

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

ДИПЛОМНА РОБОТА

на здобуття другого (магістерського) рівня вищої освіти

ХІМІЧНИЙ СКЛАД ВОДИ СЕНІВСЬКОГО ТА ДОМБРОВСЬКОГО ОЗЕР

Виконав: студент II курсу, групи Х – 2м
спеціальності 102 Хімія
Максимів Володимир Васильович

Керівник: к.т.н., доцент кафедри хімії
Микитин Ігор Михайлович

Рецензент: д.х.н., професор кафедри хімії
Миронюк Іван Федорович

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
Факультет природничих наук
Кафедра хімії
Освітній рівень другий (магістерський)

Затверджено на засіданні
кафедри хімії
Протокол № 11 від 19.10.2023 р.
Завідувач кафедри
_____ Миронюк І.Ф.
(підпис)

З А В Д А Н Н Я НА ДИПЛОМНУ РОБОТУ СТУДЕНТУ

Максиміву Володимирі Васильовичу

1. Тема роботи: Хімічний склад води Сенівського та Домбровського озер

Керівник роботи: Микитин Ігор Михайлович, к.т.н., доцент кафедри хімії

2. Перелік питань, які потрібно розробити:

1. Розглянути характеристику штучних водойм, їх особливості.

2. Дослідити хімічний склад штучних водойм Калуського регіону.

3. Дата видачі завдання 19 жовтня 2023 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1.	<i>Огляд літературних джерел, узагальнення та систематизація теоретичних матеріалів</i>	<i>Жовтень – грудень</i>	<i>Рукопис</i>
2.	<i>Визначення хімічного складу води Сенівського та Домбровського озер</i>	<i>Січень – травень</i>	<i>Рукопис</i>
3.	<i>Оформлення роботи та демонстраційного матеріалу. Перевірка дипломної роботи на плагіат</i>	<i>Вересень – листопад. Грудень</i>	<i>Рукопис Презентація</i>

Студент

Керівник роботи

Максимів В.В.

(прізвище та ініціали)

Микитин І.М.

(прізвище та ініціали)

Максимів В. В. Хімічний склад води Сенівського та Домбровського озер. Дипломна робота за напрямом підготовки 102 Хімія. Прикарп. нац. ун-т. ім. В. Стефаника. м. Івано-Франківськ, 2024. 48 с.

Дипломна робота є рукописом, який містить опис експериментів по вивченню хімічного складу води технічних водойм поблизу м. Калуш Івано-Франківської області. Зроблено огляд матеріалу по історії цих водойм та причинам високого вмісту солей в них. Відібрано проби з 4 водойм та проведено аналіз загальної солоності, вмісту неорганічних катіонів та аніонів. Ключовим результатом роботи є встановлення набагато вищої солоності двох великих закинутих техногенних водойм порівняно з водами Домбровського кар'єру, який до цього привертав більшу увагу суспільства та екологів.

Ключові слова: Калуш, Домбровське озеро, Сенівське солоне озеро, затоплення, калійні добрива.

Maksymiv V. V. Chemical composition of the water of Senivske and Dombrovske lakes. Diploma thesis for the master's qualification level in the specialty 102 Chemistry. Ivano-Frankivsk, 2024. 48 p.

The diploma work is a manuscript that describes experiments determining the content and composition of salts in water of technical ponds near the city of Kalush, Ivano-Frankivsk region. It contains overview of material on the history of these reservoirs and the reasons for the high salt content in them. For studies 5 samples were taken from technical ponds and analyzed for total salinity, inorganic cations and anions. The key finding of the work is the much higher salinity of two large abandoned technical ponds compared to the waters of the Dombrovsky quarry, which previously attracted more attention from society and environmentalists.

Key words: Kalush, Dombrovsky lake, Senivske salt lake, flooding, potassium fertilizers.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	5
ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	9
1.1. Геологічне розташування соляних покладів.....	9
1.2. Калуське родовище калійних солей.....	12
1.3. Екологічні проблеми, зумовлені діяльністю Домбровського кар'єру	15
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	21
2.1. Відбір проб води.....	21
2.2. Загальні фізико-хімічні показники якості води.....	24
2.3. Основні фізико-хімічні показники якості води.....	34
2.4. Визначення важких металів у воді.....	40
ВИСНОВКИ.....	42
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	44

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

EtOH (*англ.* Ethanol) – етанол, етиловий спирт

ISO (*англ.* International Organization for Standardization) – Міжнародна організація зі стандартизації

pH (*лат.* pondus Hydrogenii) – водневий показник

ДСТУ – Державний стандарт України

ДФК – дифенілкарбазид

ЕДТА – етилендіамінтетраоцтова кислота (трилон Б)

ЕХЧТ – еріохром чорний Т (індикатор)

РФА – рентгенофлуоресцентний аналіз

ВСТУП

Актуальність теми. м. Калуш Івано-Франківської області є центром хімічної промисловості, однією із спеціалізацій якого була переробка калійно-магнієвих руд. У результаті такої діяльності поблизу м. Калуш утворилися технічні водойми: затоплений Домбровський кар'єр, його дренажна траншея, Шламонакопичувач №3 (Сенівське солоне озеро), Хвостосховище № 2.

Актуальність дослідження зумовлена тим, що на території Калуської ТГ мешканці та гості міста використовують вищезгадані водойми як місце для відпочинку і купання. Ось чому здійснення моніторингу водойм є вкрай важливим та актуальним питанням. Дослідження хімічного складу водойм може дати поштовх до заснування рекреаційного туризму.

Зв'язок роботи з планами, науковими програмами, темами, наказами, рішеннями. Тема науково-дослідної роботи затверджена на засіданні кафедри хімії (протокол номер 11 від 19 жовтня 2023 року) та на засіданні Вченої ради факультету природничих наук (протокол номер 2 від 26 жовтня 2023 року).

Об'єктом дослідження є Сенівське озеро, Домбровське озеро.

Предметом дослідження є хімічний склад води Сенівського та Домбровського озер.

Мета роботи полягає у дослідженні хімічного складу Сенівського і Домбровського озер та визначенні основних чинників, які впливають на цей склад.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні **завдання:**

- зробити огляд матеріалу про досліджувані водойми;
- провести аналіз відомостей про хімічний склад води в озерах аналогічних регіонів;

- визначити загальні фізико-хімічні показники води, такі як сухий залишок, водневий показник (рН), перманганатна окиснюваність, каламутність, кислотність, лужність та твердість води;
- виміряти концентрації основних хімічних елементів та сполук (хлоридів, сульфатів, фосфатів, нітратів, нітритів тощо).

Методи дослідження. Для виконання поставлених у дипломній роботі завдань використовувалися наступні методи дослідження: аналіз, порівняння та узагальнення теоретичних даних, представлених у науковій літературі; фізико-хімічні методи аналізу (спектрофотометрія, кондуктометрія, гравіметрія); статистична обробка даних.

Особистий внесок здобувача полягає в підборі та систематизації літературних джерел, проведенні експериментів, опрацюванні отриманих результатів та їх аналізі в програмах Origin та Excel, написанні магістерської роботи та тез доповідей на науково-практичній студентській конференції.

Достовірність та обґрунтованість результатів роботи підтверджується її апробацією на науково-практичних студентських конференціях і у використанні методик в навчальному процесі на кафедрі хімії.

Структура та обсяг роботи. Структура роботи обумовлена метою та завданнями. Дипломна робота складається зі вступу, двох розділів, висновків та списку використаних джерел. Повний обсяг роботи становить 48 сторінок, з яких 35 сторінок – основний текст. Список використаних джерел містить 37 найменувань.

Апробація результатів роботи. Результати наукових досліджень були представлені на Міжнародній науково-практичній конференції молодих науковців, аспірантів і здобувачів вищої освіти «Проблеми та перспективи розвитку сучасної науки» (м. Рівне), яка проходила 9–10 травня 2024 року на базі Національного університету водного господарства та природокористування, на Всеукраїнській науковій конференції здобувачів вищої освіти та молодих учених «Екологічна безпека та раціональне

природокористування» (м. Житомир), яка проводилась 14 листопада 2024 року на базі Державного університету «Житомирська політехніка» та на XI Всеукраїнській науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Об'єднані наукою: перспективи міждисциплінарних досліджень» (м. Київ), яка проводилась 21-22 листопада 2024 року на базі Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

Публікації:

1. Максимів В. В., Луканюк Л. В., Микитин І. М., Прокіпчук І. В. Дослідження сольового складу води Домбровського кар'єру. Проблеми та перспективи розвитку сучасної науки : збірник тез доповідей Міжнародної науково-практичної конференції молодих науковців, аспірантів і здобувачів вищої освіти. Рівне : НУВГП, 2024. С. 398–400.

2. Максимів В. В., Микитин І. М., Прокіпчук І. В. Оцінка сольового складу технічних водойм поблизу міста Калуш. Екологічна безпека та раціональне природокористування: тези Всеукраїнської наукової конференції здобувачів вищої освіти та молодих учених, 14 листопада 2024 року. Житомир : Житомирська політехніка, 2024.

3. Максимів В. В., Микитин І. М., Прокіпчук І. В. Рентгенофлуоресцентне визначення важких металів у технічних водоймах м. Калуш. Об'єднані наукою: перспективи міждисциплінарних досліджень. Київ, 2024.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Геологічне розташування соляних покладів

Міоценові соляні поклади (рис. 1.1) залягають на заході України в межах двох структурних одиниць : (I) Передкарпатський прогин (кам'яна та калійна сіль) та (II) Закарпатський прогин (кам'яна сіль). Ці соленосні відкладення відрізняються за товщиною та літологією залежно від регіонального тектонічного розташування. В українській частині Передкарпатського прогину виділено три основні тектонічні зони (рис. 1.1, 1.2): (I) зовнішня (Більче-Волицька ланка), в якій міоценові відклади моласи дискордантно залягають на фундаменті мезозойської платформи на глибині 10 н. -200 м, а в передовій частині вони опустилися під насувом Самбірської зони і с. на глибинах 1,2-2,2 км; (II) центральна зона (Самбірська одиниця), в якій міоценові відклади насунуті на зовнішню частину Передового прогину на відстань 8-12 км, а відклади зовнішньої зони залягають на глибині 1,0-2,2 км; (III) внутрішня зона (Бориславсько-Покутська ланка), в якій міоценові відклади насунуті на Самбірську покривову зону на відстань 25 км.

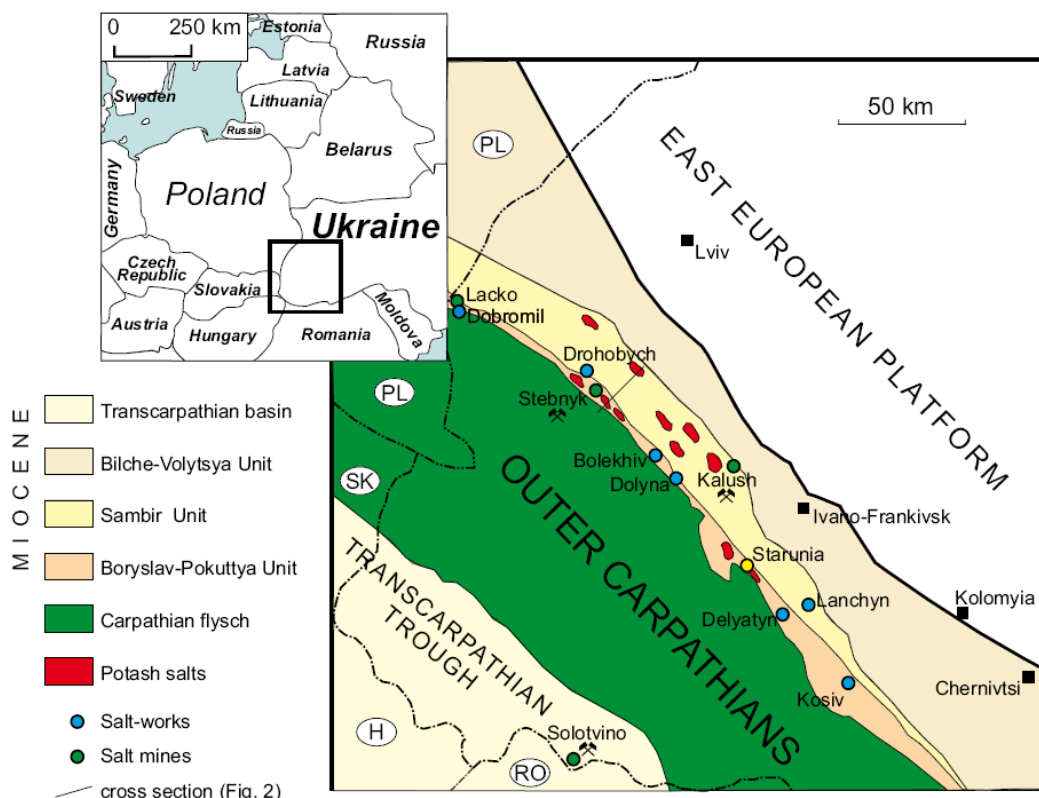


Рис. 1.1. Розподіл покладів калійної та кам'яної солі (червоні зони, позначено

соляні шахти) на тлі регіональної геологічної будови Західної України.

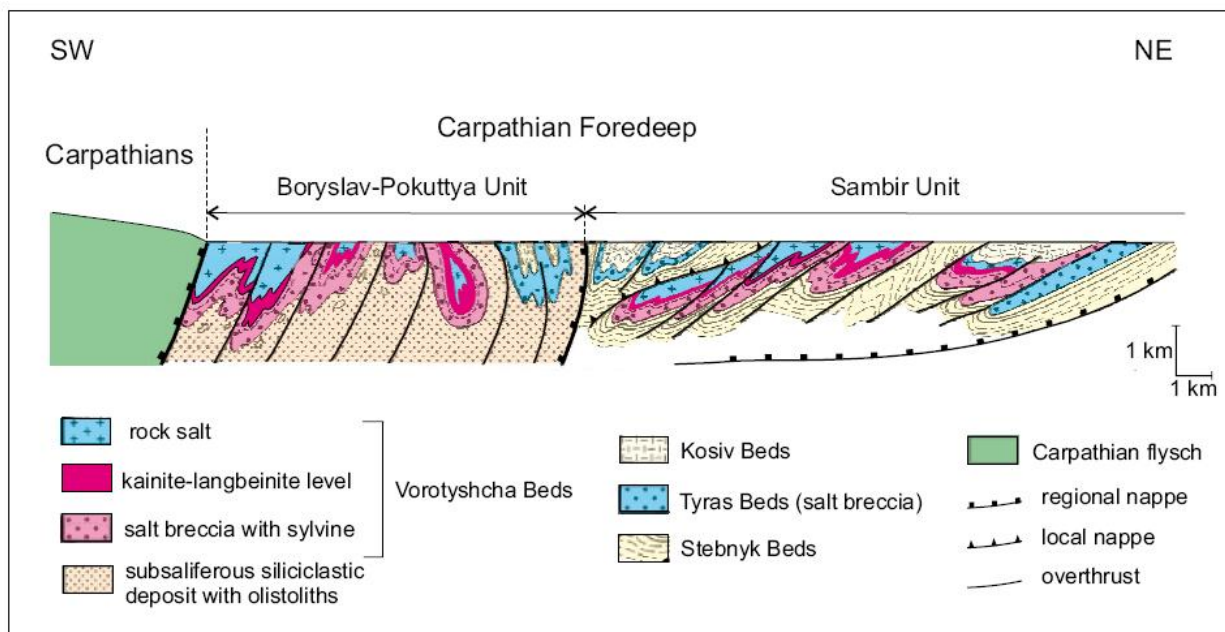


Рис. 1.2. Геологічний розріз Передкарпатського прогину біля Стебника

Передкарпатський прогин сформувався в ранньому міоцені, на північ від появи Зовнішніх (Флішових) Карпат. Цей басейн був заповнений міоценовими силікокластичними відкладами (глини, аргіліти, пісковики та конгломерати) з макс. потужністю 3 км в Польщі і до 5 км в Україні. Зустрічаються дві основні евапоритові формації: (і) Воротищанський шар, датований пізнім егенбургом і оттангом, потужністю 1,1-2,3 км, складається з глин з пісковиками, прошарками кам'яної та калійної солі. Ця свита поділялася на дві частини (підсвіти): нижню потужністю 100-900 м з прокладками кам'яної солі та верхню потужністю 0,7-1,0 км з прокладками калійних солей. В останній підсвіті в районі Бориславсько-Покутського покрову впритул до Карпатського насуву залягає велике Стебницьке родовище кам'яної та калійної солі (рис. 1.1-1.3); (ii) Тірасові шари баденського віку досягають товщини 300-800 м у Самбірській ланці і складаються з соляних брекчій, кам'яної та калійної солей. У Більче-Волицькому відділі відклади коливаються в межах 20-70 м і містять аргіліти, пісковики, карбонати, сульфати та кам'яну сіль. У межах тірасових пластів залягають калуська свита (потужність 200-400 м); вони складені

солонуватими глинами, калійними солями, сульфатами та глинистими пісковиками, заміщеними латерально кам'яною сіллю потужністю 25 м та ангідритами потужністю до 250 м. Ці пласти співвідносяться з велицькою свитою в польській частині Передкарпатського прогину (рис. 1.3). У межах тирасових пластів на ділянці Самбірської покривової зони розташоване Калуське родовище солі (рис. 1.1), що характеризується покривно-складчастою будовою.

TETHYS (MEDITERRANEAN) REGIONAL STAGES		WESTERN PARATETHYS REGIONAL STAGES	UKRAINIAN CARPATHIAN FOREDEEP			
			Boryslav Pokuttya Unit	Sambir Unit	Bilche-Volytsya Unit	East European Platform
MIOCENE	Tortonian	Sarmatian s.s.		Radych beds		
	Serravalian			Dashava	Dashava	Volyn Beds
		Badenian		Kosiv	Kosiv	Buhliv Beds
				Kalush (Tyras)	Tyras { Ratyn	Ternopil Beds
	Langhian			Bohorodchany	Zhuriv	Kryvchytsi Beds
		Karpatian		Balych		Rostoche and Kaiserwald Beds
			Stebnyk	Stebnyk		Naraiiv Beds
	Burdigalian	Ottnangian	Vorotyshcha	Dobrotiv		Mykolaiv Beds
				Sloboda Conglomerate		Baraniv Beds
	Aquitanian	Eggenburgian	Polyanytsya			Berezhany Beds
OLIGOCENE		Egerian	Upper Menillite Beds			Nahoryany Beds
				PLATFORM BASEMENT		

Рис. 1.3. Спрощена міоценова стратиграфія передового прогину Українських Карпат

Соленосні відклади потужністю до 500 м, віднесені раніше до стебницьких шарів і датовані як оттнанг, були зараховані С. С. Корінем (1994) до шарів Tyras (рис. 1.3).

Кам'яні солі Передкарпатського прогину характеризуються загалом високим вмістом глини (до 50 %). Концентрації калійної солі зустрічаються у вигляді ізольованих лінз або стиснутих складчастих шарів різного ступеня. Товщина розроблених калійних пластів коливається від 4 м до 150 м, а

основним мінералом є силвін, а також карналіт, каїніт і лангбейніт.

1.2. Калуське родовище калійних солей

Потужність міоценових відкладів біля Калуша сягає 1 км. У межах основних тирасових пластів виділено дві локальні соляні товщі (пласти): калуська та голинська світи, що залягають у ядрі міоценових відкладів Самбірської цілі, насунутих на мезозойські та середньо-верхньоміоценові моласові відклади зовнішньої (Більче-Волицької) тектонічна одиниця. Калуська товща товщиною 50-170 м складається переважно з глин з прошарками пісковиків і аргілітів, а Голинська світа складається з глинистих кам'яних солей (30-60% глини), солончакових глин і аргілітів (Koriń, 1994). Повторювані прошарки і скупчення калійних солей потужністю до кількох метрів визначаються як окремі родовища калійних солей. Такі соляні пласти представляють кілька мінералогічних типів: каїнітовий, лангбейніт-каїнітовий, лангбейнітовий, силвіновий і рідко зустрічаються – карналітовий і полігалітовий типи. Ці компоненти супроводжуються ангідритом, кізеритом і карбонатами. Калійні родовища залягають найчастіше в тектонічних прогинах в межах великих синкліналей, зазвичай на глибині 100-150 м, макс. 800 м.

Перші згадки про видобуток солі з розсолів у Калуші датовані XV ст. Існування солеварні в той час було підтверджено привілеєм короля Казимира Ягеллончика від 5 квітня 1496 р. Після історичних нотаток сіль спочатку добували з невеликих соляних ставків, які називалися «калуш», тому передбачуване походження назви місця.

У 1571 р. у Калуші існувало три солеварні з 2 валами («Могила» та «Щипьотка»), які були королівською власністю і, як і Краківська, наймалися багатими шляхтичами. Після пограбування Галичини Австрією та запровадження соляної монополії уряд викупив у приватних осіб усі соляні вали та солеварні. Калуський солеварний завод був куплений австрійським урядом у Станіслава Любомирського та Адама Чарторийського у 1782 році. Його подальший інтенсивний розвиток розпочався в середині XIX століття з

відкриттям сильвіну – основного мінералу калійних солей – у 1854 році у солі Візнера. роботи (рис. 1.4). Презентація цього відкриття професором Г. Роузом під час сесії Геологічної асоціації в Берліні стала поштовхом для розробки калійних солей у 1867 році. Розвиток мінералогічної науки в XIX столітті також був пов'язаний з Калушем, де були відкриті та описані такі мінерали-евапорити, як сингеніт $[K_2Ca(SO_4)_2 \times H_2O]$ спочатку називався калушит, каїніт відразу після його знахідка в Німеччині, і сильвіна. Через два роки було засновано переробний завод поблизу Калуської калійної солі, а також окремий завод з виробництва калійної селітри в Зімерінгу під Віднем. З цього моменту Калуська шахта зосередилася на розробці калійно-магнієвих солей. За довгу історію видобутку сконструйовано та облаштовано шість гірничодобувних ділянок та дев'ять експлуатаційних родовищ калійних солей (рис. 1.5-1.6).

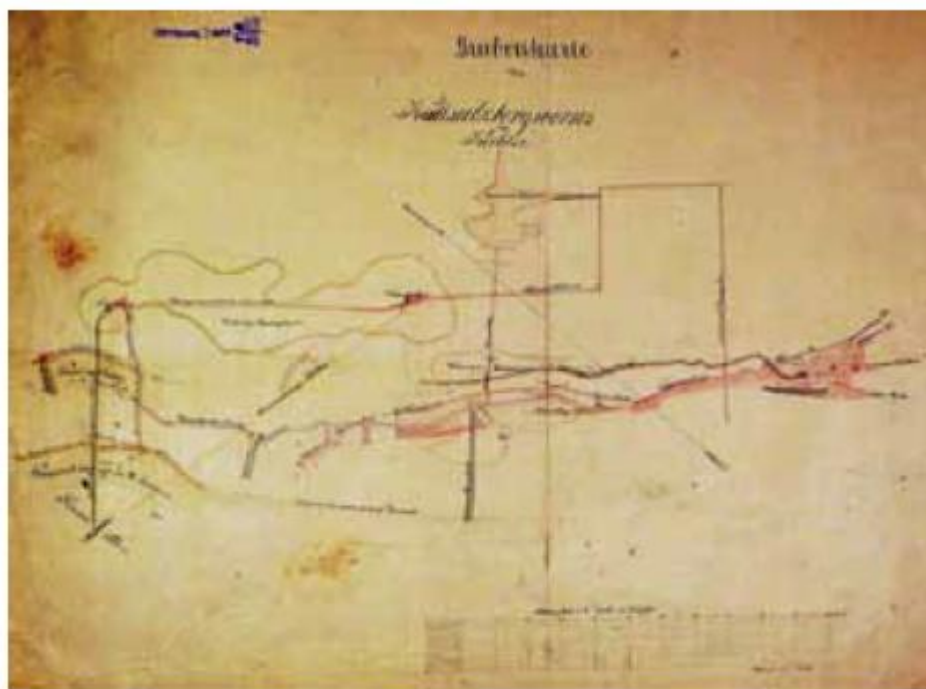


Рис. 1.4. Карта підземних виробок Калуської копальні за Вебнером (1872 р.)



Рис. 1.5. Загальний вигляд соляної шахти в Калуші на листівці періоду між Першою та Другою світовими війнами



Рис. 1.6. Калуський соляний рудник у період між Першою та Другою світовими війнами. А – шахтарі за роботою, Б – підземна камера вилуговання

Товариство з експлуатації калійної солі (ТЕСП – Львів)* керувало шахтою, опікуючись також місцевим розвитком мистецтва та культури. Польське культурне життя зосереджувалося в товаристві «Сокол», яке мало власний будинок з виставковим залом, приміщеннями гімнастичної гуртка та підсобними приміщеннями. Копальня також фінансувала діюче Драматичне Товариство.

Після Другої світової війни підземна розробка була продовжена у вигляді декількох варіантів камерної системи з розрізом покладу на яруси і яруси. Камери, зроблені у 1980-х роках, мали ширину 10 м, а розділові стовпи – 7,7 м. Висота камери залежала від потужності пласта, що експлуатується, і коливалася від десятка до 30 м. Камери були розкопані на двох рівнях, буріння підривних свердловин і дроблення породи вибухівкою.

У другій половині 20-го століття було розпочато розробку кам'яної та калійної солей у Домбровському кар'єрі, розташованому на південний захід від Калуша, де ці солі залягали безпосередньо під поверхнею (рис. 1.7). У зв'язку зі збільшенням загрози видобутку корисних копалин (припливи води) та поступового виснаження запасів солі шахти в Калуші були зупинені.



Рис. 1.7. Вигляд Домбровського кар'єру калійних солей на Калущині

1.3. Екологічні проблеми, зумовлені діяльністю

Домбровського кар'єру

У межах Західної України є рідкісні родовища калійно-магнієвих солей, сульфатних і хлоридно-сульфатних типів із загальними запасами полімінеральних солей 8 315,3 млн. тонн. За геолого-розвідувальними даними тут виявлено близько двадцяти ділянок концентрації родовищ калій-магнієвих солей. Найбільш вивченим було Калуш-Голинське родовище, де на одній ділянці цього родовища (Домбровська ділянка) виявлено потужні

поклади полімінеральної солі на глибині 20-30 метрів. З цієї причини у 1950-х – на початку 1960-х років у Калуші вперше у світі розпочато видобуток калій-магnezієвих солей відкритим способом у кар'єрі (рис. 1.8).

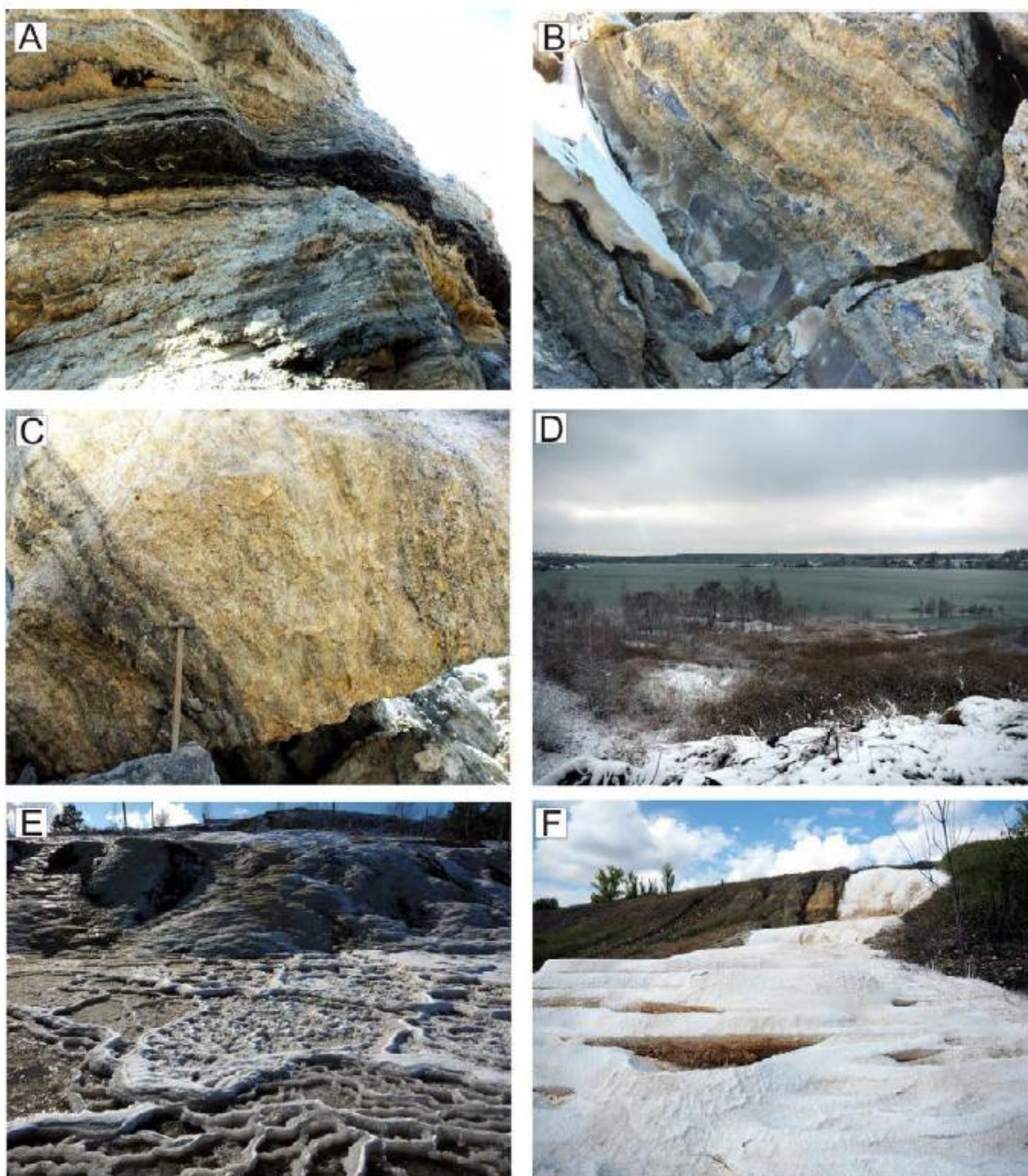


Рис. 1.8. Домбровський кар'єр у Калуші. А-С - вигляд виходів солей К-Мg перед зануренням (станом на вересень 2011 р.); А - каїнітовий ряд; Б - шар лангбейніту в каїніт-лангбейнітовій породі; В - грудка каїніту; Д - затонулий кар'єр, глибина розсолу місцями перевищує 100 м (станом на березень 2021 року); Е - мірабіліт зимовий кристалізований на березі шламового

водосховища (станом на березень 2021 року); F - тенардит, що утворився від дегідратації мірабіліту в банках хвостосховища №1 (станом на липень 2022 р.)

За час існування шахти було видобуто 52 мільйони кубічних метрів гірської породи, що складається з розкривної породи, соляної брекчії та руди – суміші калійно-магнієвих мінералів з галітом. Водночас на прилеглих до Домбровського району територіях це ж родовище розроблялося підземним способом. Видобуток і переробка корисних копалин супроводжувалися утворенням значної кількості твердих і рідких відходів, які в подальшому скидалися на полігони і терикони та в хвостосховище, що й сьогодні негативно впливає на екологічний стан навколишнього середовища (рис. 1.8).

Через вкрай недосконалу технологію переробки сировини, запроваджену в 1960-х роках, відсоток вилучення цінних компонентів був надзвичайно низьким. Це призвело до того, що шлам, який потрапляв у хвости, містив до 50% вмісту калію, магнію та сульфату від початкової кількості в видобутій руді та майже весь хлорид натрію, знайдений у руді. В даний час розчини, якими заповнюється Домбровський кар'єр, і розчини, що концентруються у відстійниках полігону, є багатоконпонентними – містять іони Na, Cl, Mg, K, SO₄, Ca. Переважають іони хлориду та натрію, вміст іонів Mg, K, SO₄ закономірно зростає з глибиною, а вміст іонів Ca в загальному складі солі невеликий. У шурфі концентрація розчинів коливається від 20 г/л на поверхні до майже 400 г/л біля дна. Полігон No2 - від 60-80 г/л на поверхні до 400 г/л на дні. Дані випробувань за різні роки показують зміну щільності, загальної мінералізації та вмісту розчиненої солі з часом, особливо у верхній частині шару розсолу.

Проби приповерхневої ропи в південній частині Домбровського кар'єру в 1995 році показали мінералізацію близько 180 г/л і більше, в 2010 році близько 130 г/л, в 2013 році близько 70 г/л, а в 2018 році лише близько 25 г/л. Це пов'язано з прогресуючим затопленням кар'єру прісними водами атмосферного походження. Якщо цей процес триватиме, вміст солі

зменшиться, а вода стане близькою до злегка солонуватою. Стійке зниження мінералізації розчину також відбувається у верхніх шарах ропи у відстійниках і шламонакопичувачах на полігоні. Протягом понад п'ятдесяти років високомінералізовані розчини безперервно потрапляють у навколишнє середовище з усіх цих об'єктів і перевантажених відвалів Домбровського кар'єру, просочуючись у річкову мережу та водоносний горизонт.

Внаслідок цього у водоносному горизонті поблизу м. Калуша сформувалася зона засолення підземних вод, яка постійно зростає, розширюючись у південно-східному напрямку (рис. 2). Існує ризик потрапляння солоної води до міста з відповідними негативними наслідками. На даний момент інформація про фактичний стан водоносного горизонту уривчаста. Проте дані, отримані за останні роки, свідчать про значне погіршення техніко-екологічної ситуації. Зокрема, за даними свердловини № 65, розташованої за декілька сотень метрів на схід від Домбровського кар'єру та розкривних відвалів, мінералізація розчинів у 2006 році становила менше 20 г/л, а наприкінці 2018 року – понад 105 г/л. Різке збільшення засолення підземних вод почалося після інтенсивного затоплення Домбровського кар'єру. Солоні води розповсюджуються в напрямку регіонального схилу водоносного горизонту – у бік м. Калуша та, імовірно, у бік міського водозабору на р. Лімниця (рис. 1.9).

Катастрофічний екологічний стан, спричинений попередньою неефективною організацією роботи Калуського калійно-магнієвого комбінату та багаторічною бездіяльністю у вирішенні екологічних проблем регіону, ставить під загрозу безпечне існування людей. Найрозумнішим способом вирішення нинішньої кризи в цьому питанні є переробка накопичених розсолів технологічних потужностей заводу. Така робота буде ефективною при паралельному проведенні комплексу робіт, спрямованих на суттєве зменшення надходження атмосферних опадів і водоносних горизонтів у відпрацьований простір Домбровського кар'єру та запобігання виносу соляних компонентів за межі технологічних споруд.

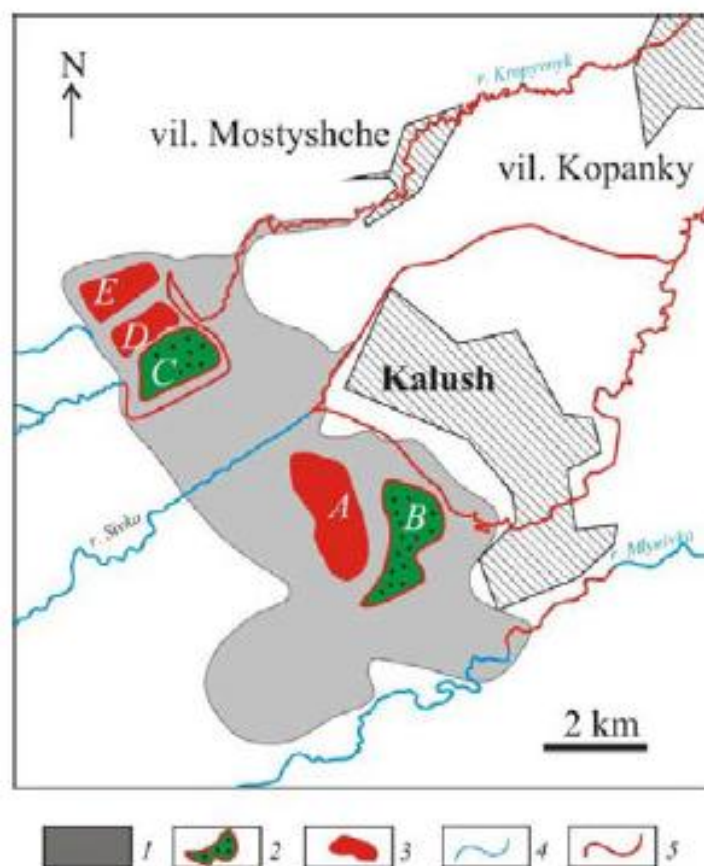


Рис. 1.9. Схема розташування технологічних споруд Калуш-

Голинського родовища калійно-магнієвих солей (Садовий та ін., 2022).

Пояснення: 1 – зона засолених водоносних горизонтів; 2 – рекультивовані засолені об'єкти на поверхні; 3 – соляні резервуари; 4 – незасолені водотоки; 5 – солоні водотоки. А – Домбровський кар'єр; Б – відвал солі та розкривних порід; В – хвостосховище № 1; Д – шламонакопичувач; Е – відстійник, хвостосховище №2.

В результатах лабораторних досліджень, проведених в НДІ «Галургія», розроблено технологію переробки концентрованих розчинів Домбровського кар'єру. Готовим продуктом цієї технології є калімагнезія з вмістом компонентів (у %): K_2O – 28,79 %; MgO – 11,73%; SO_4 – 59,29%; Cl – 1,77% (сума компонентів $K_2O + MgO = 60,3\%$) та технічну сіль вищої якості та розчин хлориду магнію з концентрацією $MgCl_2$ не менше 25,0%. $MgCl_2$ може бути використаний для отримання магнієвих в'язучих або високочистого оксиду магнію, або кристалічного бішофіту. Вміст калію в калімагнезії становить 90,0 %, магнію – 36,4 %, сульфату – 94,4 %. За

розрахунками, з 10 м³ розчину Домбровського кар'єру буде отримано 1,1 т калімагнезії, 2,3 т технічної солі та 1,90 т розчину MgCl₂. Твердих відходів виробництва немає. Запропонований підхід дозволити зупинити прогресивний викид сольових компонентів у навколишнє середовище та запустити виробництво, одночасно вирішуючи екологічні та соціально-економічні проблеми міста Калуша.

Успішне вирішення екологічних проблем, зумовлених неефективними технологіями переробки полімінеральної сировини, а отже, вкрай нераціональним використанням ресурсів калійно-магнієвих солей Калусько-Голинського (як і Стебницького) родовища, відкриває можливості для розвитку інших перспективних напрямків у Прикарпатті та відродження калійної галузі на перспективу. Цьому сприятиме застосування новітніх технологій видобутку. За останні роки НДІ «Галургія» розробило декілька варіантів технологічних схем переробки родовищ полімінеральних солей, які відрізняються від існуючих технологій значно більшим вилученням цінних компонентів із сировини та відсутністю будівництва хвостосховищ, складські приміщення.

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Відбір проб води

Проби води були відібрані 5 травня 2024 року з використанням 2-літрових пластикових пляшок за таких погодних умов: південно-західний вітер (7-12 м/с), температура повітря +28°C, тиск 735 мм рт. ст., вологість 67% на таких водоймах: Шламонакопичувач №3 (Сенівське солоне озеро), Хвостосховище №2, Домбровський кар'єр, дренажна траншея Домбровського кар'єру (рис. 2.1 - 2.5).

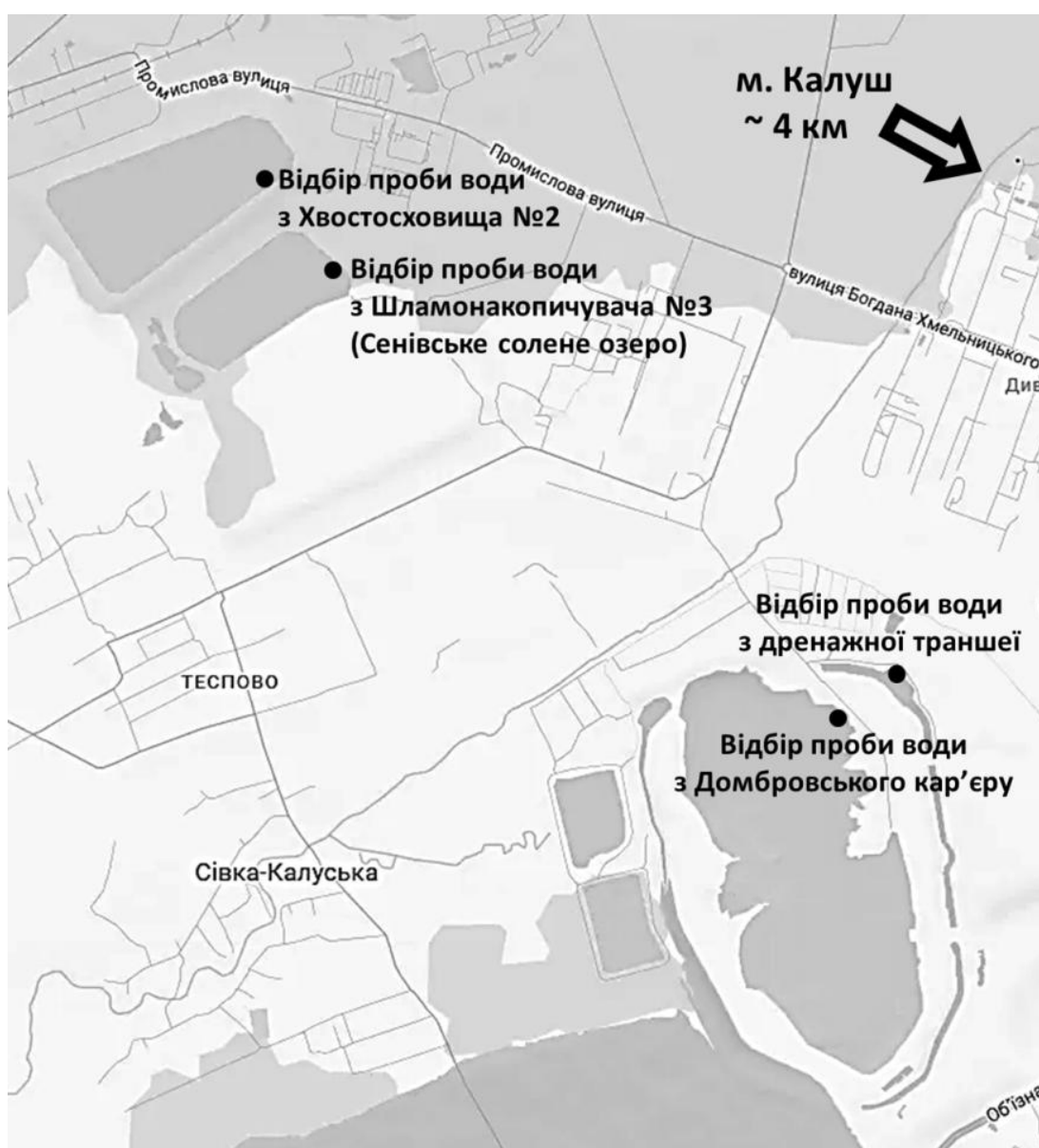


Рис. 2.1. Місця відбору проб води (05.05.2024 р.)



Рис. 2.2. Шламонакопичувач №3 (Сенівське солоне озеро)



Рис. 2.3. Хвостосховище №2



Рис. 2.4. Домбровський кар'єр



Рис. 2.5. Дренажна траншея Домбровського кар'єру

Визначення фізико-хімічних показників води було проведено за допомогою приладів:

- рН-метра ADWA AD1020;
- кондуктометра ADWA AD32;
- спектрофотометра ULAB 102-UV;
- рентгенофлуоресцентного аналізатора Expert 3L.

2.2. Загальні фізико-хімічні показники якості води

Визначення водневого показника (рН)

Визначення водневого показника води проводили згідно з ДСТУ 4077-2001. рН води досліджували за допомогою лабораторного рН-метра ADWA AD1020 з іоноселективним електродом і температурним датчиком (рис. 2.6.).



Рис. 2.6. рН-метр ADWA AD1020

рН-метр був стандартизований буферними розчинами з різними значеннями рН (4.01, 7.01 та 10.01). Перед вимірюванням іоноселективний електрод і температурний датчик промивали дистильованою водою і висушували беззольним паперовим фільтром (біла стрічка), потім ополіскували досліджуваним зразком води, і тільки після цього занурювали в зразок, що аналізується. Через 5 хвилин фіксували показання приладу (табл. 2.1).

Таблиця 2.1

Результати аналізу водневого показника досліджуваної води

Назва водойми	Одиниці виміру	Значення показника
Шламонакопичувач № 3 (Сенівське озеро)	одиниці рН	7,42
Хвостосховище № 2	одиниці рН	7,36
Домбровський кар'єр	одиниці рН	7,34
Дренажна траншея (Обвідний канал)	одиниці рН	6,94

Визначення густини води

Визначення густини води проводили згідно з ДСТУ 7261:2012. На аналітичних вагах Axis ANG 200C зважували пікнометр об'ємом 25 мл з точністю до 0,0001 г. Потім 25 мл пікнометр заповнювали дистильованою водою до мітки, висушували його поверхню беззольним паперовим фільтром (біла стрічка) і знову ж зважували на аналітичних вагах. Після цього заповнювали 25 мл пікнометр досліджуваною водою і зважували на аналітичних вагах повторно. Густина досліджуваної води ρ (кг/м³) розраховували за формулою:

$$\rho = \rho(H_2O) \cdot \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0},$$

де m_0 – маса порожнього 25 мл пікнометра, г; m_1 – маса 25 мл пікнометра з дистильованою водою, г; m_2 – маса 25 мл пікнометра з досліджуваною водою, г; $\rho(H_2O)$ – густина дистильованої води, кг/м³.

Таблиця 2.2

Результати аналізу густини досліджуваної води

Назва водойми	Одиниці виміру	Значення показника
Шламонакопичувач № 3 (Сенівське озеро)	кг/м ³	1088
Хвостосховище № 2	кг/м ³	1050

Домбровський кар'єр	кг/м ³	1012
Дренажна траншея (Обвідний канал)	кг/м ³	1000

Визначення питомої електропровідності води

Визначення питомої електропровідності води проводили за допомогою лабораторного кондуктометра ADWA AD32 (рис. 2.7).



Рис. 2.7. Кондуктометр ADWA AD32

Кондуктометр був стандартизований буферним розчином ADWA AD70030. Перед вимірюванням ЕС зонд і датчик температури промивали дистильованою водою і висушували фільтрувальним папером, потім обережно помішуючи, занурювали зонд у досліджувану воду та вимірювали електропровідність.

Таблиця 2.3

Результати аналізу питомої електропровідності досліджуваної води

Назва водойми	Одиниці виміру*	Значення показника
Шламонакопичувач № 3 (Сенівське озеро)	См·см ⁻¹	0,178
Хвостосховище № 2	См·см ⁻¹	0,121

Домбровський кар'єр	См·см ⁻¹	0,035
Дренажна траншея (Обвідний канал)	См·см ⁻¹	0,005

*См – Сіменс

Визначення сухого залишку

Сухий залишок визначали гравіметричним методом. Досліджуваний зразок води фільтрували через беззольний паперовий фільтр “синя стрічка” у колбу Ерленмейєра. У попередньо просушену, охолоджену в ексікаторі і зважену термостійку хімічну склянку, вміщували 50 мл профільтрованої досліджуваної води. Фільтрат, що залишився на стінках колби, промивали дистильованою водою і зливали у скляну. Склянку з фільтратом встановлювали на електроплиту "Термія" і випарювали воду. Потім переносили склянку у сушильну шафу Liberton і висушували при 110 °С до сталої маси. Вміст сухого залишку розраховували за формулою:

$$X = \frac{(m - m_0) \cdot 1000}{V},$$

де m і m_0 – маси термостійкої хімічної склянки із залишком і порожньої, відповідно, мг; V – об'єм аналізованої проби води, мл; 1000 – коефіцієнт для перерахунку об'єму в літри.

Таблиця 2.4

Результати аналізу сухого залишку досліджуваної води

Назва водойми	Одиниці виміру	Значення показника
Шламонакопичувач № 3 (Сенівське озеро)	г/л	123,409
Хвостосховище № 2	г/л	81,896
Домбровський кар'єр	г/л	18,342
Дренажна траншея (Обвідний канал)	г/л	2,638

Визначення концентрації завислих речовин

Паперові беззольні фільтри “синя стрічка” розміщували у бюксах в

сушильній шафі, нагрівали до 105 °С, висушували протягом 30 хв, охолоджували в ексікаторі і зважували на аналітичних вагах Axis ANG 200C.

Для визначення завислих речовин відміряли піпеткою Мора 50 мл проби води і переносили пробу води на попередньо висушений фільтр. Фільтр з осадом та бюксом висушували в сушильній шафі при 60 °С, охолоджували в ексікаторі і повторно зважували. Результати записували в г з точністю до четвертого знаку після коми. Висушування, охолодження і зважування повторювали до досягнення постійної маси.

Вміст завислих речовин в г/л обчислювали за формулою:

$$X = \frac{(m_3 - m_1 - m_2) \cdot 1000}{V},$$

де m_1 – маса висушеного паперового беззольного фільтра “синя стрічка”, г; m_2 – маса пустого бюкса, г; m_3 – маса бюкса з фільтром і висушеними речовинами, г; V – об’єм проби досліджуваної води, взятої для визначення завислих речовин, см³.

Таблиця 2.5

Результати аналізу завислих речовин у досліджуваній воді

Назва водойми	Одиниці виміру	Значення показника
Шламонакопичувач № 3 (Сенівське озеро)	г/л	22,63
Хвостосховище № 2	г/л	16,23
Домбровський кар’єр	г/л	1,67
Дренажна траншея (Обвідний канал)	г/л	8,4

Визначення інтенсивності запаху води

У мірну колбу місткістю 100 мл наливали досліджувану воду, закривали корком і декілька разів перевертали, потім відкривали і визначали характер та інтенсивність запаху.

Характер запаху досліджуваної води (хлорний, земляний, болотний,

нафтопродуктів) визначали органолептично. Інтенсивність запаху визначали за спеціальною 5-ною шкалою (табл. 2.5).

Таблиця 2.6

Шкала інтенсивності запаху води

Інтенсивність запаху води	Характеристика запаху води
0	Відсутність будь - якого запаху
1	Дуже слабкий
2	Слабкий
3	Помітний
4	Виразний
5	Дуже сильний

Таблиця 2.7

Результати аналізу інтенсивності запаху досліджуваної води

Назва водойми	Одиниці виміру	Значення показника
Шламонакопичувач № 3 (Сенівське озеро)	градуси	1
Хвостосховище № 2	градуси	1
Домбровський кар'єр	градуси	1
Дренажна траншея (Обвідний канал)	градуси	0

Визначення кольоровості води за кобальт - хромовою шкалою

Визначення кольоровості води за кобальт - хромовою шкалою проводили згідно з ДСТУ EN ISO 7887:2022. Кольоровості води за кобальт - хромовою шкалою визначали органолептично, порівнюючи з імітаційною шкалою, і виражали у градусах забарвлення.

Для визначення кольоровості води готували два розчини. Перший розчин готували у мірній колбі на 1 літр розчиняючи у дистильованій воді дихромат ($K_2Cr_2O_7$), гептагідрат сульфату кобальту ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$). Другий розчин також готували у мірній колбі на 1 літр розбавленням 1 мл 96 % концентрованої сульфатної кислоти (H_2SO_4) дистильованою водою до мітки.

Приготовлені розчини змішували в 100 мл колбах у різних співвідношеннях, одержуючи імітаційну шкалу кольоровості води (рис. 2.8).

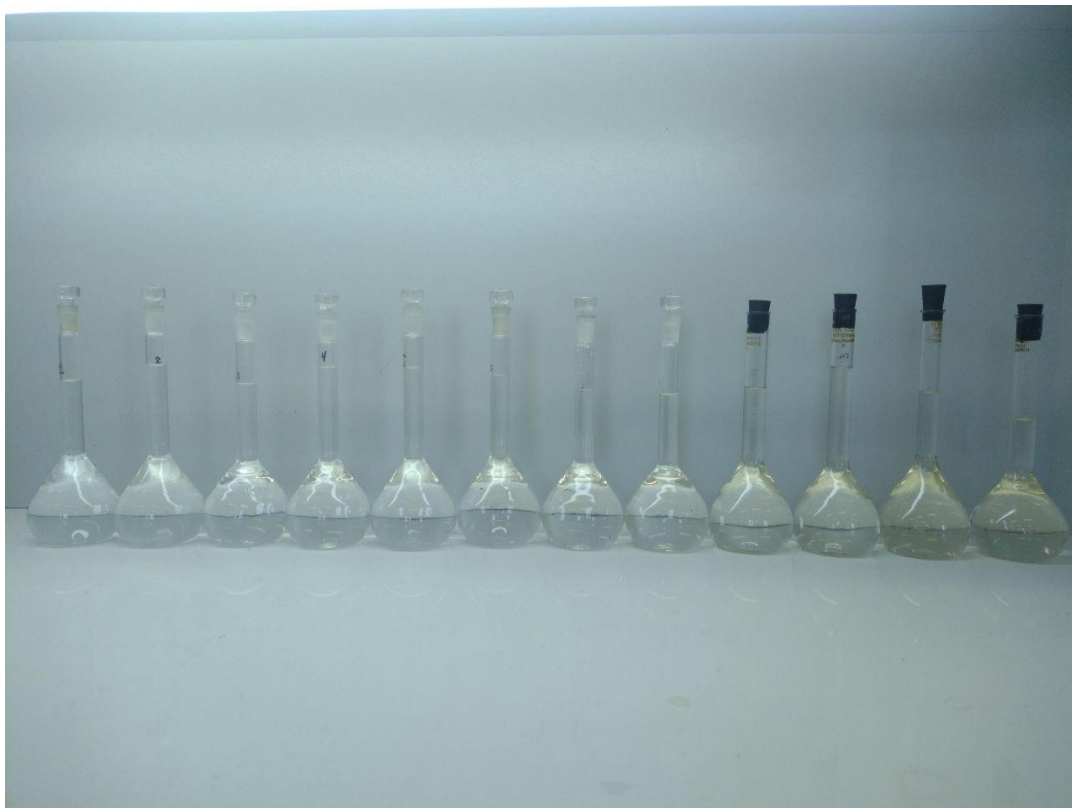


Рис. 2.8. Фото імітаційної шкали кольоровості води

Таблиця 2.8

Результати аналізу кольоровості досліджуваної води

Назва водойми	Одиниці виміру	Значення показника
Шламонакопичувач № 3 (Сенівське озеро)	градуси	0
Хвостосховище № 2	градуси	0
Домбровський кар'єр	градуси	0
Дренажна траншея (Обвідний канал)	градуси	0

Визначення загальної твердості води ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)

Визначення загальної твердості води проводили згідно з ДСТУ ISO 6059:2003. Загальну твердість води визначали титруванням натрієвою сіллю етилендіамінтетраetanoвої кислоти (ЕДТА).

Профільтровану пробу води поміщали в колбу Ерленмейєра, додавали

декілька крапель амонійного буферного розчину і щіпку еріохрому чорного Т (ЕХЧТ) в якості візуального індикатора кінцевої точки титрування. Воду титрували стандартним розчином ЕДТА до переходу забарвлення від винно-червоного в синій колір. Графічно методику визначення загальної твердості води зображено на рис. 2.9. Результати титрування записували у табл. 2.9.

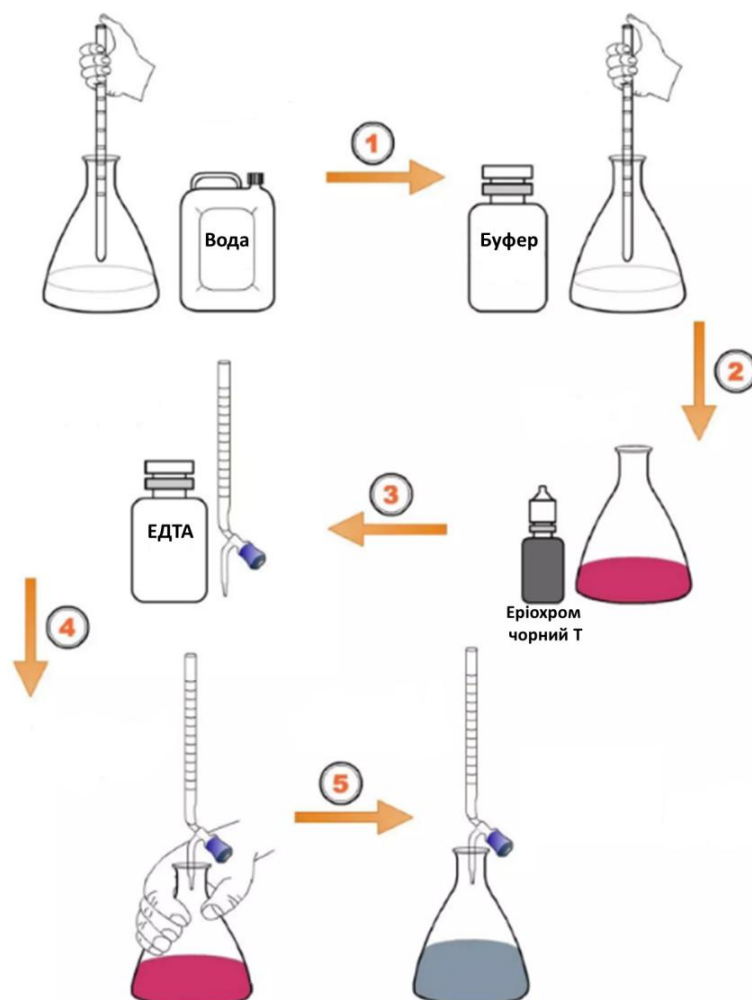


Рис. 2.9. Методика визначення загальної твердості води

Таблиця 2.9

Результати аналізу загальної твердості досліджуваної води

Назва водойми	Одиниці виміру	Значення показника
Шламонакопичувач № 3 (Сенівське озеро)	моль/л	0,386
Хвостосховище № 2	моль/л	0,469
Домбровський кар'єр	моль/л	0,082
Дренажна траншея (Обвідний канал)	моль/л	0,018

Визначення карбонатної твердості води

Карбонатну твердість води визначали титрометричним методом. Профільтровану пробу води поміщали в колбу Ерленмейєра, додавали декілька крапель метилового оранжевого в якості візуального індикатора кінцевої точки титрування. Воду титрували стандартним розчином хлоридної кислоти (HCl) до переходу забарвлення від солом'яно - жовтого в блідо - рожевий.

Карбонатну твердість води обчислювали за формулою:

$$T_K = \frac{C(HCl) \cdot V(HCl)}{V(H_2O)},$$

де $C(HCl)$ – молярна концентрація стандартного розчину хлоридної кислоти, моль/л; $V(HCl)$ – об'єм розчину хлоридної кислоти, який витрачено на титрування, мл; $V(H_2O)$ – об'єм проби води, який взято на титрування, мл.

Таблиця 2.10

Результати визначення карбонатної твердості води

Назва водойми	Одиниці виміру	Значення показника
Шламонакопичувач № 3 (Сенівське озеро)	моль/л	0,019
Хвостосховище № 2	моль/л	0,007
Домбровський кар'єр	моль/л	0,005
Дренажна траншея (Обвідний канал)	моль/л	0,003

Визначення некарбонатної твердості води

Некарбонатну твердість води обчислювали використовуючи отримані значення загальної та карбонатної твердості за формулою:

$$T_{HK} = T_3 - T_K,$$

де T_3 – загальна твердість води; T_K – карбонатна твердість води.

Таблиця 2.11

Результати визначення некарбонатної твердості води

Назва водойми	Одиниці виміру	Значення показника
Шламонакопичувач № 3 (Сенівське озеро)	моль/л	0,367
Хвостосховище № 2	моль/л	0,462
Домбровський кар'єр	моль/л	0,077
Дренажна траншея (Обвідний канал)	моль/л	0,015

Визначення вмісту іонів кальцію (Ca^{2+})

Вмісту іонів кальцію у воді визначали титруванням стандартного розчину ЕДТА.

Профільтровану пробу води поміщали в колбу Ерленмейєра, додавали декілька крапель 2 М гідроксиду натрію (NaOH) і щіпку мурексиду в якості візуального індикатора кінцевої точки титрування. Води титрували стандартним розчином етилендіамінтетраоцтової кислоти до переходу забарвлення від червоного в ліловий колір.

Вміст іонів Кальцію у воді обчислювали за формулою:

$$X(Ca^{2+}) = \frac{C(EDTA) \cdot V(EDTA)}{V(H_2O)},$$

де $C(EDTA)$ – молярна концентрація стандартного розчину етилендіамінтетраоцтової кислоти; $V(EDTA)$ – об'єм розчину етилендіамінтетраоцтової кислоти, який витрачено на титрування; $V(H_2O)$ – об'єм проби води, який взято на титрування.

Таблиця 2.12

Результати визначення іонів кальцію у досліджуваній воді

Назва водойми	Одиниці виміру	Значення показника
Шламонакопичувач № 3 (Сенівське озеро)	г/л	0,8
Хвостосховище № 2	г/л	0,96

Домбровський кар'єр	г/л	0,56
Дренажна траншея (Обвідний канал)	г/л	0,16

Визначення вмісту іонів магнію (Mg^{2+})

Вміст іонів магнію у воді обчислювали використовуючи отримані значення загальної твердості води та вмісту іонів кальцію у воді за формулою:

$$X(Mg^{2+}) = T_3 - X(Ca^{2+}),$$

де T_3 – загальна твердість води; $X(Ca^{2+})$ – вміст іонів кальцію у воді.

Таблиця 2.13

Результати визначення іонів магнію у досліджуваній воді

Назва водойми	Одиниці виміру	Значення показника
Шламонакопичувач № 3 (Сенівське озеро)	г/л	8,784
Хвостосховище № 2	г/л	1,068
Домбровський кар'єр	г/л	1,632
Дренажна траншея (Обвідний канал)	г/л	0,336

2.3. Основні фізико-хімічні показники якості води

Визначення хлоридів у воді (Cl^-)

Хлориди у воді визначали за методом Мора. 100 мл профільтрованої проби води поміщали у колбу Ерленмейєра і додавали 1 % розчин хромату калію (K_2CrO_4). Воду титрували стандартним 0,01 М розчином нітрату срібла ($AgNO_3$) до появи червоно-коричневого осаду.

Таблиця 2.14

Результати визначення хлоридів у досліджуваній воді

Назва водойми	Одиниці виміру	Значення показника
Шламонакопичувач № 3 (Сенівське озеро)	г/л	35,5

Хвостосховище № 2	г/л	38,39
Домбровський кар'єр	г/л	9,38
Дренажна траншея (Обвідний канал)	г/л	0,50

Визначення сульфатів у воді (SO_4^{2-})

До профільтрованої проби води додавали 5 г катіоніту КУ – 2, декілька крапель льодяної оцтової кислоти (CH_3COOH), вмикали магнітну мішалку ММ – 5 і перемішували протягом 5 хвилин. Через 5 хвилин вимикали магнітну мішалку, а через 2 хвилини відбирали 25 мл обробленої катіонітом води в 250 мл колбу Ерленмейєра для титрування, додавали декілька крапель розчину дитизону ($C_{13}H_{12}N_4S$) і 25 мл 96 % розчину EtOH (етилового спирту, C_2H_5OH). Титрували стандартним розчином плюмбум ацетату ($Pb(CH_3COO)_2$) до переходу забарвлення від зеленого до чітко вираженого червоного кольору.

Катіоніт КУ – 2 готували наступним чином: 5 г катіоніту вміщували в термостійкий стакан ємністю 500 мл, доливали 20 мл 1 М розчину льодяної оцтової кислоти, перемішували протягом 20 хвилин, зливали льодяну оцтову кислоту (відфільтровували катіоніт КУ – 2), промивали на беззольному паперовому фільтрі “синя стрічка” дистильованою водою та підсушували 1 годину при 80 °C в сушильний шафі Liberton.

Дитизон готували наступним чином: 0,05 г дитизону розчиняли в 10 мл хлороформу ($CHCl_3$), після того, як повністю розчинився весь дитизон, доводили об'єм розчину до 100 мл хлороформом.

Таблиця 2.15

Результати визначення сульфатів в досліджуваній воді

Назва водойми	Одиниці виміру	Значення показника
Шламонакопичувач № 3 (Сенівське озеро)	г/л	9,475
Хвостосховище № 2	г/л	5,731

Домбровський кар'єр	г/л	1,085
Дренажна траншея (Обвідний канал)	г/л	0,893

Визначення фосфатів у воді (PO_4^{2-})

У мірну колбу на 50 мл відбирали аліквоту проби досліджуваної води. До відібраної проби води додавали 3 мл розчину молібденової рідини (суміш молібдату амонію і нітратної кислоти) і через декілька хвилин додавали 1 мл 10 % розчину аскорбінової кислоти ($C_6H_8O_6$), та доводили до мітки дистильованою водою. Через 20 хвилин оптичну густину вимірюю у 10 мм кюветі на спектрофотометрі Ulab 102-UV ($\lambda = 714$ нм).



Рис. 2.10. Зовнішній вигляд розчинів, що використовують для побудови

Таблиця 2.16

Результати визначення фосфатів в досліджуваній воді

Назва водойми	Одиниці виміру	Значення показника
Шламонакопичувач № 3 (Сенівське озеро)	г/л	0
Хвостосховище № 2	г/л	0

Домбровський кар'єр	г/л	0,50
Дренажна траншея (Обвідний канал)	г/л	0,22

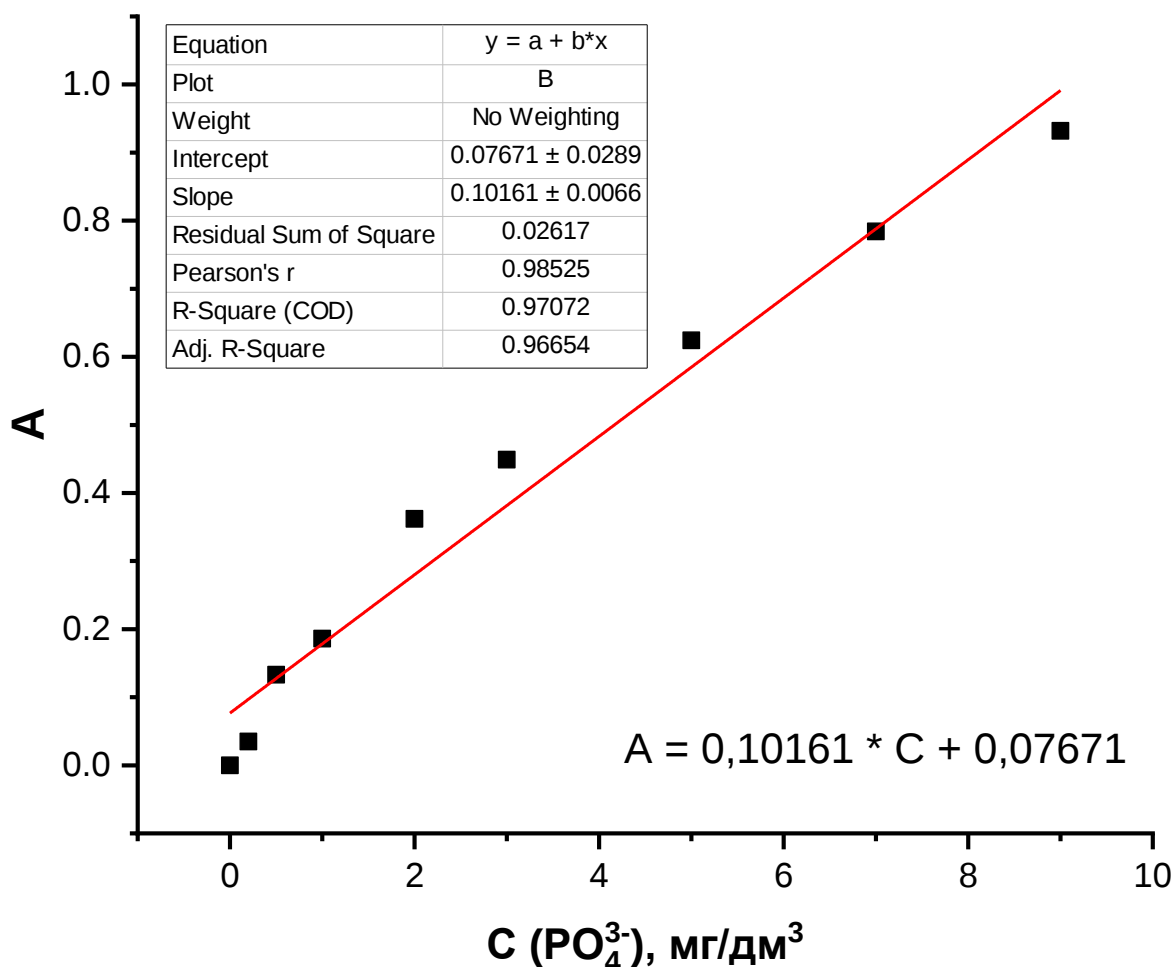


Рис. 2.11. Калібрувальний графік для визначення концентрації фосфат-йонів, побудований за допомогою програми Origin

Визначення амонійного азоту у воді

У ряд мірних колб ємністю 50 мл вносили 0, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 12 мл робочого калібрувального розчину NH_4^+ , додавали 0,5 мл водного розчину калій-натрій виннокислого (сегнетової солі), перемішували, потім додавали ще 1 мл реактиву Неслера ($\text{K}_2[\text{HgI}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), доводили до мітки дистильованою водою та знову перемішували. Отримували розчини з концентраціями амонійного азоту 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2 мг/см³ відповідно.

Через 20 хвилин вимірювали оптичну густину отриманих розчинів у 10

мм кюветі на спектрофотометрі Ulab 102-UV ($\lambda = 400$ нм). За результатами вимірювань будували калібрувальний графік у координатах оптична густина (A) – концентрація йонів NH_4^+ (C, мг/см³).

Таблиця 2.17

Результати визначення амонійного азоту в досліджуваній воді

Назва водойми	Одиниці виміру	Значення показника
Шламонакопичувач № 3 (Сенівське озеро)	г/л	0,025
Хвостосховище № 2	г/л	0,028
Домбровський кар'єр	г/л	0,034
Дренажна траншея (Обвідний канал)	г/л	0,024

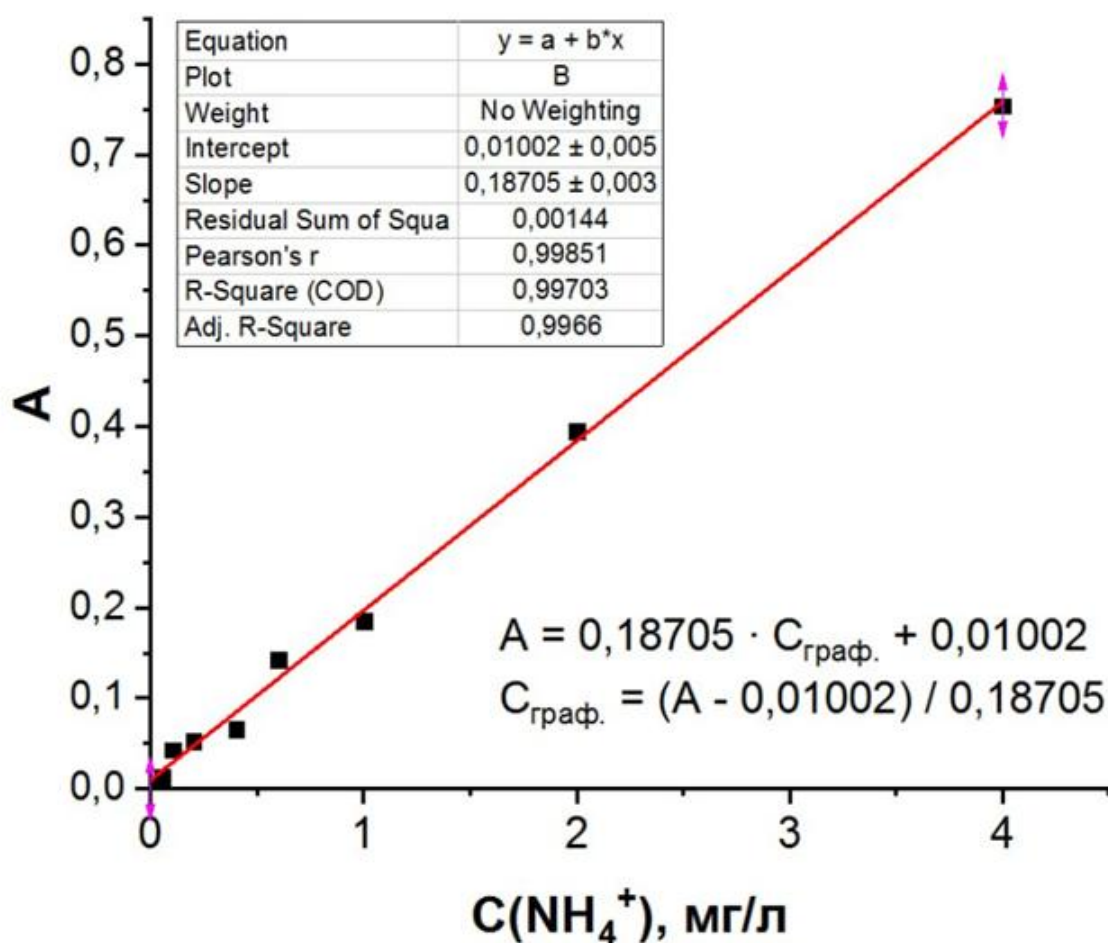


Рис. 2.12. Калібрувальний графік для визначення концентрації амонійного азоту, побудований за допомогою програми Origin

Визначення нітрит-іонів у воді

У мірну колбу ємністю 25 см³ поміщали досліджувану пробу води, додавали 0,1 г реактиву Грису і перемішували. Забарвлення з'являється через 10 хвилин при нагріванні на водяній бані при 70 °С). Відповідно через 10 хвилин за допомогою спектрофотометра Ulab 102-UV визначали оптичну густину розчину ($\lambda = 530$ нм). У якості розчину порівняння використовували дистильовану воду з додаванням реактиву Грису.

Вміст нітритів у аналізованій пробі води знаходили за допомогою калібрувального графіку (рис. 2.14).

Таблиця 2.18

Результати визначення нітритів в досліджуваній воді

Назва водойми	Одиниці виміру	Значення показника
Шламонакопичувач № 3 (Сенівське озеро)	г/л	0
Хвостосховище № 2	г/л	0
Домбровський кар'єр	г/л	0
Дренажна траншея (Обвідний канал)	г/л	0



Рис. 2.13. Зовнішній вигляд розчинів, що використовують для побудови калібрувального графік (нітрити)

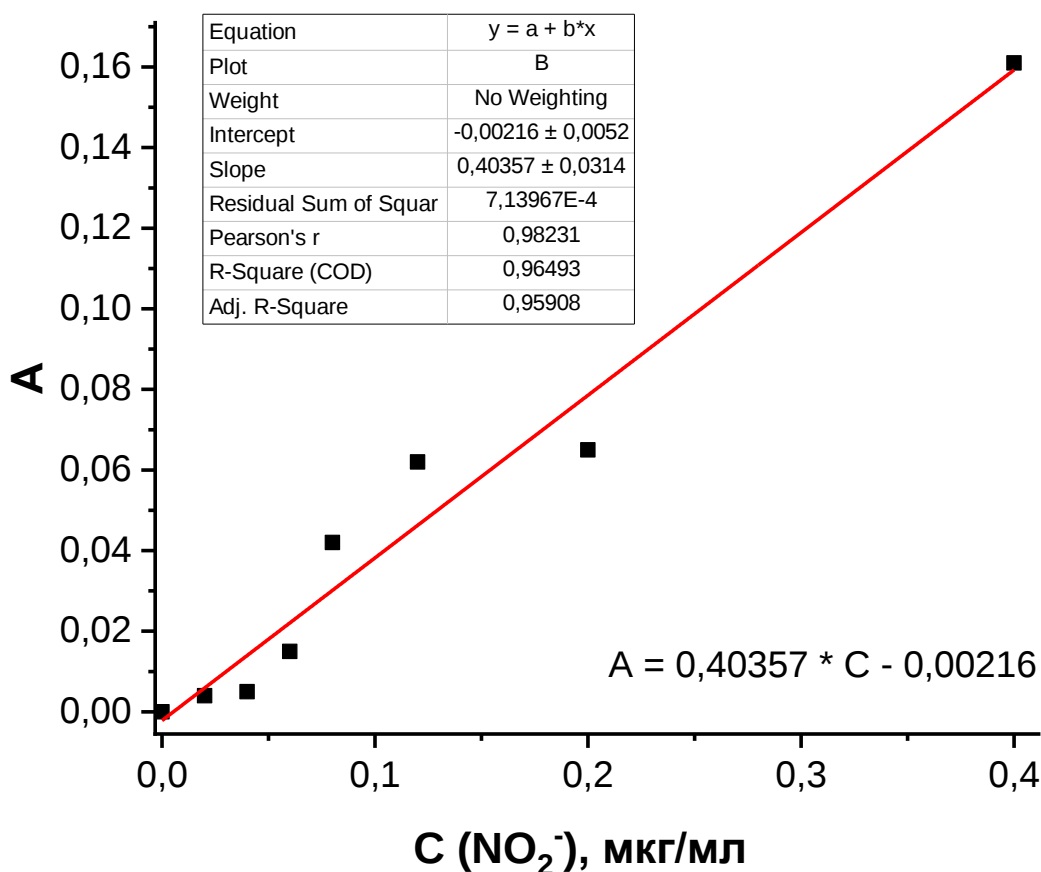


Рис. 2.14. Калібрувальний графік для визначення концентрації нітрит-йонів, побудований за допомогою програми Origin

2.4. Визначення важких металів у воді

Серед методів визначення важких металів, рентгенофлуоресцентний аналіз (РФА) виділяється завдяки швидкості, точності та відсутності необхідності складної підготовки зразків. У порівнянні з атомно-абсорбційною спектрометрією, РФА менш трудомісткий і потребує менше часу для аналізу. РФА дозволяє виявити елементи у наднизьких концентраціях, що робить його ефективним для моніторингу об'єктів навколишнього середовища.

Визначення важких металів у воді проводили за допомогою рентгенофлуоресцентного аналізатора Expert 3L (рис. 2.14).

Таблиця 2.19.

Результати рентгенофлуоресцентного аналізу води

Показник	Шламо-накопичувач	Хвостосховище	Домбровський кар'єр	Дренажна траншея
Загальна солоність	123,4 г/л	81,8 г/л	18,3 г/л	2,63 г/л
As	6 ± 2 ppm	—	—	—
Ag	20 ± 4 ppm	23 ± 5 ppm	25 ± 5 ppm	21 ± 4 ppm
Zn	—	—	—	164 ± 4 ppm
Fe	32 ± 5 ppm	36 ± 6 ppm	36 ± 7 ppm	245 ± 10 ppm
Sr	48 ± 3 ppm	48 ± 3 ppm	120 ± 4 ppm	121 ± 4 ppm
Ca	0,3 %	1 %	2,3 %	5,3 %

За результатами аналізу концентрації важких металів у пробах води з технічних водойм Калуша були або відсутні (Co, Cr, Cu, Cd, Hg, Ni, Pb, Cd, Se, Sb, Sn), або ж не досягали порогових значень (As, Ag, Zn, Sr). Домбровський кар'єр та дренажна траншея мають високий вміст іонів Стронцію, який корелюється з вищим вмістом іонів Кальцію у порівнянні з іншими водоймами (табл. 2.19). Ці дані вказують на відсутність серйозного ризику для навколишнього середовища та відпочиваючих у даному аспекті.



Рис. 2.14. Рентгенофлуоресцентний аналізатор Expert 3L

ВИСНОВКИ

Дуже інформативним для розуміння загальної ситуації з водоймами є вивчення їх загальної солоності. Вона показує, що Сенівське озеро стабільно отримує притік води з високим вмістом солей, який вдвічі перевищує солоність самої водойми. Завдяки цьому солоність Сенівського озера підтримується на рівні 123 г/л, що майже вчетверо вище за солоність морської води. Незважаючи на таку високу солоність, техногенний характер і високий рівень води порівняно з оточенням, Сенівське озеро спричиняє лиш незначне засолення протічних водойм поблизу, що видно з набагато меншої солоності потоку, що протікає в 50 метрах від нього (24 г/л). Про перспективи динаміки складу води в Сенівському озері за умови припинення потрапляння до нього нових кількостей концентрованих розсолів можна судити з ситуації з Хвостосховищем №2 яке розміщене за кілька сотень метрів, але рівень води якого вищий, що унеможливорює притік нових потоків. В цій водоймі солоність зберігається на рівні 82 г/л, що майже втричі перевищує солоність морської води і є рівнем який не дозволяє нормального розвитку рослинного та тваринного світу в околицях. Хімічний склад солей цих техногенних водойм очікувано домінується хлоридами (основний аніон) та карбонатами з значним вмістом сульфатів. Серед катіонів домінують Натрій та Калій і Магній. Останній у великих кількостях (до 18,5 г/л) міститься у потоці що в падає в Сенівське озеро збільшуючи вміст Mg^{2+} у ньому до 8,9 г/л. Ці великі концентрації можуть пояснюватися типом солей у пагорбі зі шламами, які по суті, є відходами магнезійного виробництва.

Суттєво відмінною є ситуація з Домбровським кар'єром і водоймами біля нього. В останні роки чаша Домбровського кар'єру наповнилась водою, що викликало виправдану тривогу в екологів. Разом тим, солоність води в кар'єрі є набагато нижчою ніж в Сенівському озері та Хвостосховищі №2 (18.3 г/л), а рівень води нижче за рівень ґрунту довкола (на відміну від згаданих водойм) робить його меншим джерелом ризику забруднення

довколишніх ґрунтів солями, ніж дві інші водойми. Крім того, Домбровський кар'єр оперізується глибоким захисним каналом, в якому міститься вода з відносно низькою солоністю (2,6 г/л) що показує відсутність просочення розсолів Домбровського кар'єру в оточуючі водойми. Така солоність хоч і не є типовою для природніх водойм, але дозволяє вільне життя риби та ріст рослин. Хімічний склад води в Домбровському кар'єрі домінується хлоридами натрію, калію та магнію з дуже невеликими кількостями сульфатів та карбонатів.

Наші дослідження не виявили значимого вмісту важких металів у водах Сенівського озера, та Домбровського кар'єру. Проте, висока солоність водойм сама по собі може нести ризики при рекреаційному використанні.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Головчак В. Ф. Перспективи перетворення деградаційних і екологічно загрозливих територіальних систем Калуш-Голинського родовища калійних солей на культурні ландшафти / В. Ф. Головчак // Наукові записки Вінницького державного педагогічного університету імені Михайла Коцюбинського. Серія: Географія. 2010. Вип. 21. Вінниця, 2010. С. 74–81
- [2] Калусько-Голинське родовище калійних солей / В. Ф. Головчак // Енциклопедія Сучасної України [Електронний ресурс] / Ред.кол. : І. М. Дзюба, А. І. Жуковський, М. Г. Железняк [та ін.] ; НАН України, НТШ. Київ : Інститут енциклопедичних досліджень НАН України, 2012. Режим доступу : <https://esu.com.ua/article-10695>
- [3] Головчак В. Ф. Стан гірничопромислових геокомплексів Калуш-Голинського родовища калійних солей та заходи для їх екологічної оптимізації / В. Ф. Головчак // Екол. безпека та збаланс. ресурсокористування. 2010. № 2. С. 4–13.
- [4] Technical Scoping Mission in Kalush Area (Ukraine). A Joint United Nations – European Commission Environmental Emergency Response Mission. Geneva Joint UNEP/OCHA Environment Unit, 2010. 61 p.
- [5] Żurek R., Diakiv V., Szarek-Gwiazda E., Kosiba J., Wojtal A. Z. Unique pit lake created in an opencast potassium salt mine (Dombrovska pit lake in Kalush, Ukraine). *Mine Water and the Environment*. 2018. 37(3). P. 456–469.
- [6] Gajdın A., Maciaszek J., Szewczyk J. The Influence of the inundation of the potassium open pit in Kalush on the environment - predictions and facts: Wpływ zatopienia kopalni soli potasowej w Kałuszu na środowisko - prognozy i fakty. *Geomatics and Environmental Engineering*. 2014. 8(4). P. 15.
- [7] Malkova Y., Dolin V. Chemical composition of brines of Dombrovsky

- quarry Kalush-Golinsky potassium deposit. *Norwegian Journal of development of the International Science*. 2020. № 48. P. 12–18.
- [8] Haydyn A., Dyakiv V., Romanyuk N., Kozlovskyy V. Physicochemical and biological parameters of Dombrovske Pit Lake – legacy of opencast potassium salt mine (Kalush, Ukraine). *Biologicni Studii*. 2020. 14(2). P. 57–68.
- [9] Michailova P., Szarek-Gwiazda E., Kownacki A. Physicochemical characteristics of the Dombrovska pit lake (Ukraine) formed in an opencast potassium salt mine and the genome response of *Chironomus salinarius* Kieffer (Chironomidae, Diptera) to these conditions. *Environmental Science and Pollution Research International*. 2021. 28(1). P. 446–458.
- [10] Bagriy S. M., Kuzmenko E. D., Dzoba U. O., Davybidia L. I. Leading role of Dombrowski quarry as the source of groundwater contamination. *Geoinformatics: Theoretical and Applied Aspects*. 2020. P. 1–5.
- [11] Malkova Y., Dolin V., Yakovlev Y. Formation regularities of liquid body of Dombrovsky quarry. *Geoinformatics: Theoretical and Applied Aspects*. 2020. № 1. P. 1–5.
- [12] Malkova Y., Kopylenko O., Panasiuk M., Sosonna N., Bagriy S., Onyshchenko I. Hydrogeochemical conditions of the Dombrovsky quarry as a source of groundwater pollution. 16th International Conference Monitoring of Geological Processes and Ecological Condition of the Environment. 2022. P. 1–5.
- [13] Malkova Y., Dolin V., Yakovlev Y. Ecological and technological regularities of salt brines formations of Dombrovsky quarry. *Visnyk Taras Shevchenko National University of Kyiv, Geology*. 2020. 4(91). P. 61–67.
- [14] Malkova Y., Dolin V., Yakovlev Y., Kuzmenko E., Shcherbak, O. Conjugated effects between surface- and groundwater mineralization within the drainage zone of Dombrovsky quarry. *Geoinformatics*. 2021.

P. 1–6.

- [15] Sadovyi Yuryij V., Galamay Anatolij R., Bukowski Krzysztof. Problemy środowiskowe i społeczno-gospodarcze spowodowane działalnością odkrywki Dombrowski zakładu potasowo-magnezowego Kałusz oraz sposoby ich rozwiązania w kontekście odrodzenia przemysłu potasowego na Podkarpaciu ukraińskim Przegląd Solny / Salt Review. 2021/2022. № 16. P. 171–175.
- [16] Bukowski K., Czapowski G. Salt geology and mining traditions: Kalush and Stebnyk mines (Fore-Carpathian region, Ukraine). Geotourism/Geoturystyka. 2009. № 18. P. 27–34.
- [17] Малькова Я., Долін В. Хімічний склад розсолів Домбровського кар'єру Калуш-Голинського родовища калійних солей. Norwegian Journal of development of the International Science. 2020. № 48. С. 12–18.
- [18] Малькова Я. О., Долін В. В. Еволюція хімічного складу розсолів Домбровського кар'єру. Збірник матеріалів VIII Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених «Наукова молодь-2020» (Київ, 21 жовтня 2020 р.). Київ : ФОП Ямчинський О.В., 2020. С. 178–182.
- [19] Долін В. В., Яковлев Є. О., Кузьменко Е. Д., Бараненко Б. Т. Прогнозування екогідрогеохімічної ситуації при затопленні Домбровського кар'єру калійних руд. Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування. 2010. № 1. С. 74–86.
- [20] Гайдін А. М. Калуш – програма ревіталізації / А. М. Гайдін, В. О. Дяків, І. В. Чікова // Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування. 2014. № 2. С. 101–107.
- [21] Куриляк М. Історія розробки Передкарпатських соленосних рудників // Студентський науковий вісник Тернопільського національного педагогічного університету імені Володимира Гнатюка. Тернопіль, 2016. Вип. 39. С. 90–93.

- [22] Малярчук О. М. Становлення хімічної індустрії Прикарпаття: успіхи і проблеми / О. М. Малярчук // Сумська старовина. 2014. № 43–44. С. 61–77.
- [23] Кицмур І. І. Оцінка впливу хвостосховищ та солевідвалів на стан підземних і поверхневих вод м. Калуша та його околиць / І. І. Кицмур, А. М. Гайдін, В. О. Дяків // Міжнар. наук-практ. конф. “Визначення концепції розв’язання екологічних проблем м. Калуша” : тези доп 18 лютого 2016 р. Калуш : Калуська міська рада, 2016. С. 49–62.
- [24] Кицмур І., Дяків В. Оцінка впливу солевідвалів та хвостостосховищ Калуш-Голинського родовища калійних солей на геохімічні характеристики річкових вод // Вісник Львівського ун-ту. Серія геол. 2013. Вип. 27. С. 69–80.
- [25] Гайдін А. М. Калуш: міфи і реальність / А. М. Гайдін, І. І. Зозуля // Дзеркало тижня. 2010. 13 лют. (№ 5).
- [26] Гайдін А. М. Прісне озеро на місці соляного кар’єру / А. М. Гайдін, В. О. Дяків // Науковий вісник Волинського національного університету. 2010. № 17. С. 86–91.
- [27] Гайдін А. М. Домбровське озеро: прогнози і факти / А. М. Гайдін, В. О. Дяків // Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування. 2012. № 2. С. 72–77.
- [28] Гайдін А. М. Озеро в Домбровському калійному кар’єрі / А. М. Гайдін // Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування. 2011. № 2. С. 55–62.
- [29] Гайдін А. М. Розсоли в затоплених калійних рудниках Передкарпаття / А. М. Гайдін, В. О. Дяків, І. І. Зозуля // Хім. пром-сть України. 2012. № 3. С. 32–38.
- [30] Гайдін А. М. Знешкодження джерел забруднення довкілля в зоні впливу Калуського промислового району / А. М. Гайдін, І. І. Зозуля, В. О. Дяків // V міжнар. науково-практ. конфер.

- “Надрокористування в Україні. Перспективи інвестування” : тези доп., 8-12 жовтня 2018 р. Київ : Салон софт, 2018. Т. 2. С. 8–15.
- [31] Ісаченко С. Домбровський кар’єр: отруйна вирва чи золоте дно? : [роздуми науковців, в т.ч. ректора ІФНТУНГу Є. Крижанівського про екол. проблеми Калуша] / С. Ісаченко // Уряд. кур’єр. 2013. 16 серп. № 148. С. 8–9.
- [32] Малик Ю. О., Демків О. М. Моніторинг стану Домбровського кар’єру. Вісн. Нац. ун-ту "Львів. політехніка". 2013. № 761. С. 285–288.
- [33] Манюк О. Р., Манюк М. І. Фізико-хімічні методи дослідження забруднення високомінералізованими розсолами Калуш-Голинського родовища калійних солей. Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування. 2010. № 2. С. 13–18.
- [34] Гончар М. Загальна характеристика території Калуш-Голинського родовища калійної солі // Магістерські студії географічного факультету ТНПУ ім. В. Гнатюка : збірник наукових праць. Тернопіль : ТНПУ ім. В. Гнатюка, 2019. 1(2). С. 97–100.
- [35] Дяків В. О. Формування хімічного складу озерних вод в процесі самозатоплення Домбровського кар’єру / В. О. Дяків, А. М. Гайдін // Міжнар. наук-практ. конф. “Визначення концепції розв’язання екологічних проблем м. Калуша” : тези доп 18 лютого 2016 р. Калуш : Калуська міська рада, 2016. С. 63–83.
- [36] Гайдін А. М., Дяків В. О. Умови формування прісноводної товщі в озері на місці соляного кар’єру. Природа Західного Полісся та прилеглих територій. 2010. № 7. С. 50–64.
- [37] Боднар Г. В. Стан екологічної ситуації на Калуш-Голинському родовищі на стадії ліквідації / Г. В. Боднар // Екологія і ресурси. 2007. Вип. 17. С. 42–46.