

**ХІМІКО-БІОЛОГІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ЗНИЖЕННЯ ВМІСТУ  
ПОЛЮТАНТІВ У ПОВЕРХНЕВИХ ТА ПІДТЕРИКОНОВИХ ВОДАХ  
ШАХТ ЧЕРВОНОГРАДСЬКОГО ГІРНИЧОПРОМИСЛОВОГО РАЙОНУ**

## АНОТАЦІЯ

### студентської наукової роботи «шахти лайф»

В роботі висвітлено використання хімічних та біологічних технологій очищення шахтних вод від емісії техногенних полютантів (іонів важких металів, хлоридів, сульфатів та інших). Представлено результати експериментальних досліджень та описано особливості технологій видалення забруднюючих речовин зі скидів шахти «Степова» Червоноградського гірничовидобувного району.

Показано, що найбільш оптимальним вирішенням екологічної проблеми зниження токсичності вод шахти є їх обробка хімічними реагентами та біологічне доочищення в умовах, близьких до природних. Вміст іонів більшості важких металів, які осаджуються у вигляді основних карбонатів при значеннях, близьких до нормативних, суттєво знижується.

**Структура роботи.** Робота складається з 29 сторінок та містить: анотацію, вступ, літературний огляд, опис методик та результатів досліджень, висновки та бібліографічний список літературних джерел (21 найм.). Робота ілюстрована 3 рис. та 4 табл.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** ВАЖКІ МЕТАЛИ, ВОДИ ШАХТ, КАРБОНАТ КАЛЬЦІЮ, ВИЩІ ВОДНІ РОСЛИНИ, БІОПЛАТО.

## ЗМІСТ

ВСТУП	4
1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	5
1.1. Екологічні проблеми та шляхи їх вирішення при експлуатації вугільних родовищ	5
1.2. Техногенні полютанти та їх біологічна дія на організм	7
2. ОБ'ЄКТ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	9
2.1. Загальна характеристика шахти «Степова»	9
2.2. Методики досліджень	10
93. ЕКОЛОГІЧНА ОЦІНКА ВПЛИВУ ПІДПРИЄМСТВА НА НАВКОЛИШНЄ ПРИРОДНЕ СЕРЕДОВИЩЕ	13
33.1. Характеристика джерел забруднюючих речовин шахти	13
3.2. Екологічне навантаження шахти на довкілля	18
4. ТЕХНОЛОГІЇ ЗНИЖЕННЯ ВМІСТУ ПОЛЮТАНТІВ У ШАХТНИХ ВОДАХ	20
4.1. Технології хімічного та біологічного очищення вод	20
4.2. Науково-практичні пропозиції зниження впливу емісії забруднювальних речовин на довкілля	26
ВИСНОВКИ	29
БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК	30

## ВСТУП

**Актуальність.** Актуальною залишається проблема очищування від забруднень довкілля сполуками техногенних поллютантів, що містяться в підтериконових та шахтних водах, які здатні при мігруванні перетворюватися та накопичуватися у природних біоценозах. Важливим інженерно-технічним завданням є застосування універсальних ефективних і недорогих методів очищення стічних вод відвалів та шахт, проведення індивідуальних хімічних досліджень токсичних компонентів, оптимізування умов їх видалення, знешкодження та переробки.

**Мета і завдання досліджень.** Метою нашої роботи було технологічне вирішення проблеми техногенного впливу шахти «Степова» ДП «Львіввугілля» на довкілля Червоноградського гірничопромислового району.

Завданнями досліджень були: 1) характеристика гірничовидобувної галузі; 2) характеристика об'єкту досліджень; 3) опис методик досліджень якісного складу шахтних вод; 4) оцінка техногенного впливу та навантаження на довкілля Червоноградського гірничопромислового району шахтою «Степова»; 6) дослідження ефективності природоохоронних технологій очищення вод; 7) пропозиції щодо покращення екологічного стану регіону.

**Об'єкт досліджень:** шахта «Степова» ДП «Львіввугілля» Червоноградського гірничопромислового району Львівської області.

**Предмет досліджень:** вплив техногенні поллютанти шахтних вод та ефективність технологій хімічного та біологічного очищення.

## РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

### 1.1. Екологічні проблеми та шляхи їх вирішення при експлуатації вугільних родовищ

Актуальність проблеми забруднення навколишнього середовища гірничо-видобувною галуззю не знижується завдяки постійному мігруванню, накопиченню або ж перетворенню техногенних токсичних забруднюючих речовин у складові біосфери. Інтенсивне використання природних ресурсів та надмірне техногенне навантаження на біосферу в Україні призвели до ускладнення і напруженості екологічної ситуації у цій галузі, оскільки зміни природних умов у біоценозах внаслідок антропогенного впливу давно втратили локальний характер.

Наслідки видобутку та переробки вугілля залежать від специфіки виробництва і виявляються у негативних змінах навколишнього середовища, найважливішими з яких є: вилучення земельної площі з сільськогосподарського обігу, деформація земної поверхні, затоплення та заболочення розроблених територій, забруднення атмосферного повітря, підземних та поверхневих вод тощо [2, 6, 19].

Техногенні викиди потрапляють в навколишнє середовище у вигляді найтонших аерозолів і переносяться на значні відстані, викликаючи глобальне забруднення біосфери. Однак, значна частина поллютантів разом з гідрохімічним стоком потрапляє в безстічні водойми, де накопичується і у водах, і у донних відкладах. Основною масою токсичних забруднюючих речовин є сполуки важких металів, що акумулюються ґрунтами поблизу промислових підприємств, викликаючи локальне забруднення території. При цьому концентрації ВМ в зонах локального промислового забруднення можуть в сотні і тисячі раз перевищувати фонові рівні.

Шахтні води вуглевидобувних підприємств регіонів України відносять до сильномінералізованих з концентрацією високодисперсних завислих речовин  $50 \div 300 \text{ мг/дм}^3$ . При закритті та ліквідації шахт відбувається підняття рівня шахтних вод, що призводить до затоплення територій сільськогосподарського призначення з одночасним засоленням ґрунтів, високим ступенем забруднення річок та водоїм іонами важких металів, іншими поліютантами [1, 5, 7].

Традиційно для ефективного очищування промислових стічних вод від важких металів використовують хімічні (реагентні), фізико-хімічні (електрохімічні, гальванокоагуляційні, іонообмінні, сорбційні) та біологічні технології, що мають певні переваги, як і обмеження при їх застосуванні.

Сьогодні диктує вибір низькоенергетичних та мало матеріаловитратних технологічних схем при достатніх показниках якості очищених вод. В цьому плані добре зарекомендували себе екологічні технології, що використовують як природні, екологічно чисті матеріали (мінерали), так і потенціал живої природи.

Абсорбційні методи очищування промислових стічних вод від поліютантів, особливо металів-забруднювачів, на основі застосування природних і модифікованих природних сорбентів на сьогодні все ширше знаходять своє застосування. Ефективність сорбційних методів очищення досягає 80-95% і залежить від: хімічної природи адсорбента; величини адсорбційної поверхні та її доступності; хімічної будови речовини та її стану в розчині. Перспективними сорбентами в процесах сорбційного очищення стічних вод від важких металів вважають матеріали і мінерали природного походження на основі слоноподібних шаруватих силікатів типу 2:1 [3, 4, 6].

Природні сорбційні неорганічні матеріали (тальк, гідрослюди, бентоніти, пермутитити, цеоліти), в основному, складаються з активного кремнезему  $\text{SiO}_2$ , оксидів алюмінію, натрію, кальцію та сполук, які надають неоднорідності їх структурам. На сьогодні одержано також велику кількість штучних цеолітів, наприклад, алюмосилікат-пермутити з хімічним складом  $m\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot p\text{SiO}_2 \cdot g\text{H}_2\text{O}$  [4, 5]. Вивчення та порівняння сорбційної

активності різних природних сорбентів класу шаруватих силікатів типу 2:1 дозволило обґрунтувати доцільність використання дрібнозернистих некондиційних слюд флогопіту й мусковіту, гідрослюди вермикуліту як основу для одержання нових модифікованих слюдоподібних сорбентів для застосування їх у технологіях очищення промислових та побутових стічних вод не тільки від важких металів, але й видалення забруднень нафти з поверхні води або ґрунту, донних відкладень водою [7, 9].

Сорбція сприяє значному зменшенню концентрації сполук важких металів у стічних водах, при цьому сорбент може брати участь у циклі «сорбція-десорбція», що значно збільшує економічну ефективність процесу очищення. Однак, слід зазначити, що обмеженість практичного застосування природних, не модифікованих природних сорбентів обумовлена рядом причин: порівняно невелика сорбційна ємність породжує величезні витрати сорбенту в процесах очищування; проблеми, пов'язані з видобутком та підготовкою сорбенту до процесу очищування; питання складування відпрацьованого сорбенту та його регенерації [4, 15, 19].

Техногенні високомінералізовані води шахт, що містять понаднормативні кількості важких металів визначають важливість і доцільність досліджень механізмів трансформації та реалізації технологій їх очищування.

## **1.2. Техногенні полютанти та їх біологічна дія на живі організми**

Одними із найбільш лімітуючих полютантів токсичної дії, які володіють значною біологічною дією є іони купруму, кадмію і плюмбуму. Проте функціональна роль і механізми дії важких металів (кадмію, плюмбуму та інших) для живих організмів до кінця не встановлено.

*Купрум* є одним із найважливіших мікроелементів, який бере участь в процесі фотосинтезу і впливає на засвоєння азоту рослинами, оскільки добрива на основі цього елемента сприяють синтезу білків, жирів і вітамінів рослинними організмами. Фізіологічна активність іонів купруму в організмах

зв'язана, головним чином, з діяльністю деяких ферментів, до складу яких вона входить [6; 7].

*Плюмбум.* В останні роки в умовах інтенсивного застосування цього металу в промисловості і в сільському господарстві, особливо небезпечним джерелом його надходження стають стічні води металургійних, металообробних, хімічних виробництв. Одним із серйозних джерел забруднення поверхневих вод сполуками цього металу є спалювання вугілля, застосування тетраетилсвинцю як антидетонатора в моторному паливі, а також викиди у водойми із стічними водами рудозбагачувальних фабрик, металургійних підприємств, хімічних виробництв і шахт [19].

Плюмбум для організмів є одним із найсильніших токсикантів. Встановлено, що неорганічні сполуки плюмбуму ( $Pb^{2+}$ ) порушують обмін речовин, виступаючи інгібіторами ферментів. Тривале використання вод навіть з низькою концентрацією цього металу – одна з причин гострого і хронічного захворювання. Встановлено також, що Рb-органічні сполуки типу алкілпохідних проявляють підвищену токсичність для живих організмів.

*Кадмій.* Значні кількості кадмію вносяться в поверхневі води у результаті господарської діяльності. Щорічні викиди кадмію в воду становлять 0,01 – 0,1 мкг в 1л. В ґрунт він потрапляє з пилом і осадами в районі металургійних підприємств, з відходами гальванічних і лакофарбових підприємств, у вигляді шламів стічних вод, з фосфорними добривами і гербіцидами [9, 10].

Кадмій – один із найбільш токсичних елементів, незалежно від їх агрегатного стану, як для рослинних, так і для теплокровних організмів. Його сполуки діють, в першу чергу, на дихальні шляхи і шлунково-кишковий тракт, а після всмоктування в кров – уражають центральну нервову систему, викликаючи дегенеративні зміни у внутрішніх органах.



## 2. ОБ'ЄКТ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

### 2.1. Загальна характеристика шахти «Степова»

Шахта «Степова» (в минулому – «№10 «Великомостівська»») належить до Червоноградського гірничопромислового району Львівсько-Волинського вугільного басейну з місцезнаходженням поблизу села Глухів на Львівщині (рис. 1). Шахта в минулому була однією з найпотужніша шахт-гігантів, передбачаючи 45 років строку служби з промисловими запасами понад 60 млн. тонн вугілля та проектною потужністю 900 тис. т вугілля / рік.

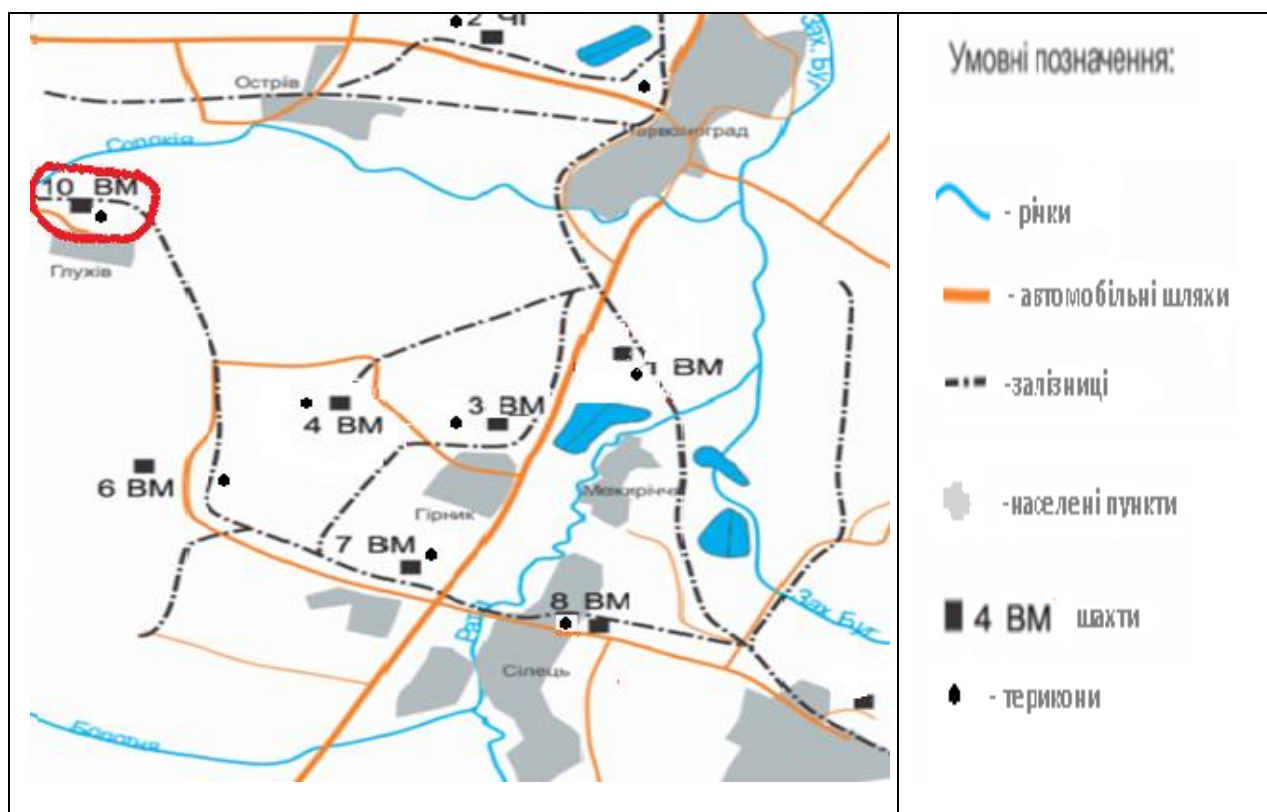


Рис. 1. - Карта-схема шахт Червоноградського гірничопромислового району [1] та шахти «Степова» (10 VM)

Шахта понадкатегорійна по газу і небезпечна по пилу. Водообільність шахти - незначна. Загальний приток води по шахті 43,5 м<sup>3</sup>/рік. Коефіцієнт

водонасиченості по шахті – 0,43 м<sup>3</sup>/рік.

Основним видом діяльності шахти є видобуток кам'яного вугілля з підземних пластів його залягання. Виробнича потужність шахти «Степова» становила 500 тис. т вугілля на рік (станом на 2019 р.).

Територія шахти має складну конфігурацію і займає площу біля 12 га, а включаючи відвали гірських порід – біля 20 га. До складу шахти відносять наступні об'єкти:

- вуглевидобувний комплекс, включаючи головний ствол підйому;
- механізований відкритий склад вугілля з пунктом завантаження вугілля в вагони;
- вентиляційний ствол з вентилятором головного провітрювання;
- терикон породного відвалу;
- котельня;
- секція ремонтних майстерень;
- допоміжні споруди і приміщення енергетичного, протипожежного, побутового призначення.

## **2.2. Методики досліджень**

Характеристика природних умов, господарської діяльності, водокористування та водовідведення, а також гідрологічна характеристика малих річок басейну Західного Бугу в межах Львівської області виконана на основі опублікованих літературних джерел та архівних матеріалів [1].

Лабораторні дослідження шахтних вод проводились на матеріально-технічній базі лабораторії державної екологічної інспекції у Львівській області у відділі інструментально-лабораторного та радіаційного контролю відповідно до чинних методик та стандартів [5, 8].

Відбір, зберігання та поведження з пробами води проводили згідно ДСТУ ISO 5667-6-2001 та ДСТУ ISO 5667-10-2001 [3, 20]. Методом фотометричного

аналізу визначали залізо загальне, вміст цинку, нікелю. Титриметричний метод аналізу застосували для кількісного виявлення у воді іонів кальцію, магнію, хлоридів.

Сульфати визначали гравіметричним методом хімічного аналізу. Масову концентрацію важких металів в пробах шахтних вод визначали методом атомно-абсорбційної спектrophотометрії з атомізацією проби в полум'ї.

Для комплексного оцінювання екологічного стану території навколо шахти «Степова» було використано результати хімічних аналізів шахтних вод від 2015 до 2018 року, які були виконані в лабораторії ВП «Управління «Західвуглепромсанекологія» ДП «Львіввугілля» та власні дослідження за останні два роки.

Для розрахунків зміни концентрацій хімічних речовин (важких металів, сульфат- та хлорид-аніонів) у водах териконів в період досліджень використовували математичні і статистичні методи. В якості статистичних параметрів розподілу в роботі розраховувались центральні характеристики (середнє арифметичне і медіана), показники варіації та максимальні концентрації розчинених у воді речовин у вибірках, сформованих за репрезентативний період статистичних сукупностей концентрацій забруднюючих речовин.

Для розрахунку статистичних параметрів використовувались програма «EXCEL» та пакет прикладних статистичних програм «Statistica 6.0», за допомогою якого також було виконано графічне представлення результатів оцінки статистичних параметрів [20].

Кількісне оцінювання коефіцієнта екологічної небезпеки (ЕН) забруднювальних речовин, зокрема важких металів, тобто перевищення нормативних значень їх концентрації для водойм рибогосподарського призначення та їх частки у загальному рівні екологічної небезпеки (W) здійснювали за формулами:

$$W = C / \text{ГДК} \times 100 \% / \sum \text{ЕН}, \quad (1)$$

$$\text{ЕН} = C / \text{ГДК}, \quad (2)$$

де  $C$  – концентрація забруднювальних речовин (в місці відбору проб), мг/дм<sup>3</sup>;

ГДК – граничнодопустима концентрація забруднювальних речовин для водойм рибогосподарського призначення;

$\Sigma EN$  – загальний показник екологічної небезпеки всіх забруднювальних речовин.

Відбір проб і хімічний аналіз ґрунтів проводили за методикою ДСТУ 4770.1-9:2007 на базі сертифікованої лабораторії Львівської філії ДУ «Держґрунтохорона». Вміст рухомих форм важких металів у пробах ґрунтів виконували на атомно-абсорбційному спектрофотометрі С-115 [20].

### 3. ЕКОЛОГІЧНА ОЦІНКА ВПЛИВУ ПІДПРИЄМСТВА НА НАВКОЛИШНЄ ПРИРОДНЕ СЕРЕДОВИЩЕ

#### 3.1. Характеристика джерел забруднюючих речовин шахти

Основними джерелами викидів в атмосферу найвагоміших по масі забруднювачів (пилу вугілля та породи) шахти «Степова» є: головний ствол підйому вугілля, головний вентиляційний ствол шахти, вузол дроблення вугілля, відкритий склад вугілля, пункт завантаження вугілля та терикон відвалу породи вугілля.

Перелік розміщених на території шахти виробничих об'єктів, які є джерелами викидів шкідливих речовин в атмосферу, та їх коротка характеристика представлені нижче.

1) **Котельня.** В атмосферу викидаються – диоксид азоту, оксид вуглецю, сірчистий ангідрид, пил неорганічний із вмістом золи 20-70%. Паливо – кам'яне вугілля. Котельня призначена для потреб опалення та гарячого водопостачання. Димові гази перед викидом у атмосферу проходять очистку від пилу у батарейних циклонах БЦ-25 та БЦ-15.

2) **Вентилятор головного провітрювання.** Вентиляційна газоповітряна суміш, яка забирається з шахти, подається у підземну галерею, проходить через шар води і викидається у повітря. Пил вугілля, якій знаходився у газоповітряній суміші, частково затримується водою.

3) **Кузня.** При проведення ковальських робіт в атмосферу викидаються – діоксид азоту, оксид вуглецю, сірчистий ангідрид, пил неорганічний із вмістом золи 20-70%.

4) **Пост електрогазозварювання.** В атмосферу потрапляють зварювальний аерозоль, марганець і його сполуки, двоокис азоту.

5) **Акумуляторна.** В приміщенні проводиться приготування розчину –

електроліту гідроксиду натрію, заправка акумуляторів. В атмосферу викидається аерозоль гідроксиду натрію.

б) **Склад паливно-мастильних матеріалів.** Шкідливі викиди – пари мастила мінерального.

7) **Відкриті склади вугілля.** Вугілля із шахт накопичується у бункерах і завантажується у залізні вагони. При цьому викидається у повітря пил вугільний.

**Відвали пустої породи.** Порода подається із шахти у бункер-нагромаджувач, завантажується у автомашини та транспортується на породний відвал. При навантажувально-розвантажувальних роботах в атмосферу потрапляє пил породи (пил продуктів вуглезбагачення).

Слід відмітити, що крім основних забруднюючих речовин (по масі викидів) - вугільного пилу, золи, оксидів сульфуру, нітрогену та карбону, меншу, однак вагому складову по екологічному навантаженню на довкілля чинять важкі метали (миш'як (As), кадмій (Cd), хром (Cr), мідь (Cu), ртуть (Hg), нікель (Ni), свинець (Pb), селен (Se) і цинк (Zn), ванадій (V), які викидаються із частками золи.

В ході досліджень акцентували увагу на емісію важких металів у складові біосфери. Розрахунок потужності одного з джерел викидів (котельні) шахти «Степова» з вказаними значеннями частки важких металів у викидах твердих речовин представлено в таблиці 1.

У викидах твердих речовин шахти «Степова» найбільшими значеннями часток важких металів характеризуються: купрум (0,000665), арсен (0,000411) та цинк (0,000243). Не спостерігається у викидах шахти металу ванадію. Потужність джерела за викидами твердих речовин (зола) становить 8,712 кг/год.

Таблиця 1 – Кількісні характеристики викидів важких металів з котельні шахти «Степова»

№ з/п	Важкий метал	Частка важкого металу в викидах твердих речовин	Потужність джерела викиду, кг/год
1	Плюмбум (Pb)	0,000145	0,0013
2	Кадмій (Cd)	0,000007	0,0001
3	Ртуть (Hg)	0,000047	0,0004
4	Арсен (As)	0,000411	0,0036
5	Хром (Cr)	0,000118	0,0010
6	Купрум (Cu)	0,000665	0,0058
7	Нікель (Ni)	0,000103	0,0009
8	Селен (Se)	0,000189	0,0016
9	Цинк (Zn)	0,000243	0,0021
10	Ванадій (V)	0,000000	0,0000
11	Тверді речовини	1,000000	8,7120

Найбільші обсяги викидів важких металів від котельні шахти «Степова» за 2018 р. (табл. В.1) відповідно становлять для: Cu (32,1 кг), As (19,7 кг) та (11,7 кг), Se (9,11 кг), Pb (6,91 кг), Cr (5,68 кг), Ni (4,94 кг), Hg (2,24 кг) та золи (48164,51кг), негативно впливаючи на екологію регіону.

**Стічні води.** Використання питної води з водогону для господарсько-побутових потреб та відведення стічних вод каналізаційним колектором для шахти «Степова» здійснює КП «Червоноградводоканал», Скиди неочищених

стічних вод, а особливо шахтних, у водні об'єкти та на рельєф заборонено, оскільки шахтні води містять в собі великі концентрації поліютантів (важких металів), що забруднюють гідросферу.

Межирічанське вугільне родовище частково знаходиться у водоохоронному об'єкті (басейні малої річки Солокії і в ЗСО Ванівського водозабору),

Власні очисні споруди в шахти відсутні. Скиди стічних вод шахти «Степова» у водні об'єкти та на рельєф – заборонені. В результаті виробничої діяльності шахта здійснює скиди побутових стічних вод у каналізаційні колектори КП «Червоноградводоканал»), а шахтних вод – у колектор технічних вод ВП «Червоноградського СУГТіРЗ» відповідно до укладених угод. Однак, проблема якісних показників шахтних та підтериконових вод, зокрема, їх мінералізація та вміст важких металів – залишається не вирішеною.

**Ґрунти.** Під впливом гірничих робіт відбувається масштабне порушення рівноваги верхнього шару порід літосфери. Відвали розкритих порід піддаються вітровій ерозії, що спричиняє пилові бурі та хімічне забруднення ґрунтів (рис. 2) та поверхневих вод.

На території шахти «Степова» діє плоский діючий негорючий породний відвал площею 18,1 га, об'ємом 6,75 млн. т., вологістю 5%. Терикон знаходиться на алювіальній заплаві р. Солокія. Порода до нього доставляється автотранспортом і розрівнюється бульдозерами.





Рис. 2 – Терикони шахти «Степова»

Гірнична порода та зола складуються на породних відвалах. Вміст важких металів у породах відвалів шахти «Степова» представлено в табл. 2.

Результати досліджень свідчать, що найбільший вміст у породі відвалів мають важкі метали: манган, купрум, цинк, нікол (для обох шахт) та ванадій (тільки для шахти «Відродження»). Водночас, у породі відвалів останньої не виявлено хрому.

Таблиця 2 – Вміст важких металів у відвальних породах шахт

№ з/п	Назва та символ елемента важкого металу	Вміст елемента в породі відвалів (валова форма), мг/т
1	Молибден Mo	4,20
2	Купрум Cu	13,5
3	Хром Cr	3,5
4	Цинк Zn	22,0
5	Нікол Ni	15,3
6	Кобальт Co	3,1
7	Ванадій V	-
8	Манган Mn	364,0

Серед багатьох факторів, що спричиняють негативний вплив шахти на навколишнє середовище, можна виділити найголовніші:

- деформація гірських порід у підвугільній товщі;
- утворення тріщин та обвалів, при деформації окремих шарів або масиву в цілому;

- вплив на поверхневий шар ґрунту, внаслідок чого утворюється провальнo-териконовий тип місцевості;
- утворення мульд просідання земної поверхні на великих площах з глибиною поширення до горизонтів очисних робіт;
- відчуження сільськогосподарських угідь для складування породних відвалів;
- зміна у структурі та складі поверхневого шару землі, що призводить до втрати родючості земельних угідь [2, 19].

### 3.2. Екологічне навантаження шахти на довкілля

Проведеними дослідженнями в зоні впливу шахти «Степова» ДП «Львіввугілля» встановлено, що вміст у відвалах породи значної кількості піриту і сірки [1], а також внаслідок гідролізу S-сполук (сульфідів, сульфатів), хлоридів в підтериконових стічних водах присутнє кисле середовище, що сприяє переходу іонів металів із сорбованої форми у таку, що сприятиме їх подальшому мігруванню в навколишнє середовище [4, 15].

Результати досліджень вмісту забруднювальних речовин в підтериконових водах шахт «Степова» свідчать про перевищення показників  $ГДК_{ггп}$  важких металів (таблиця 3), аніонів сильних кислот-електролітів для вод рибогосподарського користування.

Кількісне оцінювання коефіцієнта перевищення нормативних значень ( $C / ГДК_{ггп}$ ) для кожного забруднювального компонента та його відсоток у загальний рівень екологічної небезпеки ( $W$ ) здійснювали з формули (1).

Розрахунки коефіцієнта перевищення нормативних значень кожного забруднювального компонента та відсотка перевищень кожного забруднювального компонента в загальний рівень екологічної небезпеки усіх забруднювальних речовин для підтериконових вод шахти «Степова» ( $EN = 11048,3$ ) свідчать про їх високу екологічну небезпеку.

Таблиця 3 – Результати вмісту забруднювальних речовин в підтериконових водах шахти «Степова»

№ з/п	Забруднювальна речовина	ГДК <sub>рпг.</sub>	Концентрація забруднювальних речовин, мг/дм <sup>3</sup>	С / ГДК <sub>рпг.</sub>	W, %
1	Fe <sub>заг</sub>	0,1	2,81	28,1	0,26
2	Mn <sup>2+</sup>	0,01	106,1	10610	96,08
3	Cu <sup>2+</sup>	0,001	0,007	7	0,07
4	Pb <sup>2+</sup>	0,01	0,057	5,7	0,05
5	Cd <sup>2+</sup>	0,0005	0,01	20	0,2
6	Zn <sup>2+</sup>	0,01	0,96	96	0,86
7	Cr <sup>3+</sup>	0,005	0,019	3	0,03
8	Ni <sup>2+</sup>	0,01	1,9	190	1,6
9	Co <sup>2+</sup>	0,01	0,54	54	0,47
10	Хлориди	300	296	0,9	0,08
11	Сульфати	100	2247	22,5	0,2
12	Ca <sup>2+</sup>	180	302	1,7	0,01
13	Mg <sup>2+</sup>	40	376	9,4	0,08
Екологічна небезпека (ЕН)				11048,3	100

Максимальний вклад у загальний рівень забруднення вносять стічні води з вмістом іонів мангану Mn<sup>2+</sup> (близько 96 %). Внаслідок високої мінералізації стічних вод і гідролізу солей важких металів відбувається виділення у середовище ґрунтів сильних кислот (сульфатної та хлоридної). Сильно кисле середовище (рН = 3,6) териконових вод шахти «Степова» свідчать про можливість забруднення ґрунтів внаслідок процесів розчинення, окиснення-відновлення та мігрування до їх поверхні іонів важких металів.

## 4. ТЕХНОЛОГІЇ ЗНИЖЕННЯ ВМІСТУ ПОЛЮТАНТІВ У ШАХТНИХ ВОДАХ

### 4.1. Технології хімічного та біологічного очищування вод

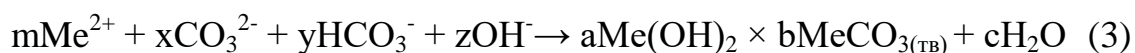
Вирішенням екологічної проблеми зниження токсичності підтериконових вод шахт може стати їх оброблення реагентами, що переведуть іони важких металів у важкорозчинні сполуки (основні карбонати або ж гідроксиди важких металів): дрібнодисперсним кальцію карбонатом  $\text{CaCO}_3$  (потенціометричним титруванням) або ж лужним розчином натрію гідроксиду  $\text{NaOH}$  (дробним осадженням). Однак, згідно результатів біотестування [8, 9], стічні води шахт після обробки лугом внаслідок високої залишкової мінералізації зберігають високу токсичність.

Згідно результатів досліджень ефективності очищення підтериконових вод шахти «Степова» кальцію карбонатом (таблиця 4), вміст забруднювальних речовин (важких металів та сульфатів) у стічних водах після оброблення  $\text{CaCO}_3$ , суттєво зменшився. Розрахункове значення показника екологічної небезпеки ( $\text{EN} = 2652,1$ ) для очищених кальцію карбонатом стічних вод у 4,2 рази менше, порівняно зі значенням цього показника для неочищених вод шахти ( $\text{EN} = 11048,3$ ). Порівняльні розрахунки вкладу кожного компонента у рівень екологічної небезпеки відібраної партії стічних вод шахти свідчать, що найбільше значення  $W$  після очищення вносять іони мангану  $\text{Mn}^{2+}$  (близько 98%), що пояснюється особливостями їх гідролізу, осадження та існування сполук (оксидів, гідроксидів, комплексних сполук) у різних ступенях окиснення (переважно +2 та +4) іонів залежно від окисно-відновного потенціалу середовища, температури та концентрації іонів гідрогену та металу. Ці особливості вимагають оптимізування умов осадження іонів  $\text{Mn}^{2+}$  або ж заміну методу для підвищення ступеня його видалення.

Таблиця 4. Результати ефективності очищення кальцію карбонатом підтериконових вод шахти «Степова»

№ з/п	Забруднювальна речовина	Концентрація забруднювальної речовини, мг/дм <sup>3</sup>				С / ГДК <sub>рпг</sub>	W, %
		вихідна	після очищення	ГДК <sub>рпг</sub>	Ступінь очищення, %		
1	Fe <sub>заг.</sub>	2,81	0,01	0,1	99,8	0,1	-
2	Mn <sup>2+</sup>	106,1	26,1	0,01	75	2610	98,4
3	Cu <sup>2+</sup>	0,007	0,0001	0,001	98,8	0,1	-
4	Pb <sup>2+</sup>	0,057	0,005	0,01	92	0,5	-
5	Cd <sup>2+</sup>	0,01	0,0002	0,0005	98	10	0,38
6	Zn <sup>2+</sup>	0,96	0,009	0,01	99	0,9	-
7	Cr <sup>3+</sup>	0,019	0,001	0,005	94,1	5	-
8	Ni <sup>2+</sup>	1,9	0,09	0,01	95	9	0,34
9	Co <sup>2+</sup>	0,54	0,05	0,01	90,6	5	
10	Хлориди	296	296	300	0	0,98	-
11	Сульфати	2247	2,8	100	98,9	-	-
12	Ca <sup>2+</sup>	302	284	180	5,7	1,6	
13	Mg <sup>2+</sup>	376	354	40	6,1	8,9	0,34
Екологічна небезпека (ЕН)						2652,1	100

Експериментальні та теоретичні дані [4, 12] вказують на те, що механізм видалення ВМ (Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>) за допомогою кальцію карбонату (гідролізує до рН = 8,5), ймовірно, відбувається з утворенням основних карбонатів цих металів, розчинність яких нижча, ніж у середніх карбонатів (окрім добре розчинних основних солей та гідроксидів Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, пов'язану для двох останніх з впливом поліядерних гідроксокомплексів металів). Взаємодію катіонів важких металів з аніонами CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> та OH<sup>-</sup>, що присутні в розчині карбонату кальцію, можна представити нижче приведеним рівнянням (3) при рН = 8,5, або ж одержання основних карбонатів важких металів для більшості іонів (крім Fe<sup>+2(+3)</sup>, які осаджуються у вигляді гідроксидів при різних значеннях рН та Cu<sup>2+</sup> при рН > 8,5 (4)):



Згідно представлених у роботах аналітичних даних [8, 13], мінімальна розчинність гідроксидів металів спостерігається в лужному середовищі при  $\text{pH} > 8,5$  (крім іонів  $\text{Fe}^{+3}$ ).

Розрахункові та експериментальні дослідження [4, 12, 13] щодо видалення іонів важких металів із стічних вод кальцію карбонатом підтверджують можливість створення конкретних технологічних схем на основі карбонатного хімічного бар'єру для вирішення проблеми фільтрування забруднених вод шахт. З цією метою можна використати бетонну конструкцію прямокутної форми з сітчастими контейнерами зі щебенем, нахилом для стоку води та заглибленнями для осаду (рис. 3).

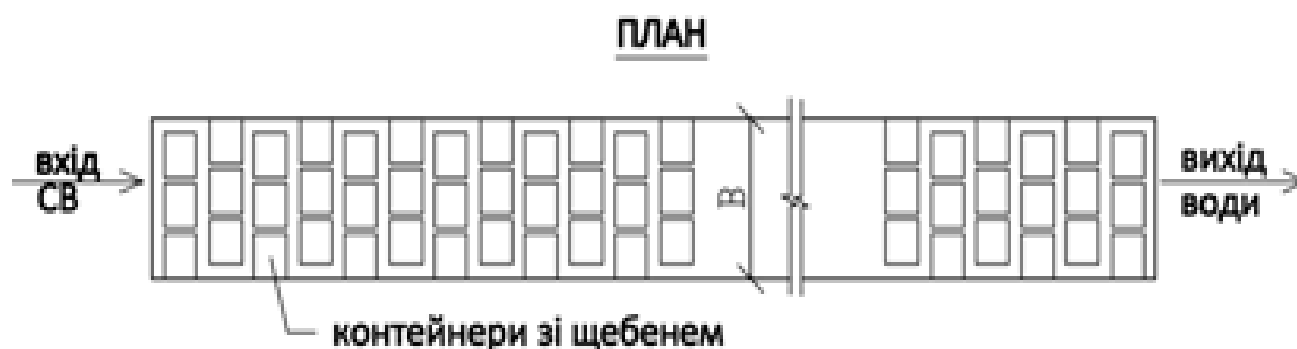


Рис. 3 - Схема карбонатного хімічного бар'єру

Перед надходженням шахтних вод на карбонатний бар'єр необхідно спрямувати стічні води у відстійник (або вироблений простір шахти) із тривалістю відстоювання води в ньому 5 - 10 діб, що забезпечить високу ефективність очищування від зважених частинок протягом 3 років зі ступенем відпрацювання  $\approx 22\%$ , враховуючи часткову витрату  $\text{CaCO}_3$  в реакціях іонного обміну. Для безперервної роботи бар'єра необхідно проводити щорічну заміну частини відпрацьованого карбонату кальцію й здійснювати систематичне переміщення контейнерів із хвостової частини резервуара в головну.

Літературні дані щодо ефективності такого хімічного бар'єру дозволяють стверджувати, що залишковий вміст сполук важких металів може бути прийнятним в межах (у мг/дм<sup>3</sup>) для: Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> - 0,05; Fe<sub>заг</sub> - 0,5; Pb<sup>2+</sup> - 0,01; Zn<sup>2+</sup> - 0,1; Mn<sup>2+</sup> ~ 0,27; Cd<sup>2+</sup> - 0,05 [11, 12]. Однак, слід врахувати низку чинників, що впливають на ступінь очищення (природа і стан реагента, температура, рН середовища, концентрація іонів забруднювальних речовин, їх природа тощо).

Практичне використання кальцію карбонату можливе, у статичних (дрібнодисперсні фракції), і в динамічних умовах завдяки фільтруванню підтериконових вод через крупнодисперсні шари карбонатного щебеню. Осади шахтних вод, після очищування при контролюванні залишкової концентрації поліютантів можуть бути використані як компоненти для пігментів фарб, або ж альтернативного палива в обертових печах випалювання цементного виробництва [17].

Високу частку у загальний рівень забруднення стічними водами досліджених шахт вносять іони мангану Mn<sup>2+</sup> (близько 96 %), що пояснюється особливостями хімізму їх перетворень. Для оптимізування умов осадження іонів Mn<sup>2+</sup> та покращення показників видалення іонів інших важких металів доцільно застосування доочищування техногенних вод шахт на біоплато з вищих водних рослин. Характерною рисою цих рослин з потужною кореневою системою є те, що їхня біологічна діяльність триває навіть узимку при температурах води від 0 до + 5°C з високою ефективністю видалення як біогенних елементів, так і органічних забруднюючих речовин.

Характерною рисою стічних вод гірничовидобувних підприємств є настільки високий вміст важких металів, що він є практично згубним для водних рослин. Тому з огляду на їх високу токсичність стосовно рослин [14, 16], розрахунок біоплато здійснюють на підставі допустимих концентрацій металів у стічних водах, а створення штучних гідрогеохімічних бар'єрів повинно бути пов'язаним з обґрунтуванням вимог до якості очищеної води.

Однією з переваг біоплато є те, що нагромадження важких металів у корневих системах набагато перевищує їх вміст у надземній фітомасі, а це

сприяє похованню забруднюючих речовин у донних відкладеннях, запобігаючи їх вторинній міграції у воду.

У процесі використання біотехнологічного способу детоксикації промислових вод важливе значення має вибір рослин. Вони повинні мати високу поглинаючу здатність, бути досить стійкими й невибагливими до змін гідрологічного режиму й гідрохімічних властивостей води. Необхідно використати ті з них, які можна знайти в будь-який час і в достатній кількості в навколишньому ландшафті.

Значна частина вегетативних органів рослин цього виду виступає над поверхнею, як наприклад у: рогозу вузьколистого, тростяниці кострицевидної, стрілолиста звичайного, сусака зонтичного, кути озерної, що забезпечує простоту збирання засохлих частин рослин [14].

Відомий досвід застосування біоплато (Constructed Wetlands) за кордоном підтверджує, що зимове зниження активності ВВР незначне, порівняно з теплим сезоном. Їхнє кореневища не гине взимку, оскільки температура води в біоплато не опускається нижче + 4°C [14, 16.].

З урахуванням останніх публікацій з цього питання [7, 16] концентрація важких металів на рівні 0,25 мг/дм (мідь і кадмій) вже призводила до помітного зниження швидкості фіксації вуглекислого газу й зниження інтенсивності фотосинтезу. Нікель проявляв менш токсичну дію, суттєво не впливаючи на фотосинтезуючі властивості рослин.

Згідно даних, представлених у роботах [7, 9, 10], варто обмежувати концентрацію таких ВМ, як мідь і кадмій, що поглинаються ВР на рівні ~ 0,1 мг/дм<sup>3</sup>. Такі важкі метали, як Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>(Fe<sup>3+</sup>), Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> володіють помірною фітотоксичністю, однак їхні концентрації в воді можуть бути більшими.

Серед різних варіантів побудови біоплато автори [14, 16] найкращим визнають варіант «ботанічної площадки», яка складається з бетонного водорозподільного лотка й ряду паралельних каналів, що відходять від нього.



Наприкінці каналів розміщують горизонтальну площадку доочищення. У каналах і площадках доочищення висаджують ВВР із розрахунку від 50 до 200 рослин на 1 м<sup>2</sup> (суміш різних вищих рослин водних угруповань).

Технологія посадки таких рослин складається в заборі ґрунтової маси із кореневищем з природних місць виростання та наступному рівномірному її вкладанні шаром товщиною 20-30 см в зоні створення біоплато при сприятливому гідрологічному режимі.

Після вкорінення й початку росту рослин на посадковий матеріал вкладають гравій товщиною 10 см, щоб уникнути потрапляння в очищену воду частинок землі. Після того, як ВВР виростуть до висоти 1...1,5 м, у канали поступово надходить вода в невеликих кількостях до повної адаптації рослин. Поступово водні рослини заповнюють весь простір каналів і починається стадія стабільного очищування стічних вод.

Розрахункові дані [14] кількості металів, що нагромаджуються з 1 га водної поверхні та рекомендовані значення їх вмісту у стічних водах при надходженні на біоплато приведені в табл. 4.

Таблиця 4 - Максимальні кількості металів та рекомендовані значення їх вмісту на біоплато

№ з/п	Метал	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
1	m (Me <sup>n+</sup> ), кг/га	21	300	595	8,6	8,4	10	67	4,3	50,3
2	Вміст [Me <sup>n+</sup> ], мг/дм <sup>3</sup>	1,75	0,25	10	0,25	0,25	0,1	0,25	0,12	0,15
3	С/ГДК *	25	25	100	25	25	100	25	25	25

\* для водойм рибогосподарського призначення.

Слід зазначити, що згідно ряду досліджень [14 - 16] на біоплато відбувається істотне зниження концентрації ряду інших іонів шахтних вод (кальцію, магнію, сульфатів, хлоридів).

Як вказують результати досліджень, протягом доби на біоплато ступінь поглинання ВВР іонів Cu<sup>2+</sup> становить 96% при початковій концентрації 1

мг/дм<sup>3</sup>; цинк і кадмій виділяються на 85-87%, а кобальт і марганець – на 58 - 65%; відбувається також суттєве зниження вмісту ряду інших елементів шахтних вод (іонів кальцію до – 50 %), магнію – до 85 %, сульфатів, хлоридів) [16].

Щорічне збирання надводної частини рослин на біоплато виробляється шляхом викосу рослин наприкінці їхньої вегетації по льоду або випалюванням засохлих рослин ранньою весною до появи молодих пагонів. Спалювання рослин є цілком безпечним, оскільки рослини акумулюють важкі метали кореневою системою, а у наземній частині рослин вміст металів незначний.

#### **4.2. Науково-практичні пропозиції зниження впливу емісії забруднювальних речовин на довкілля**

*Шляхи оптимізації загальної екологічної (геоекологічної) ситуації:*

- покращення стану геологічного і повітряного середовищ завдяки зменшенню обсягів викидів забруднюючих речовин ;
- моніторинг стану поверхневих, ґрунтових і підземних вод шляхом розширення існуючої гідропостережної мережі й оперативне реагування на погіршення якості водного середовища.

Головними складовими елементами оптимізованої схеми геоекологічного моніторингу виступатимуть існуюча мережа моніторингу поверхневих і підземних вод, ґрунтів, а також нові пости, пункти і спостережні станції. Необхідним залишається проведення детальних ландшафтно-екологічних досліджень у межах екологічно нестабільних територій, зокрема:

- уповільнення розвитку природно-антропогенних процесів, зокрема затоплення й підтоплення угідь та недопущення активізації ерозійних процесів;
- рекультивация породних відвалів, ставків-відстійників та інших гірничо-промислових об'єктів [6].

Для визначення принципів та методів оздоровлення навколишнього середовища доцільно проводити великомасштабні моніторингові дослідження території Червоноградського гірничопромислового району, оскільки наданої інформації недостатньо. Підсумком великомасштабних моніторингових робіт повинні стати карти, що відображають еколого-геохімічний стан території з виділенням ділянок різної інтенсивності забруднення шкідливими речовинами компонентів природного середовища. Важливим є запровадження системи постійного моніторингу місць видалення відходів вугільного виробництва та їхнього впливу на стан навколишнього природного середовища.

Дані заходи розроблялися з урахуванням природних умов, особливостей проектованої території, а також існуючого екологічного стану території та прилеглих до неї територій. Для досягнення максимального позитивного ефекту необхідним є поєднання інженерно-технічних заходів, правильних архітектурно-планувальних та організаційних рішень.

З метою охорони та покращення стану водних об'єктів і підземних вод даним проектом передбачено:

- удосконалення системи очищення стічних вод, яка включає в себе модернізацію каналізаційно-очисної мережі;

Для особливого очищення стічних вод рекомендуємо адсорбційний метод, який застосовують для глибокого очищення стічних вод від розчинених органічних речовин після біохімічної очистки, а також у локальних установках, якщо концентрація цих речовин у воді невелика і вони біологічно не розкладаються або є сильнотоксичними.

При складанні схеми водовідводу і очищення шахтних вод від завислих речовин в підземних умовах потрібно дотримуватись наступних вимог:

- 1) зменшувати приток води із діючих видобувних горизонтів з погашених виробок в загальному балансі водопритоку по шахті;

- 2) припиняти змішування умовно чистих вод, які без очищення можуть використовуватись на технологічні потреби шахти, із забрудненими потоками діючих горизонтів;

3) видаляти крупнодисперсні завислі речовини із забруднених потоків під землею [6];

4) осад, який видаляється на підземних очисних спорудах, може бути захоронений у вироблених просторах.

*Ґрунтове середовище:*

Першочерговими заходами для покращення стану ґрунтів є:

- удосконалення системи санітарного очищення ;
- модернізація існуючої каналізаційної мережі та очисних споруд;
- проведення комплексу заходів з меліорації, локалізації та консервації

верхніх шарів ґрунту на територіях, сумарний показник забруднення ґрунтів яких перевищує нормативні;

Запровадження комплексної системи моніторингу ґрунтового середовища, невід'ємною складовою якого є аналіз причин негативних змін, їх попередження та вчасне реагування, в т.ч. організація постійного моніторингу за концентрацією важких металів у ґрунті та приземному шарі атмосфери на територіях, прилеглих до транспортних шляхів, промислових зон міст, а також контроль за ґрунтами, що ввозяться для використання при озелененні та благоустрою.

## ВИСНОВКИ

В результаті проведених досліджень проаналізовано ефективність хімічних та біологічних технологій видалення іонів техногенних забруднюючих речовин (важких металів, агресивних іонів сильних електролітів) підтериконових і шахтних вод на прикладі шахти «Степова» Червоноградського гірничопромислового району.

Дослідження ефективності очищення підтериконових вод шахти «Степова» кальцію карбонатом свідчать про суттєве зниження показника екологічної небезпеки для очищених стічних вод внаслідок осадження іонів більшості важких металів у вигляді основних карбонатів при значеннях, близьких до  $\text{pH} = 8,5$ , що задовольняє умови скиду стічних вод у природні водойми. Знижується також мінералізація стічних вод за рахунок зв'язування сульфат-аніонів іонами  $\text{Ca}^{2+}$  з утворенням нерозчинного  $\text{CaSO}_4$ .

Спосіб видалення важких металів на біогеохімічному бар'єрі із вищих водних рослин можна вважати досить ефективним методом доочищення металомісних стічних вод.

В основу біогеохімічного бар'єру покладена здатність водних рослин поглинати значні кількості дисоційованих у воді іонів важких металів, а також утримувати їх. Важливо, що такий біохімічний бар'єр не вимагає значних капітальних і енергетичних витрат, застосування складного технологічного устаткування, він органічно вписується в природний ландшафт, підвищує його естетичну цінність.

Стічні води гірничопромислового комплексу, що пройшли бар'єр із вищих водних рослин, можна використати в оборотному водопостачанні підприємств, скоротивши тим самим споживання питної води а, отже, матеріальні витрати на водоспоживання.

## БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Войтович С. П. Гідрогеохімічне районування Червоноградського гірничопромислового району: збірн. наук. праць. Київ: УкрДГРІ. 2015. № 2. С. 109-124.
2. Іванов Є А. Сучасний стан розвитку процесів підтоплення і заболочення в межах Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну. Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. 2003. № 6. С. 79 – 84.
3. Лупейко Т. Г., М. О. Горбунова, Е.М. Баян. Глубокая очистка водных растворов от железа (III) карбонатсодержащим техногенным отходом. *Журнал прикладной химии*. 2004, Т. 77, вып. 1, с. 83 - 86.
4. Мазурак О.Т. та ін. Еколого-хімічні особливості видалення важких металів підтериконових стічних вод кальцію карбонатом. *Науковий вісник національного лісотехнічного університету України: екологія та довкілля*. Львів, 2018. № 28(1). С. 42-45.
5. Матлак Е. С., Огородник Е. Л. Анализ проблемы деминерализации шахтных вод и перспективных направлений ее решения. Проблемы екології: загальнодерж. наук.-техн. журнал. Донецьк, ДВНЗ «ДонНТУ». 2011. № 1-2. С. 3 - 11.
6. Магмедов В.Г., Стольберг Ф.В., Беличенко Ю.П. Биоинженерные системы для охраны водных объектов от загрязнения. Гидротехника и мелиорация. 1984, № 1, с.68 - 70.
7. Мур Дж., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах: контроль и оценка влияния. Пер с англ. Москва: Мир. 1987. 288 с.
8. Набиванець Б. Й. Аналітична хімія природного середовища: підручник. Київ : Либідь, 1996. 304 с.
9. Никаноров А.М., Жулидов А.В., Покаржевский А.Д. Биомониторинг тяжелых металлов в пресноводных экосистемах. Л.: Гидрометеиздат. 1991. 312 с.

10. Парахонский Э.В. Охрана водных ресурсов на шахтах и разрезах. Москва: Недра. 1992. 246 с.
11. Перельман А.И. и др. Техногенные геохимические барьеры. Геохимия техногенных процессов. Москва : Наука. 1990. С. 14 - 26.
12. Пестриков С. В. и др. Геоэкологические технологии: реагентная очистка металлосодержащих подотвальных вод отработанного карьера Куль-Юрт-Тау. *Инженерная экология*. 2009. № 3. С. 44 - 52.
13. Пестриков С. В. и др. Экологические технологии: применение карбонатного эколого-геохимического барьера для удаления тяжелых металлов из водных сред. *Инженерная экология*. 2006, № 2, с. 8 - 19.
14. Пестриков С.В. и др. Обоснование эффективности эколого-геохимического барьера с высшими водными растениями для доочистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. *Инженерная экология*, 2007, № 2. с. 21 - 28.
15. Россінський Р.М., Россінський В.М., Россінський І.М. Підземні води ліквідованих вугільних шахт. Властивості й вплив на навколишнє середовище, перспективи очистки підземних вод: збірник наукових праць. Вип. 2(50), ДонНАБА, 2005. с. 32 - 36.
16. Саксин Б. Г., Крупская Л. Т. Роль болотных систем в очистке стоков горных предприятий Дальнего Востока. *Горный журнал*, 2004, № 2, с. 76 - 78.
17. Хруник С.Я. та ін. Енергетичне використання осадів стічних вод у цементній промисловості. Вісник національного університету «Львівська політехніка»: теорія і практика будівництва. Львів : 2013. № 755 С. 457 - 461.
18. Тарасевич Ю.І., Кіров Г.Н. Природні матеріали в очищенні стічних вод. Хімія й технологія води. 1991. № 2 (13). с. 132.
19. Фатеев А.И., Самохвалова В.Л. Динамика и трансформация тяжелых металлов в почве. *Агроэкологический журнал*. 2003. №2. С. 26-30.
20. Mazurak O., Solovodzinska I., Mazurak A., Gryncyhshyn N. Reagent removal of heavy metals from waters of coal mines and spoil tips of the Lviv-Volyn

industrial mine region. Journal of Ecological Engineering, vol. 20, iss. 8, 2019. S. 50-59. <https://doi.org/10.12911/22998993/110829>

21. Jackson J.J. et al. Empirical composition on aquatic macrophyts and their underlying sediments. Biogeochemistry. 1991, V.I2. p. 71-86.