

Scientific and technical journal «Technogenic and Ecological Safety»



RESEARCH ARTICLE
OPEN ACCESS

АНАЛІЗ НА ВМІСТ РІДКОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ВІДВАЛУ ВУГЛЕВИДОБУВАННЯ ДТЕК ШУ «ГЕРОЇВ КОСМОСУ» З ПОДАЛЬШОЮ ПЕРСПЕКТИВОЮ БІОВИЛУГОВУВАННЯ

С. А. Красовський¹, О. С. Ковров¹, І. І. Клімкіна¹

¹Національний технічний університет «Дніпровська політехніка», Дніпро, Україна

УДК 614.8:504.06:519.87

DOI: 10.52363/2522-1892.2022.1.3

Отримано: 08 січня 2022

Прийнято: 7 квітня 2022

Cite as: Krasovskiy S., Kovrov O., Klimkina I. (2022). Analysis on the content of rare-earth elements of the coal dump “Heroiv Kosmosu” with further prospects of bioleaching. Technogenic and ecological safety, 11(1/2022), 18–22. doi: 10.52363/2522-1892.2022.1.3

Анотація

Незважаючи на стрімкий розвиток альтернативних видів енергії, використання корисних копалин, все ще відіграє важливу роль у промисловому секторі, і Україна не виняток. Підприємства ДТЕК Енерго є ключовим гравцем в вугільно-промисловій галузі України. Виробничі потужності даного сегмента представлені 13 шахтами та 4 вуглезбагачувальними фабриками. Відвали та шламонакопичувачі містять близько 1,3 млрд т порід із щорічним поповненням близько 60 млн. т. Дані території займають великі площі і потребують рекультивациі в майбутньому. В даній роботі представлено результати фізико-хімічного аналізу відвалу вугле-видобування ДТЕК ШУ «Героїв Космосу», а саме такі показники як: рН та електропровідність субстрату (ЕП), вміст поживних речовин, визначити вміст водорозчинних хімічних елементів у породному відвалі, концентрацію рідкоземельних елементів. Результати отриманих даних в подальшому дають змогу підібрати найоптимальніший метод фітореємедіації, залучаючи рослини, з подальшим біовилуговуванням рідкоземельних металів.

Ключові слова: відвали вугле-видобування, фізико-хімічні показники, метод мас-спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою, рідкоземельні елементи, фітореємедіація, фітостабілізація, фітоекстракція, біовилуговування.

1. Постановка проблеми

У світовій економіці вугілля використовується як основний енергоносіє, посідаючи третю позицію за обсягами використання після нафти і природного газу. У світовому виробництві електроенергії частка вугілля складає 39,1 %, природного газу – 17,4 %; гідроенергії – 17,1 %; атомної енергії – 16,9 %; нафти – 7,9 %. В країнах ЄС частка вугілля у виробництві електроенергії нижча 15...27 %, в Україні ж припадає на вугілля 28,7 %, газ – 27,4 %, атомну енергію – 25,1 %, нафту – 14,3 % та відновлювальні джерела енергії – 4,5 % (рис.1). Тобто вугілля займає найбільшу частку в паливному комплексі енергетичного сектору України [1].

Світові запаси вугілля є найбільшими серед горючих копалин і у перерахунку на горюче паливо становлять 66 % їх загального обсягу. На нафту припадає 18 %, на природний газ – 15 %. В Україні ці показники становлять відповідно 95,4 %, 2 % і 2,6 %. Найбільші загальні ресурси вугілля розташовані в США, КНР, РФ, Австралії, Канаді, Німеччині, ПАР, Великій Британії, Польщі, Індії, Україні [1].

Країни, що розвиваються, для швидкого зростання свого економічного потенціалу використовують свої природні запаси корисних копалин на повну, що в свою чергу негативно впливає на навколишнє середовище. Одним з векторів використання корисних копалин є вугільна промисловість, яка має багато твердих відходів, що займають велику територію. Видобуток корисних копалин – це тимчасове користування землею, і

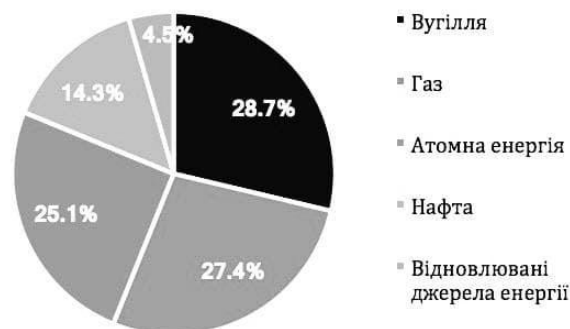


Рисунок 1 – Виробництво електроенергії в Україні

поняття про «стійкість» у контексті видобутку диктує необхідність досягти прийняттого використання землі після видобутку. Було визнано, що з кінця ХХ ст. рекультивациа є бажаним і необхідним засобом «повернення» замінених територій до прийняттого екологічного стану [2]. Основними наслідками підземного видобутку вугілля є вугільні відвали та просідання земної поверхні. Звалища вугільних відходів (або відвалів) часто містять як грубі, так і дрібнодисперсні матеріали.

Вугільні відвали негативно впливають на всі сфери навколишнього середовища:

1) літосферу, виводячи із користування землі, які призначені для сільського господарства;

2) гідросферу, адже разом із водною ерозією виникає можливість потрапляння важких металів до поверхневих та підземних вод;

3) атмосферу, оскільки іде забруднення за рахунок пилу та можливості загорання вугільних відвалів.

Відповідно змінюється біогеоценоз території, який потребує впливу людини для відновлення біологічних процесів [3].

На даний момент вугільна промисловість України займає одне з провідних місць в економічному та енергетичному секторі. З кожним роком кількість вугільних відвалів поповнюється приблизно на 60 млн тон гірською породою, що відповідно збільшує антропогенне навантаження на території депресивно-промислових регіонів. За 2020 рік українські шахтарі дістали на поверхню близько 18,9 млн тон вугілля. Це в свою чергу супроводжується з приблизним утворенням 60 млн тон гірських порід, які складаються на спеціальних територіях утворюючи відвали. Зараз в українській частині Донбасу нараховується 1185 відвалів шахтної породи. Відвали та шламонакопичувачі містять близько 1,3 млрд т породи. Безпосередньо зайнята відвалами площа становить 7190 га, сюди ж можна додати 200-метрові небезпечні зони біля кожного відвалу. Площа, що зайнята шламонакопичувачами, становить близько 4010 га. Використання порід відвалів останніми роками становить близько 17 % щорічної видачі на поверхню (для відсипання полотна доріг, виготовлених блоків тощо), у тому числі для заповнення виробленого простору в шахтах – лише 9 %. Решта породи накопичується в відвалах, які досить часто самозаймаються. Відвали, що горять, щорічно викидають в атмосферу понад 500 тис. т шкідливих газоподібних речовин. В результаті горіння в атмосферу потрапляє величезна кількість оксидів сірки, вуглецю, азоту; пил з териконів вміщує велику кількість шкідливих елементів та сполук [4]. Важкі метали та токсичні елементи зосереджені в вугільних відвалах, але крім цього гірські породи також містять рідкоземельні елементи, з високою собівартістю на промисловому ринку. При правильному підході до рекультивації вугільного відвалу, можна не тільки покращити екологічну ситуацію, але й перетворити цей процес у прибутковий.

2. Аналіз останніх досліджень і публікацій

Вугільні відвали характеризуються поганими фізико-хімічними показниками, а саме низьким рівнем рН, малим вмістом поживних речовин та великою концентрацією важких металів та інших токсичних елементів [5].

Без спеціального втручання для рекультивації цих відвалів, природним шляхом, дані території можуть відновлюватися сотнями роками.

Ремедіацію відвалів можна поділити на два етапи: технічний та біологічний. В технічний етап включають комплекс інженерних робіт, результатом якого є зміна фізико-хімічних показників субстрату. В біологічний етап (фіторемерація) включають комплекси з використанням рослин для зміцнення поверхні відвалу та повернення порушених земель у сільськогосподарське використання [6].

Фіторемерація – це інноваційний, економічний та екологічний підхід для стабілізації чи видалення токсичних металів з промислово забруднених місць. Важливо знати, які рослини є стійкими до важких металів, а які є гіперакумуляторами токсичних речовин.

Існує кілька різних типів механізмів фіторемерації. Це: різкофільтрація, фітоекстракція, фітотоволізація, фітостабілізація, фітодеградація, фітостимуляція [7]. Фітоекстракція – це використання рослин для видалення хімічних елементів з ґрунту. Існують дві основні стратегії фітоекстракції: індукована фітоекстракція та безперервна фітоекстракція. Перша стратегія полягає у збільшенні концентрації хімічних елементів в біомасі рослин завдяки внесенню хімічних добрив у ґрунт, що в свою чергу збільшує цю біомасу. Друга стратегія полягає у використанні рослин, які є стійкими до хімічних елементів і не потребують додаткових факторів, для їх накопичення [8].

Вугільні відвали крім важких металів та токсичних речовин в своєму складі мають також рідкоземельні хімічні елементи. Рідкоземельні елементи – група з 17 елементів, що включає лантан, скандій, ітрій і лантаноїди. Всі ці елементи – метали сріблясто-білого кольору, при цьому всі вони мають подібні хімічні властивості. Рідкоземельні елементи використовують в різних галузях техніки: в радіоелектроніці, приладобудуванні, атомній техніці, машинобудуванні, хімічній промисловості, в металургії, тощо [9]. Скандій (Sc) використовується для виготовлення легких сплавів для аерокосмічної промисловості, як радіоактивний індикатор та у лампах. Ітрій (Y) використовується в ітрієвих алюмінієвих гранатових лазерах (YAG), у якості червоного люмінофору, у надпровідниках, у флуоресцентних лампах, у світлодіодах та для лікування раку. Лантан (La) необхідний для виготовлення скла із високим показником заломлення, лінз камер та каталізаторів. Церій (Ce) застосовується для надання склу жовтого кольору, у якості каталізатор, як полірувальний порошок та для виготовлення кременів. Сфера застосування Неодиму (Nd) – додання фіолетового кольору склу та кераміці, в лазерах, магнітах, конденсаторах та електродвигунах. Самарій (Sm) використовується в лазерах, рідкісноземельних магнітах, мазерах, стрижнях управління ядерним реактором. Сектор застосування Гадолінію (Gd) – в лазерах, рентгенівських трубках, пам'яті комп'ютера, склі з високим показником заломлення, ЯМР-релаксації, захопленні нейтронів, контрасті МРТ. Диспрозіум (Dy) застосовується в жорстких дисках, магніто-стрикційних сплавах, лазерах та магнітах [10].

Видобуваючи рідкоземельні елементи з вугільних відвалів, можна одразу стабілізувати ситуацію шляхом використання рослин і водночас перетворити антропогенно навантажену територію на місце видобутку цих елементів. Один із таких методів був зафіксований у Пекіні (Китай), де вміст таких речовин, як La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb та Y був збільшений у біомасі рису і кукурудзи

шляхом підкислення субстрату солями сульфідів [11]. Високі здатності до акумуляції La та Ce були зафіксовані в рослинах сімейства Щитовника (*Dryopteris*), Костянець (*Asplenium*), Андіатум (*Adiantum*) і Папороті (*Dicranopteri*) [12]. Один із дослідів проводили в Китаї в чотирьох різних провінціях країни (Пекін, Аньхой, Цзянси та Хейлуцзян). Серед фітоекстракторів використовували пшеницю, рис та овочі. При звичайному вирощуванні дані рослини не проявили високих фітоекстрактивних властивостей, але при додаванні зв'язаних сполук Fe–Mn в одному випадку та сульфідів в іншому (з метою екстракції рідкоземельних елементів в субстраті) було зафіксовано збільшення концентрації рухомих форм елементів, що в свою чергу привело до збільшення їх в рослинах [13].

Високу акумулятивну властивість для листків рослин було помічено під час дослідів, що проходив в Шанеа (Швейцарія), для якого було використано такі види фітоакумуляторів: Ялина звичайна (*Picea abies*), Ялиця біла (*Abies alba*), Клен (*Acer*), Плющ (*Hedera*), Ожина (*Rubus caesius*) та Щитовник (*Dryopteris erythrosora*), які, у свою чергу, добре в собі накопичують La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb та Lu [13]. Мета акумуляції рідкоземельних металів в рослині полягає у наступному етапі – збиранні біомаси цих рослин та отриманні цих хімічних елементів під дією спеціальних фізико-хімічних факторів. Такі властивості були зафіксовані в рослині Дикраноптерис (*Dicranopteris dichotoma*) і після двох етапів екстракції сухої біомаси рослини – (1) водним розчином та 0.75 М розчином нітратної кислоти; (2) 3М розчином нітратної кислоти – було отримано 81,4 % рідкоземельних елементів із тих, що були в субстраті [14].

Таким чином, в першу чергу необхідно зробити фізико-хімічний аналіз відвалу відходів вуглеводобування на вміст хімічних елементів для подальшого підбору методу фітореємедіації.

3. Постановка завдання та його вирішення

Метою даної роботи було визначення фізико-хімічних показників ґрунту, а саме: рН, питома електропровідність ґрунту (ЕП), вміст поживних речовин, вміст водорозчинних хімічних елементів у породному відвалі та концентрація рідкоземельних елементів у вугільному відвалі, взятому з ДТЕК ШУ «Героїв Космосу». 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.

Далі визначали кількісний вміст іонів NO_3^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} фотометричним методом відповідно до німецьких стандартів «DIN-Norm».

Вміст NO_3^- визначали відповідно до методики DIN 38405–9. Нітрати через додавання розчину концентрованих сірчаної та фосфорної кислот реагують з 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 NH_4^+ визначали за індофеноловим методом згідно DIN 38406–5. В основі методу лежить реакція аміаку з фенолом у присутності окислювача – гіпохлорита 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 PO_4^{3-} визначали за DIN EN ISO 6878. В основі даного методу лежить здатність фосфат-іонів утворювати з молібдатом амонію фосфорномолібденову 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. При додаванні відновника Mo(VI) , що входить до складу ФМГПК, переходить до Mo(V) з утворенням «фосфор-молібденової сині». Вільні Mo(VI) і Mo(V) , що не входять до складу ФМГПК, також утворюють забарвлені в синій колір з'єднання. Щоб уникнути відновлення Mo(VI) , що входить до складу молібденово-кислого амонію, процедуру відновлення ФМГПК проводили в м'яких умовах. В якості відновника використовували аскорбінову кислоту в присутності антимонілтартрата калію $\text{K(SbO)C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, який прискорює утворення відновленої форми ФМГПК і сприяє її стійкості. Утворення пофарбованого у синій колір комплексу відбувається у слабокислому середовищі. Головним компонентом, що заважає при фотометричному визначенні фосфору, є Fe(III) , для усунення впливу якого здійснювали його відновлення до Fe(II) . Вміст рідкоземельних та інших хімічних елементів у шахтній породі визначали на підставі методу мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS). Аналіз фізико-хімічних властивостей вугільного відвалу представлено в таблиці 1.

Згідно аналізу фізико-хімічних показників було визначено, що рН ґрунту з ділянки, де накопичується вугільний відвал, складає 7,68, значення питомої електропровідності становить 1200 $\mu\text{S/cm}$. Результати дослідження шахтної породи щодо елементів живлення рослин свідчать про недостатню кількість нітратної (від 0,007 мг/кг) та амонійної (0,11 мг/кг) форм азоту, а також фосфатів (0,016 мг/кг) [15].

Таблиця 1 – Фізико-хімічні показники вугільного відвалу

рН	ЕП, $\mu\text{S/cm}$	Поживні речовини		
		Вміст NO_3^- , мг/кг	Вміст NH_4^+ , мг/кг	Вміст PO_4^{3-} , мг/кг
7,68	1200	0,007	0,11	0,016

Таблиця 2 – Концентрація рідкоземельних та інших хімічних елементів

Назва елемента	Sc	Y	La	Ce	Nd	Sm	Gd	Dy
С, мг/кг	48,3	68	126,9	266	130,9	24,8	22,9	15,2

Таблиця 3 – Концентрація рідкоземельних елементів, які можуть бути вилугувані при рН=7 та рН=5

Назва елемента	La	Ce	Nd	Gd	Dy
С, мг/кг (рН=7)	0,067	–	–	0,026	0,015
С, мг/кг (рН=5)	0,081	0,309	0,4	0,032	0,09

Завдяки аналізу, виконаному з використанням мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою, було отримано значення концентрацій рідкоземельних та інших хімічних елементів у вугільному відвалі. Результати аналізу представлені в таблиці 2.

Водорозчинний вміст хімічних елементів визначали з використанням методу мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS). Аналізували рідкоземельні елементи, які можуть бути вилугувані з даної гірничої породи при водному розчині ацетату амонію (рН = 7 та рН = 5). Результати аналізу представлені в таблиці 3.

ICP-MS аналіз рідкоземельних та інших хімічних елементів в пробах, відібраних з вугільного відвалу, дозволив встановити, що ці елементи присутні в породі, і при правильному підході та виборі методу рекультивациі екстракція цих елементів є потенційно можливою. Важливим фактором при цьому є правильний вибір рослини-ремедіатора, яка крім стабілізації даного відвалу також зможе акумулювати дані елементи.

Аналіз на водорозчинні рідкоземельні елементи при двох різних розчинах (рН = 7 та рН = 5) дозволив встановити, що дані елементи потрапляють у навколишнє середовище із водними розчинами, що в свою чергу полегшує доступ рослин до даних елементів. Згідно з отриманими результатами при підвищеному рН розчину концентрація рідкоземельних елементів відповідно збільшується.

Висновки.

ФітореMediaція вугільних відвалів вуглевидобування – альтернатива для зменшення негативного впливу на навколишнє середовище. У статті наведено результати фізико-хімічного аналізу відвалів вуглевидобування ДТЕК ШУ «Героїв Космосу», які свідчать про низький вміст в них поживних речовин та наявність рідкоземельних елементів у вказаній гірській породі, що дає змогу розглядати перспективу методів фітореMediaції з подальшим процесом біовилугування. Правильно підібрана стратегія поводження з пустою породою гарантує, що утилізація такого матеріалу є інертною, або принаймні стабільною та обмеженою, і мінімізує вплив відходів, а також забезпечує варіанти альтернативного використання гірської породи.

Подяка

Автори висловлюють щирю вдячність проф. д-ру Герману Хайльмайєру за надання можливості проведення досліджень на базі лабораторії Інституту біології Технічного Університету «Фрайберзька гірнича академія» (м.Фраберг, Німеччина).

Представлені результати було отримано в рамках проекту DAAD «EcoMining: розробка інтегрованої програми аспірантів для сталої гірничодобувної та екологічної діяльності» та співпраці між Технічним університетом «Фрайберзька Гірнича Академія», (Фрайберг, Німеччина) та Національним технічним університетом «Дніпровська політехніка» (Дніпро, Україна) у 2019–2022 рр.

Acknowledgement:

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.

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 in 2019–2022.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гайко Г. І., Білецький В. С. Історія гірництва: підручник. Київ: ДонДТУ, 2013. 542 с.
2. Redgwell C. Abandonment and reclamation obligations in the United Kingdom. *Journal of Energy & Natural Resources Law*. 1992. Vol. 10(1). P. 59–86. DOI: 10.1080/02646811.1992.11432921.
3. Bishop A. W. The stability of tips and spoil heaps. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*. 1973. Vol. 6(3-4). P. 335–376. DOI: 10.1144/GSL.QJEG.1973.006.03.15.
4. Витобуток і збагачення вугілля. URL : https://energo.dtek.com/business/coal_industry/ (дата звернення 07.01.2022).
5. Raju K. S., Hasan N. Role of Indian Bureau of Mines in protection of environment in the minerals sector. *Journal of Mines, Metals and Fuels*. 2003. Vol. 51(6). P.196–200.
6. Bioremediation of heavy metals from soil and aquatic environment: An overview of principles and criteria of fundamental processes / Dixit R. et al. *Sustainability*. 2015. Vol. 7. P. 2189–2212. DOI: 10.3390/su7022189.
7. McGrath S. P., Zhao F. J., Lombi E. Phytoremediation of metals, metalloids, and radionuclides. *Advances in Agronomy*. 2002. Vol. 75. P. 1–56. DOI: 10.1016/S0065-2113(02)75002-5.
8. Pitfield P. E. J., Brown T. J. Mineral Profile series. British Geological Survey, 2011.

9. Balaran V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*. 2019. Vol. 10(4). P. 1285–1303. DOI: 10.1016/j.gsf.2018.12.005.
10. Evaluation of plant availability of rare earth elements in soils by chemical fractionation and multiple regression analysis / Li F. et al. *Environmental Pollution*. 1998. Vol. 102. P. 269–277. DOI: 10.1016/S0269-7491(98)00063-3.
11. A survey of trace elements in pteridophytes / Ozaki T. et al. *Biological trace element research*. 2000. Vol. 74(3). P. 259–273. DOI: 10.1385/BTER:74:3:259.
12. The influence of rare earth element fertilizer application on the distribution and bioaccumulation of rare earth elements in plants under field conditions / Wen. B. et al. *Chemical Speciation and Bioavailability*. 2001. Vol. 13(2). P. 39–48. DOI: 10.3184/095422901783726825.
13. Rare earth elements in soil and in soil-grown plants / Wytenbach A. et al. *Plant and Soil*. 1998. Vol. 199. P. 267–273. DOI: 10.1023/A:1004331826160.
14. Recovery of rare earth elements from *Dicranopteris dichotoma* by an enhanced ion exchange leaching process / Chour Z. et al. *Chemical Engineering and Processing*. 2018. Vol. 130. P. 208–213. DOI: 10.1016/j.cep.2018.06.007.
15. Красовський С. А., Ковров О. С., Клімкіна І. І. Визначення фізико-хімічних параметрів вугільного відвалу ДТЕК ШУ «Героїв космосу». *Екологічні Науки*. 2021. № 6(39). С. 137–140. DOI: 10.32846/2306-9716/2021.eco.6-39.23.

Krasovskiy S., Kovrov O., Klimkina I.

ANALYSIS ON THE CONTENT OF RARE-EARTH ELEMENTS OF THE COAL DUMP “HEROIV KOSMOSU” WITH FURTHER PROSPECTS OF BIOLEACHING

Development of alternative energy sources are increasing now, but the use of minerals still plays an important role in the industrial sector, and Ukraine is no exception. DTEK Energo is a key player in Ukraine's coal industry. 13 mines and 4 coal concentrators represent production capacities of this segment. Dumps and sludge storages contain about 1.3 billion tons of rocks with an annual replenishment of about 60 million tons. These areas occupy large areas and require reclamation in the future. This paper presents the results of physico-chemical analysis of DTEK SU "Heroiv Kosmosu" coal mining dump, namely such indicators as: pH and electrical conductivity of the substrate (EC), nutrient content, concentration of rare earth elements. The results of the obtained data in the future allow to choose the best method of reclamation, involving plants, with subsequent bioleaching of rare earth metals.

Key words: coal mining dumps, physico-chemical parameters, inductively coupled plasma mass spectrometry method, rare earth elements, reclamation, phytostabilization, phytoextraction, bioleaching.

REFERENCES

1. Gajko, G. I., & Bilec'kyj, V. S. (2013). *Istorija girnyctva [History of mining]*. Kyiv: DonDTU. [in Ukrainian].
2. Redgwell, C. (1992). Abandonment and reclamation obligations in the United Kingdom. *Journal of Energy & Natural Resources Law*, 10(1), 59–86. DOI: 10.1080/02646811.1992.11432921.
3. Bishop, A. W. (1973). The stability of tips and spoil heaps. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, 6(3-4), 335–376. DOI: 10.1144/GSL.QJEG.1973.006.03.15.
4. *Vydobutok i zbagachennja vugillja [Coal mining and enrichment]*. https://energo.dtek.com/business/coal_industry/ [in Ukrainian].
5. Raju K. S., & Hasan N. (2003). Role of Indian Bureau of Mines in protection of environment in the minerals sector. *Journal of Mines, Metals and Fuels*. 51(6), 196–200.
6. Dixit, R., Wasiullah, Malaviya, D., Pandiyan, K., Singh, U. B., Sahu, A., Shukla, R., Singh, B. P., Rai, J. P., Sharma, P. K., Lade, H., & Paul, D. (2015). Bioremediation of heavy metals from soil and aquatic environment: An overview of principles and criteria of fundamental processes, *Sustainability*, 7, 2189–2212. DOI: 10.3390/su7022189.
7. McGrath, S. P., Zhao, F. J., & Lombi, E. (2002). Phytoremediation of metals, metalloids, and radionuclides. *Advances in Agronomy*, 75, 1–56. DOI: 10.1016/S0065-2113(02)75002-5.
8. Pitfield, P. E. J., & Brown, T. J. (2011). *Mineral Profile series*. British Geological Survey.
9. Balaran V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*. 2019. Vol. 10(4). P. 1285–1303. DOI: 10.1016/j.gsf.2018.12.005.
10. Li, F. Shan, X., Zhang, T., Zhang, S. (1998). Evaluation of plant availability of rare earth elements in soils by chemical fractionation and multiple regression analysis. *Environmental Pollution*, 102, 269–277. DOI: 10.1016/S0269-7491(98)00063-3.
11. Ozaki, T., Enomoto, S., Minai, Y., Ambe, S., & Makide, Y. (2000). A survey of trace elements in pteridophytes. *Biological trace element research*, 74(3), 259–273. DOI: 10.1385/BTER:74:3:259.
12. Wen, B., Yuan, D.-a., Shan, X.-q., Li, F.-l., & Zhang, S.-z. (2001). The influence of rare earth element fertilizer application on the distribution and bioaccumulation of rare earth elements in plants under field conditions. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 13(2), 39–48. DOI: 10.3184/095422901783726825.
13. Wytenbach, A., Furrer, V., Schleppli, P., & Tobler, L. (1998). Rare earth elements in soil and in soil-grown plants. *Plant and Soil*, 199, 267–273. DOI: 10.1023/A:1004331826160.
14. Chour Z., Laubie, B., Morel, J. L., Tang, Y., Qiu, R., Simonnot, M.-O., Muhr, L. (2018). Recovery of rare earth elements from *Dicranopteris dichotoma* by an enhanced ion exchange leaching process. *Chemical Engineering and Processing*, 130, 208–213. DOI: 10.1016/j.cep.2018.06.007.
15. Krasovskiy, S. A., Kovrov, O. O., Klimkina, I. I. (2021). Vyznachennja fizyko-himichnyh parametriv vugil'nogo vidvalu DTEK ShU “Heroiv kosmosu” [Determination of physico-chemical characteristics of the coal dump “Heroiv Kosmosy”]. *Ecological Sciences*, 6(39), 137–140. DOI: 10.32846/2306-9716/2021.eco.6-39.23. [in Ukrainian].