційного бар'єра (ПРБ), що включає ряд свердловин, які заповнені різним за природою реакційним матеріалом: неорганічним (порошок нульвалентного заліза), органічним (кісткове борошно та сульфатредуквальні бактерії) та комбінованим завантаженням. Роботи по встановленню експериментального ПРБ були проведені восени 2011 р. Дворічний моніторинг стану підземних вод у місці встановлення дослідного бар'єра з активним сорбційно-відновлювальним завантаженням неорганічної та органічної природи свідчить про зменшення концентрації урану практично вдвічі: з 0,38 до 0,15–0,07 мг/дм³.

Ключові слова: підземні води, уран, проникний реакційний бар'єр, нульвалентне залізо, мікробіологічне відновлення.

Однією з актуальних екологічних проблем в Україні, що потребує свого вирішення, є погіршення стану навколишнього середовища в місцях видобутку і переробки уранових руд, який зазнає істотного негативного впливу внаслідок забруднення водного басейну сполуками урану [1–3]. Серед сучасних методів захисту підземних вод від органічних і неорганічних забруднювачів широкого поширення в світовій практиці, особливо в США, знайшли так звані проникні реакційні бар'єри (ПРБ) [4–6]. Останні встановлюються в ґрунті на шляху руху забруднених вод і містять хімічно активні речовини, які сорбують неорганічні або розкладають органічні токсиканти. Як активне завантаження були успішно апробовані різноманітні речовини: цеоліти, гідроксіапатит, сполуки заліза та ін. [5].

© Б. Ю. Корнілович, Ю. Й. Кошик, І. А. Ковальчук, О. О. Хлопась, О. Є. Бащак, 2016

Найбільш використовуваною речовиною для завантаження бар'єрів є нульвалентне залізо, механізм дії якого може поєднувати як сорбцію високодисперсними продуктами окиснення заліза катіонних чи аніонних форм забруднювачів, так і їх відновлення за рахунок перебігу відповідних окисно-відновних реакцій з осадженням нерозчинних продуктів, що утворюються [4–6]. Перспективним є і використання в бар'єрах біологічно індукованих відновних реакцій за рахунок сульфатредуквальних бактерій (СРБ) [7]. Водночас ефективність використання ПРБ, в тому числі для видалення сполук урану, обумовлена насамперед хімічною природою забруднювача та сольовим складом підземних вод і потребує фізико-хімічного обґрунтування застосування того чи іншого реагенту в складі активного завантаження.

Раніше нами в лабораторних умовах було вивчено процеси видалення з вод сполук урану з використанням біоредукторів на основі місцевого біоконсорціуму з одного із забруднених ураном районів України (м. Жовті Води), а також нульвалентного заліза, що можуть бути використані як можливі активні компоненти ПРБ [3, 8].

Метою даної роботи є вивчення особливостей використання технології ПРБ для захисту навколишнього середовища від сполук урану на прикладі забруднених підземних вод у центрі уранової промисловості України — м. Жовті Води (Дніпропетровська область).

Об'єктом дослідження були підземні води в районі розташування хвостосховища “Щ” відходів переробки уранових руд, де найбільш можливе забруднення підземних вод сполуками урану. Хвостосховище розташоване в 1,5 км на південь від м. Жовті Води у балці Щербаківська і містить рідкі та тверді технологічні відходи гідрометалургійного заводу (пульпа від гідрометалургійної переробки уранової руди, відходи миття та дезактивації обладнання тощо), а також шламові стоки і промислові стоки станції нейтралізації сульфатнокислотного цеху, що входить до складу заводу.

Загальна площа старої частини хвостосховища, що наразі використовується як резервне, становить 98,4 га, а нової частини, яка знаходиться в експлуатації, — 151,8 га. Найближчими до хвостосховища водотоками є ріки Жовта та Зелена.

Хімічний склад підземних вод визначається хімічним складом шламових вод чаші хвостосховища. Внаслідок фільтрації вод через дно хвостосховища навколо нього сформувалися ореоли забруднення нітратами і сульфатами, які практично збігаються. Підземні води мінералізовані (сухий залишок 1,1–8,1 г/дм³). Води в основному сульфатні, магнієво-натрієві, лужні (рН 6,8–8,0), дуже тверді (загальна твердість 12,04–36,97 мг-екв/дм³). Однак найбільш небезпечним є забруднення підземних вод сполуками урану, вміст якого в підземних водах може сягати 0,2–0,3 мг/дм³ [9, 10].

На підставі аналізу геологічної будови району розташування хвостосховища “Щ” та його гідрогеологічних характеристик визначено, що найбільш перспективною для дослідження особливостей застосування ПРБ є ділянка в тальвегу балки Щербаківська біля р. Жовта (рис. 1). Гідрогеологічний розріз у цьому місці складається тільки з водоносного горизонту кристалічних порід докембрію і продуктів їх вивітрювання, а інші водоносні горизонти, що поширені в районі хвостосховища, виклинюються. Геологічний розріз представлений сучасним ґрунтово-рослинним шаром потужністю 0,9 м; алювіальним суглинком чорного кольору — 2,6 м та корою вивітрювання кристалічних порід — жорстково-щелебеними утвореннями — 2,5 м. Кристалічні породи докембрію залягають з глибини 6,0 м.

Для визначення особливостей застосування різних за природою активних матеріалів була запропонована проста конструкція експериментального ПРБ, що являла собою ряд заповнених активним матеріалом свердловин. Така конструкція складалася з 21 техноло-

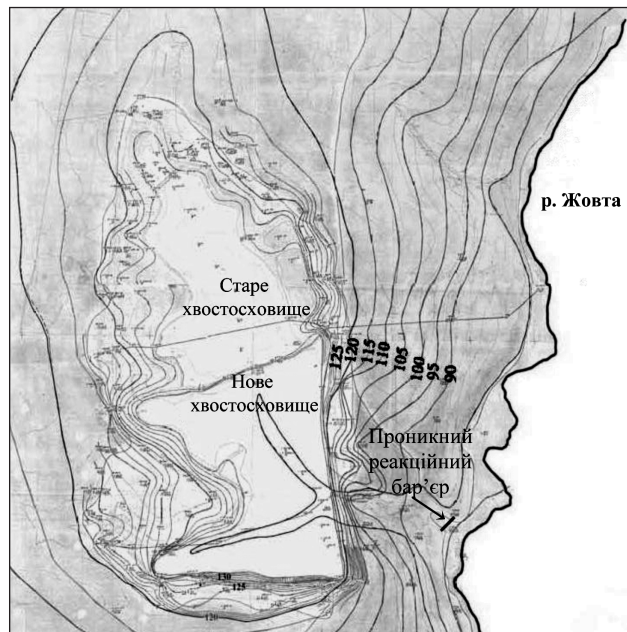


Рис. 1. Гідрогеологічна карта хвостосховища

гічної та 8 моніторингових свердловин. Беручи до уваги необхідність визначення ефективності різних за природою типів матеріалів, технологічні свердловини були об'єднані в три групи по 7 свердловин. Попереду та після кожної групи свердловин, відповідно руху підземних вод, були пробурені моніторингові свердловини. Дві моніторингові свердловини були розташовані посередині між двома групами технологічних свердловин.

За результатами оцінки кількісних характеристик фільтраційного потоку на основі математичного моделювання (програмний комплекс VISUAL MODFLOW v. 2.8.2) визначено, що основний потік підземних вод проходить у корі вивітрювання кристалічних порід і становить 93,8% загального потоку водоносного горизонту. Тому глибина свердловин з активним матеріалом була встановлена до досягнення кристалічних порід.

Роботи по встановленню експериментального ПРБ були проведені восени 2011 р. Технологічні свердловини з діаметром 350 мм були пробурені на відстані 350 мм одна від одної. Діаметр моніторингових свердловин становив 135 мм. Глибина свердловин дорівнювала 6 м. План розташування свердловин наведений на рис. 2.

Як активні реагенти в дослідному ПРБ було використано неорганічне, органічне та комбіноване завантаження. Відповідно до результатів проведених нами попередніх досліджень [3, 8] свердловини першої групи були завантажені сумішшю порошку дисперсного нульвалентного заліза (активна складова) та гравію (інертний носій). Свердловини другої групи містили комбіноване завантаження: як активну неорганічну складову використовували порошок дисперсного нульвалентного заліза та гравій, а як органічну — кісткове борошно, осад міських станцій аерації та тирсу. В свердловинах третьої групи було використано тільки органічне завантаження — кісткове борошно, осад міських станцій аерації та тирса разом з гравієм.

Дослідження ефективності ПРБ проводили протягом двох років. Аналіз складу підземних вод здійснювали за стандартними методиками [11]. Концентрацію урану в зразках води

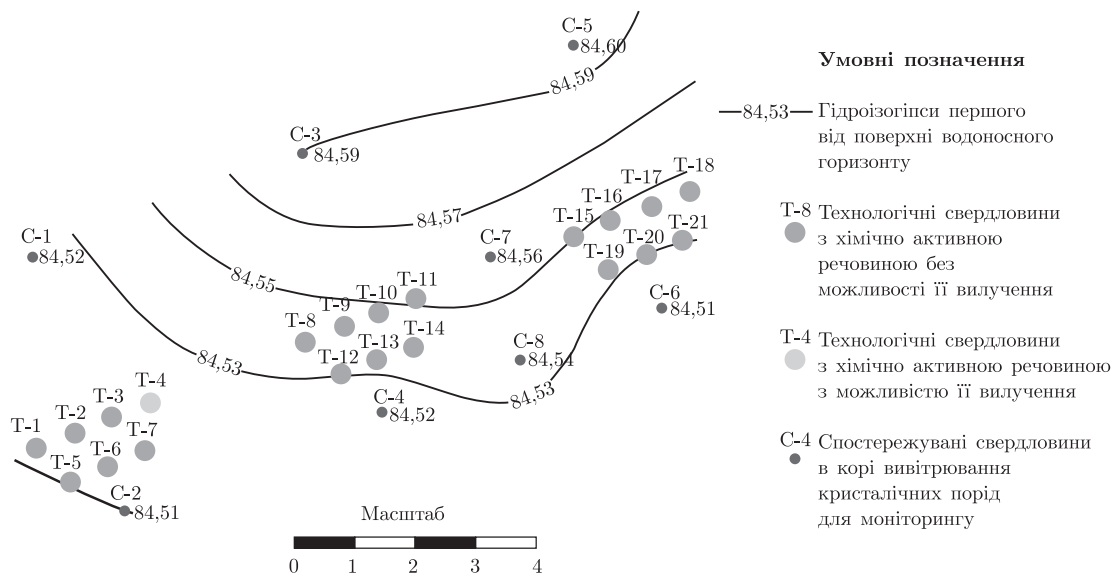


Рис. 2. Карта розміщення ділянок свердловин ПРБ (станом на 21.08.2012)

визначали спектрофотометричним методом з використанням Арсеназо III при $\lambda = 665$ нм.

Результати хімічного аналізу зразків підземних вод з району хвостосховища перед встановленням ПРБ наведено в табл. 1.

Моніторинг рівня підземних вод в свердловинах (рис. 3) вказує на значний вплив метеорологічних факторів на його положення: максимальні значення спостерігалися в період весняного танення снігу і паводка (лютий – травень 2012 р. та лютий – червень 2013 р.), а мінімальні – в посушливий літньо-осінній період (серпень – вересень 2012 р.). Різниця в показниках рівня за ці періоди становила ~ 1 м.

Загальний аналіз гідродинамічного режиму водоносного горизонту на ділянці ПРБ за час спостережень показав наявність змін в напрямку руху підземних вод у різні періоди. Так, за картами гідроізогіпс, більшу частину року рух підземних вод спрямований вздовж тальвегу балки в бік гирла р. Жовта. Навесні, в зв'язку із підняттям рівня води в річці, різниця між показниками рівня води в моніторингових свердловинах до і після бар'єра стає меншою, ніж в інші періоди, що обумовлює деяке відхилення напрямку руху підземних вод від напрямку вздовж тальвегу балки.

Одержані результати по зміні загального вмісту природних радіонуклідів (^{234}U , ^{235}U та

Таблиця 1. Хімічний склад підземної води, мг/дм³ (рН 7,2)

Складова	Концентрація	Складова	Концентрація
Ca^{2+}	576	$\text{U}_{\text{заг}}$	0,42
Mg^{2+}	209	Ni^{2+}	< 0,05
$\text{Na}^{+} + \text{K}^{+}$	391	Cu^{2+}	< 0,03
NH_4^{+}	0,92	$\text{Co}_{\text{заг}}$	< 0,06
HCO_3^{-}	448	$\text{Mn}_{\text{заг}}$	0,10
Cl^{-}	182	Zn^{2+}	< 0,01
SO_4^{2-}	2832	Pb^{2+}	< 0,19
NO_3^{-}	125	Cd^{2+}	< 0,01
$\text{Fe}_{\text{заг}}$	0,05	Мінералізація	4693

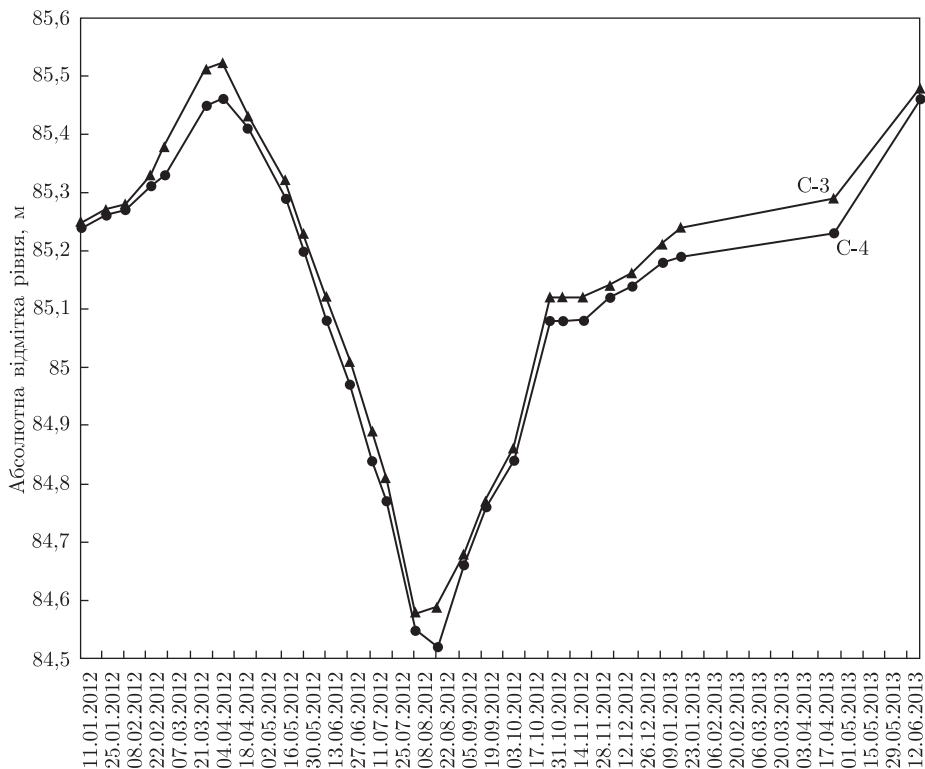


Рис. 3. Графік коливання рівня підземних вод з часом в свердловинах С-3, С-4

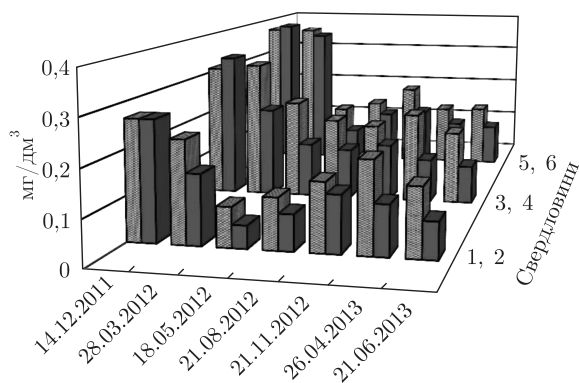


Рис. 4. Розподіл урану в ґрунтових водах на території розміщення ПРБ: □ — перед ПРБ (свердловини 1, 3, 5), ■ — після ПРБ (свердловини 2, 4, 6)

^{238}U) у підземних водах у місці розташування ПРБ вказують на значне зменшення радіоактивного забруднення у водному потоці після бар'єра (рис. 4). Механізм видалення урану з води включає як сорбцію іонів уранілу UO_2^{2+} та інших розчинних форм шестивалентного урану ($(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, UO_2OH^+ , $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ та ін.) на поверхні компонентів ПРБ, так і його відновлення до чотиривалентного стану, з утворенням нерозчинних сполук [3, 12, 13]. Найбільший ефект спостерігається біля тих частин бар'єра, що містять порошок Fe^0 (моніторингові свердловини 1 і 2 — порошок Fe^0 і гравій, моніторингові свердловини 3 і 4 — порошок Fe^0 разом з кістковим борошном, оса-

дом міських станцій аерації, тирсою та гравієм).

Менший ефект спостерігається після виключно біологічного завантаження (моніторингові свердловини 5 і 6) внаслідок глинисто-піщаного характеру ґрунтів біля хвостосховища урановмісних відходів і пов'язаного з цим низьким вмістом аборигенних сульфатредуквальних бактерій, саме які разом з Fe(III)-відновлювальними бактеріями мають потужний метаболічний потенціал до відновлення урану за ферментативним механізмом або за реакцією з Fe(II), що утворюється при бактеріальному відновленні Fe(III) [14, 15].

Таким чином, проведені дослідження показали перспективність застосування технології ПРБ для захисту навколишнього середовища в місцях зберігання відходів уранового виробництва. Дворічний моніторинг стану підземних вод у місці встановлення дослідного бар'єра з активним сорбційно-відновлювальним завантаженням неорганічної та органічної природи свідчить про зменшення концентрації урану практично вдвічі: з 0,38 до 0,15–0,07 мг/дм³.

Робота виконана за фінансової підтримки Агентства з охорони навколишнього середовища США та Українського науково-технічного центру в рамках проекту Р-454 "Розробка інноваційної екологічної технології відновлення забруднених вод в Україні".

Цитована література

1. *Добыча и переработка урановых руд в Украине* / Под ред. А. П. Чернова. – Киев: АДЕФ Украина, 2001. – 238 с.
2. *Landa E. R. Uranium mill tailings: nuclear waste and natural laboratory for geochemical and radioecological investigations* // J. Environ. Radioact. – 2004. – **77**. – P. 1–27.
3. *Корнілович Б. Ю., Сорокін О. Г., Павленко В. М., Кошик Ю. Й.* Природоохоронні технології в урановидобувній та переробній промисловості. – Київ, 2011. – 156 с.
4. *Blowes D. W., Ptacek C. J., Benner S. G. et al.* Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers // J. Contam. Hydrol. – 2000. – **45**. – P. 123–137.
5. *Interstate Technology & Regulatory Council.* Permeable Reactive Barriers: Technology Update. PRB-5. – Washington, D. C., 2011. – 179 p.
6. *Weber A., Ruhl A. S., Amos R. T.* Investigating dominant processes in ZVI permeable reactive barriers using reactive transport modeling // J. Contam. Hydrol. – 2013. – **151**. – P. 68–82.
7. *Merroun M. L., Selenska-Pobell S.* Bacterial interactions with uranium: An environmental perspective // J. Contam. Hydrol. – 2008. – **102**. – P. 285–295.
8. *Ковальчук І. А., Хлопась О. О., Корнілович Б. Ю., Гвоздяк П. І., Маковецький О. Л.* Очищення урановмісних підземних вод мікробіологічним методом // Доп. НАН України. – 2011. – № 10. – С. 175–180.
9. *Kornilovich B., Wireman M., Caruso B., Koshik Y., Pavlenko V., Tobilko V.* The use of permeable reactive barrier against contaminated groundwater in Ukraine // Centr. Europ. J. Occup. and Environ. Med. – 2009. – **15**, No 1–2. – P. 73–85.
10. *Wireman M., Kornilovich B.* Installation of a permeable reactive barrier in uranium mining district – East Central Ukraine // Newsletter: International Association of Hydrogeologists. U.S. National Chapter. – 2012. – **41**, No 2. – P. 12–14.
11. *Набиванець Б. И., Осадчий В. І., Осадча Н. М., Набиванець Ю. Б.* Аналітична хімія поверхневих вод. – Київ: Наук. думка, 2007. – 456 с.
12. *Cundy A. B., Hopkinson L., Whitby R. L. D.* Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review // Sci. Total Environ. – 2008. – **400**. – P. 42–51.
13. *Morrison S. J., Mushovic P. S., Niesen P. L.* Early breakthrough of molybdenum and uranium in a permeable reactive barrier // Environ. Sci. Technol. – 2006. – **40**. – P. 2018. – 2024.
14. *Lloyd J. R., Lovley D. R.* Microbial detoxication of metals and radionuclides // Curr. Opin. Biotechnol. – 2001. – **12**. – P. 248–253.
15. *Zhengji Y.* Microbial removal of uranyl by sulfate reducing bacteria in the presence of Fe(III) (hydr)oxides // J. Environ. Radioact. – 2010. – **101**. – P. 700–705.

References

1. *Extraction and processing of uranium ores in Ukraine*, Ed. by A. P. Chernov, Kiev: ADEF Ukraine, 2001 (in Russian).
2. Landa E. R. J. Environ. Radioact., 2004, No 77: 1–27.
3. Kornilovych B. Yu., Sorokin O. G., Pavlenko V. M., Koshyk Yu. Y. Environmental protection technology in uranium mining and processing industry, Kiev, 2011 (in Ukrainian).
4. Blowes D. W., Ptacek C. J., Benner S. G. et al. J. Contam. Hydrol., 2000, **45**: 123–137.
5. Interstate Technology & Regulatory Council. Permeable Reactive Barriers: Technology Update. PRB-5, Washington, D. C., 2011.
6. Weber A., Ruhl A. S., Amos R. T. J. Contam. Hydrol., 2013, **151**: 68–82.
7. Merroun M. L., Selenska-Pobell S. J. Contam. Hydrol., 2008, **102**: 285–295.
8. Kovalchuk I. A., Khlopas O. O., Kornilovych B. Yu., Gvozdyak P. I., Makovets'kyi O. L. Dopov. NAN Ukraine, 2011, No 10: 175–180 (in Ukrainian).
9. Kornilovich B., Wireman M., Caruso B., Koshik Y., Pavlenko V., Tobilko V. Centr. Europ. J. Occup. and Environ. Med., 2009, **15**, No 1–2: 73–85.
10. Wireman M., Kornilovich B. Newsletter: International Association of Hydrogeologists. U. S. National Chapter, 2012, **41**, No 2: 12–14.
11. Nabyvanets B. Y., Osadchyi V. I., Osadcha N. M., Nabyvanets Yu. B. Analytical chemistry of surface waters, Kiev: Nauk. Dumka, 2007 (in Ukrainian).
12. Cundy A. B., Hopkinson L., Whitby R. L. D. Sci. Total Environ., 2008, **400**: 42–51.
13. Morrison S. J., Mushovic P. S., Niesen P. L. Environ. Sci. Technol., 2006, **40**: 2018–2024.
14. Lloyd J. R., Lovley D. R. Curr. Opin. Biotechnol., 2001, **12**: 248–253.
15. Zhengji Y. J. Environ. Radioact., 2010, **101**: 700–705.

Надійшло до редакції 27.07.2015

Член-корреспондент НАН України **Б. Ю. Корнилович¹**, **Ю. І. Кошик²**,
І. А. Ковальчук³, **О. А. Хлопас³**, **А. Е. Бащак³**

¹НТУ України “Киевський політехнічний інститут”

²УкрНІПІІІ промислової технології, Желтые Воды

³Інститут сорбції і проблем ендоекології НАН України, Київ

E-mail: kov_irina73@mail.ru

Защита подземных вод от загрязнения соединениями урана с помощью проницаемых реакционных барьеров

Охарактеризовано состояние подземных вод в одном из наиболее опасных с экологической точки зрения районе в центре урановой промышленности Украины — г. Желтые Воды, рядом с самым большим хвостохранилищем отходов переработки урановых руд. Для изучения особенностей очистки подземных вод от уранового загрязнения предложена простая конструкция экспериментального проницаемого реакционного барьера (ПРБ), включающего ряд скважин, заполненных разным по происхождению реакционным материалом: неорганическим (порошок нульвалентного железа), органическим (жесткая мука и сульфатвосстанавливающие бактерии) и комбинированной загрузки. Работы по установке экспериментального ПРБ были проведены осенью 2011 г. Двухлетний мониторинг состояния подземных вод в месте установки опытного барьера с активной сорбционно-восстанавливающей загрузкой неорганического и органического происхождения свидетельствует о практически двукратном уменьшении концентрации урана: с 0,38 до 0,15–0,07 мг/дм³.

Ключевые слова: подземные воды, уран, проницаемый реакционный барьер, нульвалентное железо, микробиологическое восстановление.

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **B. Y. Kornilovych**¹, **Y. I. Koshyk**²,
I. A. Kovalchuk³, **O. O. Khlopas**³, **O. E. Bashchak**³

¹NTU of Ukraine “Kiev Polytechnic Institute”

²UkrR&D Institute for Industrial Technology, Zhovti Vody

³Institute for Sorption and Problems of Endoecology of the NAS of Ukraine, Kiev

E-mail: kov_irina73@mail.ru

Protection of groundwater against pollution by uranium compounds using permeable reactive barriers

Hydrogeologic and geochemical conditions in a vicinity of the large uranium mine tailings storage facility (TSF) in the Zhovti Vody town are characterized to provide the data to locate, design, and install a permeable reactive barrier to treat groundwater contaminated by leachate infiltrating from the TSF. The effectiveness of three different permeable reactive materials are investigated: zero-valent iron, phosphate material, and sulphate-reducing bacteria. In the pilot permeable reactive barrier (PRB) installation, separate rows of cylinders were filled with each of the three permeable reactive materials, and the sampling was conducted within and around the rows of reactive cylinders. The PRB was installed in October–November 2011. Key sampling parameters included field parameters, inorganic analytes, and contaminants of concern (radionuclides and heavy metals). Groundwater levels were measured throughout the study. The results of studies demonstrate the effectiveness of zero-valent iron for remediating uranium-contaminated groundwater, when utilized in a PRB.

Keywords: groundwater, uranium, permeable reactive barrier, zero valent iron, microbiological reduction.