

## ВИЗНАЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ВУГІЛЬНОГО ВІДВАЛУ ДТЕК ШУ «ГЕРОЇВ КОСМОСУ»

Красовський С.А., Ковров О.С., Клімкіна І.І.  
Національний технічний університет «Дніпровська політехніка»  
пр. Д. Яворницького, 19, 49005, м. Дніпро  
kracka0@gmail.com, kovrov.o.s@nmu.one, klimkina.i.i@nmu.one

Вугільна промисловість займає одне із провідних місць в українському енергетичному та економічному секторах, але, незважаючи на цінність цієї галузі, вона здійснює негативний вплив на навколишнє середовище. Разом із вугіллям на земну поверхню також виймаються гірські породи, які складуються на спеціально відведеній території, утворюючи вугільні відвали. Накопичення відвалів гірських порід є великою екологічною проблемою гірничодобувної промисловості. Вугільні відвали негативно впливають на навколишнє середовище, забруднюючи атмосферу, літосферу та гідросферу. На всіх етапах існування породних відвалів – із моменту видачі відвальної маси на поверхню до згасання внутрішніх та зовнішніх фізико-хімічних, мінералоутворюючих, біологічних та інших процесів – відбувається поступове внутрішнє нагрівання породних мас, окислення нестійких сполук, вилуговування активних елементів, кислотне стікання новоутворених розчинів, повітряна та водна ерозія схилів відвалів тощо. Зараз в українській частині Донбасу нараховується 1185 відвалів порід шахт. Відвали та шламонакопичувачі містять близько 1,3 млрд т порід із щорічним поповненням близько 60 млн т. Ці території займають великі площі і потребують рекультивації в майбутньому. З кожним роком збільшуються території та об'єми відвалів вуглевидобування. Метою цього дослідження є фізико-хімічний аналіз відвалу вуглевидобування ДТЕК ШУ «Героїв Космосу», а саме визначення рН та електропровідності субстрату, вмісту поживних речовин, концентрації рухомих форм елементів і вмісту потенційно активних важких металів та інших токсичних елементів. У статті приведені результати, отримані методом мас-спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ІЗП-МС). Отримані результати свідчать про те, що цей субстрат містить низьку концентрацію поживних речовин та має високий вміст потенційно активних важких металів та інших токсичних елементів. ІСР-МС аналіз потенційно активних і рухомих форм мікроелементів у пробах, взятих із вугільного відвалу, дав змогу встановити, що концентрація таких елементів, як Co, As, Cu, Pb, Mn та Zn, перевищує норми ГДК в 59, 38, 47, 11,5, 2,5 та 25 разів відповідно. *Ключові слова:* вугільний відвал, фізико-хімічні показники, метод мас-спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою, важкі метали, ГДК.

### **Determination of physico-chemical characteristics of the coal dump “Heroiv Kosmosy”. Krasovskiy S., Kovrov O., Klimkina I.**

The coal industry occupies one of the leading positions in the Ukrainian energy and economic sectors, but it has a negative impact on the environment. Along with coal, rocks that are stored in a specially designated area, forming coal dumps, which are removing to the earth's surface. The accumulation of rock dumps is a major environmental problem for the mining industry. Coal dumps have a negative impact on the environment. They are polluting the atmosphere, lithosphere and hydrosphere. At all stages of the existence of coal dumps – from the moment of dumping to the surface to the extinction of internal and external physico-chemical, mineral-forming, biological and other processes – there is a gradual internal heating of waste masses, oxidation of unstable compounds, leaching of active elements, acid drainage, air and water erosion of dump slopes, etc. There are 1185 dumps of rocks of mines in the Ukrainian part of Donbass. Coal dumps contain about 1.3 billion tons of rocks with an annual replenishment of about 60 million tons. These areas occupy large areas and need reclamation in the future. The territory and volumes of coal mining dumps increase every year. The purpose of this study was to perform a physico-chemical analysis of the coal dump “Heroiv Kosmosy”, namely to determine the pH and electrical conductivity of the substrate, nutrient content, concentration of mobile forms of elements and content of potentially active heavy metals and other toxic elements. The paper presents the results obtained by mass spectrometry with inductively coupled plasma (ISP-MS). The obtained results presents that this substrate contains a low concentration of nutrients and a high content of potentially active heavy metals and other toxic elements. ICP-MS analysis of “potentially active” and mobile forms of trace elements in samples revealed that the concentration of elements such as Co; As; Cu; Pb; Mn and Zn exceed the TLV (Threshold limit value) by 59; 38; 47; 11.5; 2.5 and 25 times, respectively. *Key words:* coal dump, physico-chemical analysis, inductively coupled plasma mass-spectrometry (ICP-MS), heavy metals, TLV.

**Постановка проблеми.** Нині вугільна промисловість відіграє важливу роль в економічному та енергетичному секторах. Світові запаси вугілля перевищують 860 млн т, за оцінками, цього може вистачити на наступні 112 років активного користування [1]. Попри те, що вугілля залишається важливим джерелом енергії та його експлуатація сприяє розвитку низки національних економік, вугільна промисловість залишає по собі негативні зміни навколишнього середовища [2]. Ці зміни стосуються всіх сфер планети. Під час утворення вугільних відвалів під головну лінію впливу потрапляє

літосфера. Для побудови вугільних відвалів необхідні великі території, під час створення яких паралельно забруднюється атмосфера і гідросфера. Дані свідчать, що на територіях вугільних відвалів також зменшується біологічна активність [3]. Видобуток корисних копалин – це тимчасове користування земельними ресурсами, тому дуже важливо досягти екологічної стійкості в гірничому процесі. У цьому разі виникає потреба у розробленні рекультивації земель – стратегії, яка спрямована на уникнення або зменшення впливу гірничої промисловості на навколишнє середовище.

**Актуальність дослідження.** Вугільна промисловість займає провідне місце в українському економічному та енергетичному секторах. За 2020 рік українські шахтарі дістали на поверхню близько 18,9 млн т вугілля. Це супроводжується приблизним утворенням 60 млн т гірських порід, які складаються на спеціальних територіях, утворюючи відвали [4]. Ці відвали вуглевидобування мають високу концентрацію важких металів та потенційно токсичних мікроелементів. Ці території мають низький рН, низькі органічні показники та дефіцит рослинного покриву. Одним із методів вирішення цієї проблеми є рекультивация відвалів вуглевидобування, тобто повне або часткове відновлення земель. Таким чином, визначення фізико-хімічних параметрів породної маси відвалів вуглевидобування є ключовим етапом в оцінці перспектив їх рекультивации.

**Зв'язок авторського доробку із важливими науковими та практичними завданнями.** Авторами досліджено фізико-хімічні характеристики відвалу вуглевидобування ДТЕК ШУ «Героїв Космосу». Результати досліджень дають змогу розробити дієві заходи з рекультивации відвалів вуглевидобування через покращення фізико-хімічних показників породної маси.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Одним із наслідків підземного видобутку вугілля є утворення вугільних відвалів. Негативні наслідки включають проблеми стійкості схилів, ерозію, порушення землі та ландшафту, забруднення поверхневих вод, зміну рН та забруднення повітря через пил та спалювання вугільних частинок, що залишаються у гірській породі, що може призвести до зміни екосистеми та неможливості використання землі після шахт [5]. Відвали часто містять велику кількість лужних речовин, металів, лужноземельних металів, сульфідів та інших компонентів, що призводять до забруднення прилеглих територій та підземних вод неорганічними солями [6]. Низький або високий рН субстрату перешкоджає розвитку рослинності. Крім того, дренаж із цих ґрунтів може бути збагачений Fe, Al, Mn, мікроелементами (Pb, Cu, Ni, U, As, Zn) і сульфатом, що негативно впливає на навколишнє середовище [7]. Поживні речовини з вугільних відвалів вилугуються через прискорені темпи ерозії, тому продуктивний профіль ґрунту повністю зруйнований, тому відвали не мають підтримуючих та продуктивних властивостей для закріплення рослин [8]. Таким чином, після детального вивчення фізико-хімічних характеристик вугільного відвалу вуглевидобування буде можливість підібрати найоптимальніший метод рекультивации.

**Виділення не вирішених раніше частин загальної проблеми, котрим присвячується означена стаття.** Виконаний аналіз фізико-хімічних характеристик відвалу вуглевидобування ДТЕК ШУ «Героїв Космосу», на основі якого можна

у подальшому підібрати методи для рекультивации цієї території.

**Новизна.** Під час експерименту встановлено фізико-хімічні показники відвалу вуглевидобування ДТЕК ШУ «Героїв Космосу», визначено концентрації потенційно активних важких металів та порівняно з нормами гранично-допустимих концентрацій, визначено фізико-хімічні властивості породної маси, на основі яких можна обґрунтувати метод рекультивации для покращення загальної екологічної ситуації на території шахти.

**Методологічне або загальнонаукове значення.** Полягає у комплексному аналізі таких фізико-хімічних показників ґрунту, як: рН, питома електропровідність ґрунту (ЕС), вміст потенційно активних важких металів, інших токсичних елементів та рідких металів. Для інтактної проби ґрунту визначено додатково кількісний вміст поживних речовин для рослин, а саме іонів  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , методом спектрофотометрії і концентрації рухомих форм елементів, отриманих шляхом водної витяжки та екстракції амонійно-ацетатним буфером (рН = 7) і амонійно-ацетатним розчином із додаванням лимонної кислоти (рН = 5).

**Викладення основного матеріалу.** У роботі досліджували фізико-хімічні параметри відвалу вуглевидобування шахти «Героїв Космосу». Субстратом слугувала порода з відвалу шахти. Проведено комплексний аналіз фізико-хімічних показників, таких як: рН, питома електропровідність ґрунту (ЕС), кількісний вміст органічної речовини та іонів  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , а також вміст потенційно активних важких металів та інших токсичних елементів. Зразки з відвалу були доведені до повітряно-сухого стану, після чого зробили ґрунтово-водні витяжки у співвідношенні 1:10. рН водної витяжки визначали за ГОСТ 17.5.4.01-84, питому електропровідність – за ДСТУ ISO 11265:2001. Для визначення вмісту органічних речовин у ґрунті використовували метод сухого спалювання за ДСТУ Б В.2.1-16:2009.

Визначили концентрації водорозчинних форм хімічних елементів рухомих форм (співвідношення «ґрунт – амонійно-ацетатний буфер» (рН7), амонійно-ацетатний розчин + аскорбінова кислота (рН5) у співвідношенні 1:50.

Наступним визначали кількісний вміст іонів  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  фотометричним методом відповідно до німецьких стандартів «DIN-Norm». Вміст  $\text{NO}_3^-$  визначали відповідно до методики DIN 38405-9. Нітрати через додавання розчину концентрованих сірчаної та фосфорної кислот реагують із 2,6-диметилфенолом з утворенням 4-нітро-2,6-диметилфенолу. Останній надає розчину оранжевого забарвлення, оптичну щільність якого вимірюють при довжині хвилі 338 нм.

Концентрацію іонів  $\text{NH}_4^+$  визначали за індофеноловим методом згідно з DIN 38406-5. В основі

методу лежить реакція аміаку з фенолом у присутності окислювача гіпохлориту натрію. Продуктом реакції є індофенол, який у лужному середовищі забарвлює розчини у синій колір. Оптичну щільність розчинів вимірюють при довжині хвилі 625 нм.

Вміст іонів  $\text{PO}_4^{3-}$  визначали за DIN EN ISO 6878. В основі цього методу лежить здатність фосфат-іонів утворювати з молібдатом амонію фосфорно-молібденову гетерополікислоту (ФМГПК) – стійку у кислому середовищі і забарвлену у жовтий колір сполуку. Інтенсивність забарвлення жовтої ФМГПК слабка, тому для визначення фосфору використовували її відновлену форму, інтенсивно забарвлену у синій колір. Оптичну щільність розчинів вимірювали при довжині хвиль 880 нм. Під час додавання відновника,  $\text{Mo(VI)}$ , що входить до складу ФМГПК, переходить до  $\text{Mo(V)}$  з утворенням «фосфор-молібденової сині». Вільні  $\text{Mo(VI)}$  і  $\text{Mo(V)}$ , що не входять до складу ФМГПК, також утворюють забарвлені у синій колір з'єднання. Щоб уникнути відновлення  $\text{Mo(VI)}$ , що входить до складу молібденово-кислого амонію, процедуру відновлення ФМГПК проводили у м'яких умовах. Як відновник використовували аскорбінову кислоту у присутності антимонілтартрату калію –  $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , який прискорює утворення відновленої форми ФМГПК і сприяє її стійкості. Утворення пофарбованого у синій колір комплексу відбувається у слабкокислому середовищі. Головним компонентом, що заважає під час фотометричного визначення фосфору, є  $\text{Fe(III)}$ , для усунення впливу якого здійснювали його відновлення до  $\text{Fe(II)}$ . Вміст потенційно активних форм мікроелементів визначали на підставі методу мас-спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-MS). Аналіз фізико-хімічних властивостей субстрату наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

## Фізико-хімічні показники субстрату

рН	ЕП мС/см	Поживні речовини		
		$\text{NO}_3^-$ мг/кг	$\text{NH}_4^+$ мг/кг	$\text{PO}_4^{3-}$ мг/кг
7,68	1200	0,007	0,11	0,016

Показано, що рН ґрунту з ділянки рекультивації становить 7,68, значення питомої електропровідності – 1200  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Результати спектрофотометричного аналізу забезпеченості субстрату елементами живлення рослин свідчать про недостатню кількість нітратної (від 0,007 мг/кг) та амонійної форми азоту (0,11 мг/кг), а також фосфатів (0,016 мг/кг). У таблиці 2 показана концентрація потенційно активних та рухомих форм важких металів та інших токсичних елементів.

Таблиця 2

## Концентрація потенційно активних та рухомих форм важких металів та інших токсичних елементів у субстраті

Назва	Co	As	Cu	Pb	Mn	Zn
С мг/кг	296,8	76,6	140,9	122,5	3740	572,3

**Головні висновки:** У статті наведено результати фізико-хімічного аналізу субстрату з відвалу вуглевидобування ДТЕК ШУ «Героїв Космосу», які свідчать про низький вміст поживних речовин та високу концентрацію потенційно активних важких металів та інших токсичних речовин, що спонукає підібрати у майбутньому найоптимальніші методи рекультивації території.

**Перспективи використання результатів дослідження.** Отримані результати дають змогу підібрати у майбутньому найоптимальніші варіанти технічного та біологічного етапу рекультивації вугільного відвалу, що дає можливість повернення промислової території до сільськогосподарського користування.

## Подяка/Acknowledge

Автор висловлює щирю вдячність проф., д-ру Герману Хайльмайеру за надання можливості проведення досліджень на базі лабораторії Інституту біології Технічного Університету «Фрайберзька гірнична академія» (м. Фрайберг, Німеччина).

The authors express special thanks to Prof. Dr. Hermann Heilmeyer for the support and possibility to use the technical equipment of the Institute of Bioscience, TU Bergakademie Freiberg.

Представлені дослідження виконано в рамках проєкту DAAD «EcoMining: розроблення інтегрованої програми аспірантів для сталої гірничодобувної та екологічної діяльності» та співпраці між Технічним університетом «Фрайберзька Гірнична Академія», Фрайберг, Німеччина, та Національним технічним університетом «Дніпровська політехніка», Дніпро, Україна (2019–2022).

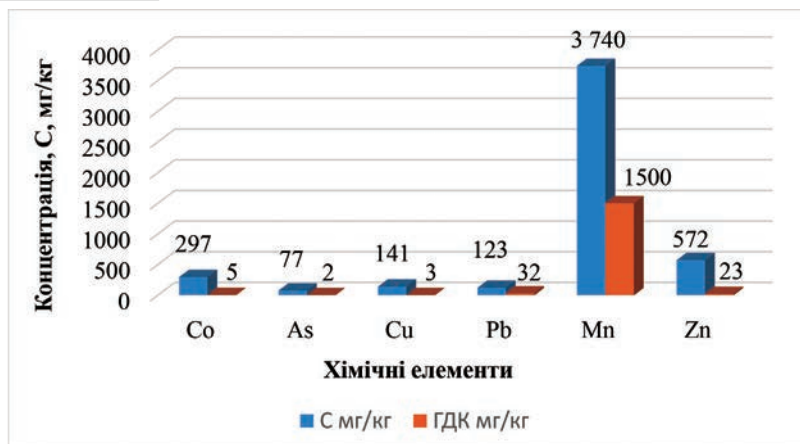


Рис. 1. Концентрація важких металів та інших токсичних елементів порівняно з ГДК

Presented research was supported in the frame of the DAAD project “EcoMining: Development of Integrated PhD Program for Sustainable Mining & Environmental Activities” and cooperation between Technische Universität Bergakademie Freiberg, Germany, and Dnipro University of Technology, Dnipro, Ukraine (2019–2022).

#### Література

1. BP Global Group (2012) BP statistical review of world energy 2012, 48 p. [http://www.bp.com/assets/bp\\_internet/globalbp/globalbp\\_uk\\_english/reports\\_and\\_publications/statistical\\_energy\\_review\\_2011/STAGING/local\\_assets/pdf/statistical\\_review\\_of\\_world\\_energy\\_full\\_report\\_2012.pdf](http://www.bp.com/assets/bp_internet/globalbp/globalbp_uk_english/reports_and_publications/statistical_energy_review_2011/STAGING/local_assets/pdf/statistical_review_of_world_energy_full_report_2012.pdf)
2. Zhengfu B, Hilary I, John D, Frank O, Sue S (2010) Environmental issues from coal mining and their solutions. *Min Sci Technol* 20:0215–0223
3. Sun H, Li M, Li D (2011) The vegetation classification in coal mine overburden dump using canopy spectral reflectance. *Comput Electron Agric* 75:176–180
4. Видобуток і збагачення вугілля URL : [https://energo.dtek.com/business/coal\\_industry/](https://energo.dtek.com/business/coal_industry/)
5. Zhengfu B, Hilary I, John D, Frank O, Sue S (2010) Environmental issues from coal mining and their solutions. *Min Sci Technol* 20:0215–0223
6. Zhengquan Jiang, Lei Li. Environmental Problems and Resources Utilization on Coal Slag[J]. *Research of Environmental Sciences*, 1998, 11(3):57–59. (in Chinese)
7. Zhou, C., Liu, G., Yan, Z., Fang, T., and Wang, R.: Transformation behavior of mineral composition and trace elements during coal gangue combustion, *Fuel*, 2012 p. № 97, 644–650.
8. Chaulya, S.K., Singh, R.S., Chakraborty, M.K., Srivastava, B.K., 2000. Quantification of stability improvement of a dump through biological reclamation. *Geotechnical and Geological Engineering* 18, 193–207.