

<https://doi.org/10.15407/geotech2019.29.046>  
УДК 550:462:57.045

Долін В.В., Щербак О.В., Самчук А.І., Пампуха Г.Г.

Долін В.В. д.г.н., проф., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», vdolin@ukr.net  
Щербак О.В. к.г.н., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», scherbak\_olesia@ukr.net  
Самчук А.І. д.х.н., ст.н.с. Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України,  
Пампуха Г.Г. Європейська арбітражна палата

## МОРФОМЕТРИЧНО-МІНЕРАЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПИЛОВОГО ЗАБРУДНЕННЯ АТМОСФЕРИ В ЗОНІ ВПЛИВУ ТРИПІЛЬСЬКОЇ ТЕС

У статті наведено результати дослідження дисперсного, хімічного складу та морфометрично-мінералогічних особливостей пилу золи винесення Трипільської ТЕС. Проаналізовано аналітичні дані щодо вмісту суспендованих часточок в атмосферному повітрі в межах зони впливу ТЕС (10 км). Дослідним матеріалом слугував пил, відібраний з повітря та з поверхні листя рослин цириці (*Araganthus*). У ході дослідження встановлено, що суспендовані часточки, недиференційовані за складом, являють собою переважно дрібнодисперсні (менше 10 мкм) фракції силікатів (алюмосилікатів), кристалів сірки (сульфідів, сульфатів), оксидів цирконію зі включеннями міді, натрію, калію, кальцію, магнію, сірки, хлору, поодинокими включеннями фосфору та фтору. Форма пилових часточок переважно конгломератоподібна з налипанням дрібних часточок різної форми – від ідеально сферичної до уламкової з гострими краями. Вміст діоксиду кремнію в хімічному складі пилу сягає 70-20%. Наявність цирконію та «реактивного кремнезему» у складі досліджуваного пилу підтверджує його переважно техногенний генезис. Адже «реактивний кремнезем» ( $\equiv\text{Si}-$ ) може утворюватися лише внаслідок високотемпературної обробки кварцових часток. Кварцові аерозольні часточки, утворені під час згоряння вугілля, активно взаємодіють з газами, кислотами, важкими металами з утворенням «кварцових мікроконтейнерів», що переносять токсичні речовини. Потрапляючи в організм людини, часточки кварцу приносять на своїй поверхні сполуки, які є сильними токсинами, канцерогенами і мутагенами. А гострі уламки кристалів кварцу викликають механічні пошкодження тканин організму. Пил золи винесення Трипільської ТЕС являє істотну екологічну небезпеку для населення та рослинності 10-км зони. Інгаляція пилу людиною викликає розвиток захворювань дихальних шляхів, а саме: фіброзу, гранульому, силікозу. Осадження пилу золи винесення на поверхні листя призводить до всихання рослини. Оскільки біологічно активний кремній у складі пилу веде до утворення у тканинах листя кальцій-силікатних мікросталагматів, які перекривають породи.

**Ключові слова:** забруднення повітря, пил, зола винесення, Трипільська ТЕС, силікати, оксиди цирконію, «реактивний кремнезем».

### Вступ

Виробництво електроенергії шляхом спалювання органічного палива – потужне джерело забруднення повітряного басейну. Під час спалювання рідкого та твердого палива в атмосферу надходять газоаерозольні викиди, які взаємодіють з атмосферною вологою та випадають на земну поверхню у вигляді кислотних дощів та пилових агломератів, що містять речовини в токсичних концентраціях. Особливо небезпечним є вплив твердих компонентів аерозольних викидів енергетичних об'єктів, а саме пилу (тверді часточки розміром від субмікронних до 75 мкм), що призводить до негативних екологічних та медико-біологічних ефектів (погіршення прозорості атмосфери, зростання загальної захворюваності, специфічних та летальних захворювань) [14]. Дослідженнями ризиків впливу господарської діяльності ТЕС на здоров'я населення встановлено, що серед усіх речовин у складі техно-

генних викидів в атмосферне повітря, концентрації яких є токсичними, пріоритетна роль належить твердим суспендованим часточкам, меншою мірою – діоксиду сірки, оксидам азоту, бенз(а)пірену та сполукам свинцю [20-23]. Інгаляція пилу вугільної золи з концентрацією в атмосферному повітрі 0,10–0,15 мг/м<sup>3</sup> може чинити негативний вплив на здоров'я людини [7, 19].

Характер біологічного впливу техногенного пилу, що надходить в атмосферу від ТЕС, зокрема фіброгенний, алергенний, подразнюючий та токсичний, визначається його фізико-хімічними характеристиками [17]. У роботах [4, 7, 9, 17, 20-23] підкреслюється важливе гігієнічне значення дисперсності пилових часточок. Особливо небезпечні часточки розміром менше 10 мкм (PM<sub>10</sub>), які потрапляють в організм людини. Часточки з розміром від 10 до 2,5 мкм затримуються слизовими оболонками носових ходів, а

менше 2,5 мкм потрапляють в легені при диханні (не відфільтровуються від повітря), а також не вимиваються з повітря дощами. Також розрізняють активні аерозолі, що здатні потрапляти в клітини організму, залучатися в процеси кровообігу та провокувати різні захворювання, передусім, серцево-судинні. Пасивні аерозолі, часточки яких акумулюються на стінках органів дихання, можуть викликати розвиток патології системи дихання.

Питання біологічного впливу хімічного складу та розчинності пилу є менш вивченим. Однак встановлено факт надходження хімічних елементів у токсичних концентраціях в організм людей, що проживають в зоні впливу ТЕС та розвитку у них захворювань [7, 12].

При спалюванні вугілля в атмосферу надходять особливо небезпечні для організмів кварцові аерозолі, утворені гострокутними часточками подрібненого кварцу мікронних та субмікронних розмірів.

При згорянні вугілля поверхня кварцових часточок може модифікуватися метанолом з утворенням зв'язку  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$ . Подальша високотемпературна обробка супроводжується утворенням «реактивного кремнезему»  $\equiv\text{Si}-$ , який має високу хемосорбційну активність унаслідок розривання ненасичених зв'язків [13]. Активація поверхні часточок  $\text{SiO}_2$  з утворенням «реактивного кремнезему» веде до активної взаємодії з нею токсичних газів, парів, кислот, важких металів з утворенням «кварцових мікроконтейнерів», що переносять токсичні речовини [4, 15].

Однак головну небезпеку при утворенні кварцових аерозолів являють не домішки, які переносяться аерозольною часточкою, нехай навіть токсичні, а наявність в оболонці цієї часточки обірваних зв'язків (“dangling-bonds”) та інших поверхневих дефектів, які успадковують структуру матричного матеріалу [3, 10]. Вважається, що дефекти оболонки аерозольної часточки за певних умов беруть активну участь у формуванні вільних радикалів або безпосередньо, або як каталізатори відповідних реакцій. При цьому навіть хімічні реакції за участю нейтральних речовин на поверхні аерозолів можуть призводити до їх каталітичних перетворень на токсичні сполуки, які потрапляють в організм людини при вдиханні аерозолів.

Кварцові аерозольні часточки потрапляючи в організм людини приносять на своїй поверхні сполуки, які є сильними токсинами, канцерогенами і мутагенами. А безпосередньо сам кварц у легенях викликає послідовні клітинні і біохімічні зміни. Навіть невеликі його кількості можуть спричинити механічні пошкодження тканин організму (гострими уламками кристалів кварцу), що зрештою призводить до силікозу. Кварц важко виводиться з організму і внаслідок

цього може тривалий час продовжувати деструктивно впливати як на епітелій, так і на альвеолярні макрофаги.

Питома частка пилу у структурі атмосферних викидів твердопаливних теплоелектростанцій (ТЕС) може складати понад 30 %. [17]. Кількість пилу, що викидається, залежать від складу палива, типу і терміну експлуатації спалювальних та золоуловлювальних установок. Наявність високодисперсних часток у продуктах згоряння палива – основна перешкода на шляху очищення димових газів. Сучасний інженерно-технічний рівень розвитку теплоенергетики не дозволяє повністю очистити викиди від пилу, але може істотно зменшити їх вміст. Зокрема застосування технології чистого спалювання вугілля (clean coal) та золоуловлювачів з мокрим типом очищення димових газів.

Вітчизняні енергоблоки працюють з котлами, виготовленими ще у 60-80-х роках минулого століття, розрахованими на спалювання якісного вугілля з низьким рівнем зольності (теплотою згоряння 6 600 ккал/кг, зольністю до 17 % і вмістом сірки не більше 1 % [18]). Якість енергетичного вугілля, яке наразі спалюють українські ТЕС, не досягає проектних значень і характеризується зниженою калорійністю та підвищеною зольністю. Так, калорійність вугілля, яке надійшло на ТЕС НАК “Енергетична компанія України” 2010 року, становила лише 5 277 ккал/кг за зольності 22 %.

Технології золоуловлювання мають недостатньо високий технічний рівень, оскільки їхня модернізація зазвичай неможлива через несумісність із застарілими паровими котлами. На низькому рівні залишаються технології транспортування, зберігання та використання золи та шлаку.

Наявність технологічних проблем зумовлює щорічне продукування в атмосферу енергоблоками однієї ТЕС від 36 до 77 тис. т твердих суспендованих часточок [7], що приблизно у 5-30 разів перевищує стандарти ЄС [8], а теплові електростанції лишуються основним валовим забруднювачем повітря в Україні.

Високий рівень пилового забруднення атмосфери в зоні впливу твердопаливних ТЕС являє істотну екологічну небезпеку для населення, передусім, у сенсі ризику захворювань дихальної системи та систем кровообігу. Біологічний вплив пилу визначається його фізико-хімічними властивостями, саме тому атомогеохімічні дослідження пилової фракції здебільшого є визначальними для гігієнічних оцінок впливу викидів ТЕС на здоров'я населення.

**Метою** даної роботи є вивчення морфометрично-мінералогічних особливостей пилу багатоконпонентного складу, що надходить у повітряний басейн від Трипільської ТЕС.

### Об'єкт і методи досліджень

Склад палива Трипільської ТЕС та структура викидів. Трипільська ТЕС (м. Українка, Обухівський район) із встановленою потужністю 1800 МВт є найбільшим енергогенеруючим об'єктом на території Київської області. У структурі паливного балансу переважає вугілля (донецький антрацитовий штиб – близько 80 %), на природний газ припадає до 20 %, мазут – 0,1 [6].

Масовий вміст золи ( $A^d$ ) у вугіллі може сягати 30 %, загальний вміст сірчистих сполук ( $S_t^d$ ) – 1,5 % [11]. За таких енергетичних характеристик виходного палива, ступінь переходу окремих елементів у повітря, при спалюванні на технологічному обладнанні Трипільської ТЕС, досягає 80–90 % від їх загального вмісту.

У складі викидів Трипільської ТЕС в атмосферу переважають оксиди сірки (52,2 %), речовини у вигляді суспендованих твердих часточок (37,2 %) та оксиди азоту (10,1 %) [5].

У складі пилу, що викидається в атмосферу, переважають часточки пилу розміром менше 10 мкм, вміст яких в атмосферному повітрі зони впливу теплових електростанцій становить 85-95 % [9, 12]. Серед них тонкодисперсний пил ( $<PM_{2,5}$ ) у викидах Трипільської ТЕС, складає 36 % (майже 27,6 тис. т/рік) [5]. У багаторічному розрізі (2001-2014 рр.) обсяги викидів дрібнодисперсних пилових часточок істотно не змінюються і в середньому становлять  $19,64 \pm 22$  % тис.т на рік. Таким чином, пилове навантаження від роботи електростанції може бути оцінено у 20–25 т/рік на  $1 \text{ км}^2$  10-км зони впливу Трипільської ТЕС (розмір зони впливу обґрунтовано в роботі [Ошибка! Источник ссылки не найден.6]).

У складі золи винесення домінують кремній, алюміній та залізо, вміст сполук решти металів має підпорядковане значення (табл. 1).

Основну масу зольного залишку утворюють теригенні мінерали вугілля – алюмосилікати та ін. У процесі горіння мінеральні компоненти зазнають термохімічних перетворень: розтріскування → плавлення → утворення сфероподібних крапель → вигорання органічної маси → утворення рідких крапель (мікросфер). Попередніми дослідженнями встановлено, що основними компонентами фазово-мінерального складу мікросфер є склофаза, муліт та кварц, які формуються в процесі швидкого плавлення алюмосилікатів в процесі горіння. При цьому вміст кремнезему прямо пропо-

рційний розміру мікросфер. Часточки золи винесення розміром менше 5 мкм являють собою уламки алюмосилікатних мікросфер та глинистих мінералів [11].

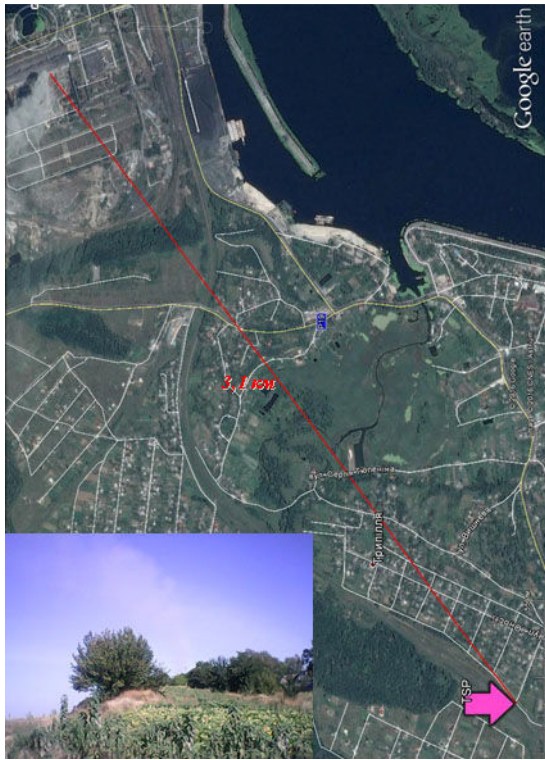
Таблиця 1. Речовинний склад золи винесення Трипільської ТЕС [11], %

Table 1. Material composition of fly ash from Trypilska TPP [11], %

| Найменування сполук            | %     |
|--------------------------------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 54,20 |
| TiO <sub>2</sub>               | 1,12  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 22,42 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 12,32 |
| FeO                            | –     |
| CaO                            | 3,33  |
| MgO                            | 1,92  |
| MnO                            | 2,00  |
| K <sub>2</sub> O               | 2,90  |
| Na <sub>2</sub> O              | 1,07  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,44  |
| SO <sub>3</sub>                | 0,29  |
| Втрати при про-калюванні       | 27,73 |

Методи досліджень. Хімічний склад та морфометрично-мінералогічні особливості тонкодисперсного пилу атмосферних викидів Трипільської ТЕС визначалися методами хімічного аналізу, мас-спектрометрії з індукційно зв'язаною плазмою (ICP MS) та на сканувальному електронному мікроскопі JEOL JSM-6490LV.

Пробовідбирання пилу на електронно-мікроскопічні дослідження проводилося 04.08.2016 р. в с. Трипілья за 3,1 км від джерела викиду, на межі I та II зони впливу ТЕС (рис. 3). Точка відбору з координатами  $50^{\circ}06'44,5''$  пн.ш.  $30^{\circ}46'25,7''$  с.д., розташована з підвітряного боку від джерела викиду. На фотографії (рис. 1) ідентифікується шлейф білого диму від Трипільської ТЕС. Напрямок вітру протягом пробовідбирання північний, північно-західний, швидкість вітру 1-3 м/с, температура повітря 24-28 °С, відносна вологість 35-50 %, атмосферний тиск 749 мм. На місці пробовідбирання рух автотранспорту відсутній, за швидкості вітру 1-3 м/с вторинне пилове вітрове піднімання з земної поверхні до висоти пробовідбирання (1,5 м) практично не відбувається.



**Рис. 1.** Місце пробовідбирання пилу (точка TSP, показано стрілкою). У центрі фотографії – білий шлейф диму від Трипільської ТЕС.

**Fig. 1.** Dust sampling point (TSP point, indicated by an arrow). In the center of the photo there is a white plume of smoke from Trypilska TPP

Матеріалом для дослідження був пил, відібраний безпосередньо з атмосферного повітря на відстані 3,1 км від джерела викиду; пил, змитий з поверхні зеленого листа щириці (*Amaranthus*) та зразки листя зі всохлих рослин. Пил із поверхні зеленого листа щириці змивали дистильованою водою, центрифугували, висушували в ексікаторі над безводним хлоридом кальцію, промивали етиловим спиртом, висушували та озолували за температури  $350 \pm 50$  °С. Сухе листя озолували за температури  $350 \pm 50$  °С. Мінеральну частину досліджували на вміст макро- та мікроелементів (натрію, калію, магнію, кальцію, заліза, алюмінію, кремнію загального та біологічно активного, ванадію, хрому, нікелю, міді, цинку, германію, цирконію, кадмію, свинцю, торію, урану) методами хімічного аналізу, мас-спектрометрії з індукційно зв'язаною плазмою. Зразки пилу, а також листя всохлих рослин вивчали на сканувальному електронному мікроскопі.



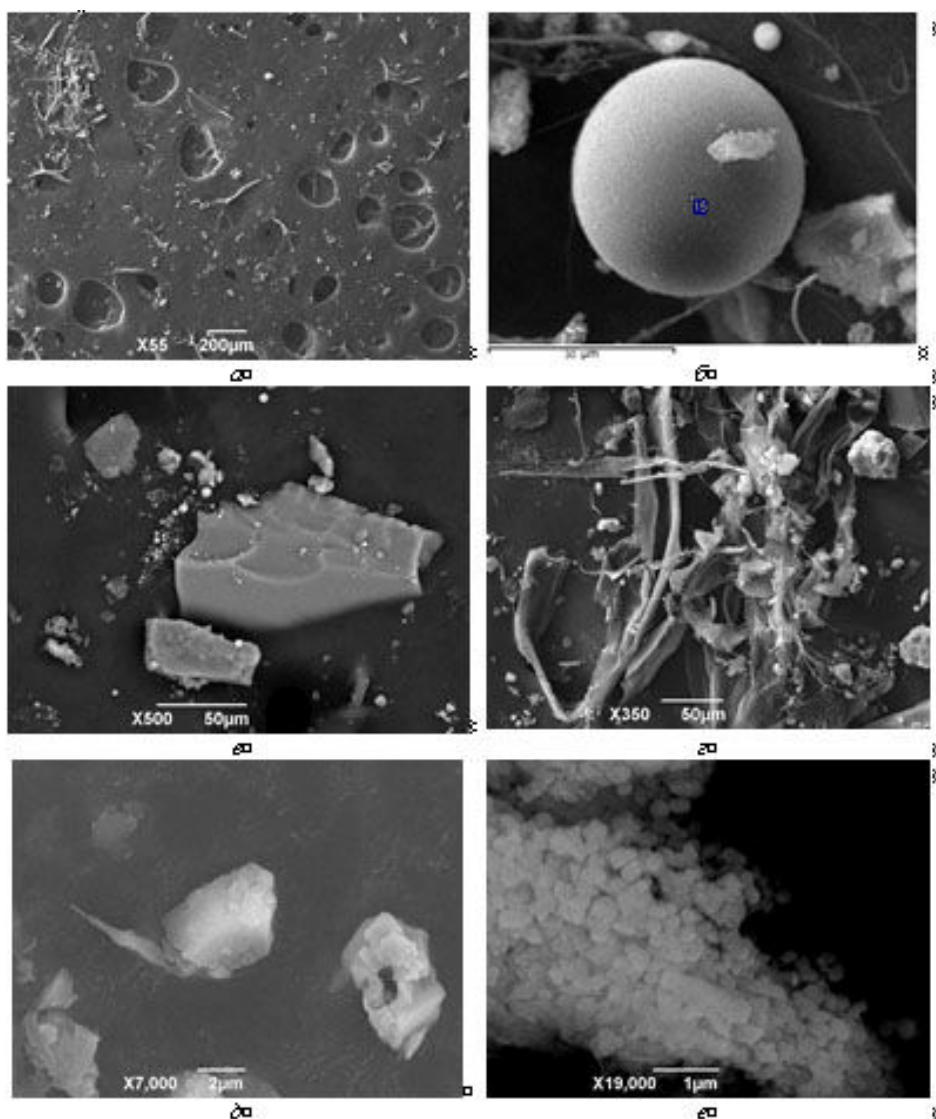
**Рис. 2.** Листя щириці, вкрите дрібнодисперсним пилом (а, б), масове всихання рослин щириці (в, г).  
**Fig. 2.** Amaranth leaves covered with fine dust (a, b), mass drying plants of amaranth (c, d)

### Результати та їх обговорення

*Дисперсний склад та морфометричні особливості пилу.* Поблизу місця пробовідбирання на листі щириці (*Amaranthus*) ідентифікується суцільний білий наліт (рис. 2 а, б), ймовірно, – шар дрібнодисперсного пилу, часточки якого на дотик не відчуються, при легкому терті покриття стирається, листя набуває природного зеленого кольору. Периферія вкритих пилом листків вкрита чорними плямами. Спостерігалося масове всихання щириці (рис. 2 в, г).

Аналізуючи електронномікроскопічні знімки відібраних проб пилу при збільшенні в 55 разів (рис. 3 а), можна зробити висновок, що переважна більшість (70–90 %) індивідуальних пилових часточок є дрібнодисперсними з розмірами менше 10 мкм. Часточки

мають різну форму – від ідеально сферичної (рис. 3 б), уламкової з гострими краями (рис. 3 в), аморфної сплутано-нитчастої (рис. 3 г), голкоподібної (рис. 3 д) до конгломератів дрібних часточок розміром менше 1 мкм (рис. 3 е) та розміри (від  $n \times 10^2$  до  $n \times 10^{-1}$  мкм). Конгломеративна будова більшості часточок являє собою дрібнодисперсні фракції пилу, які злиплися між собою або налипли на більш крупні часточки. Не виключено, що конгломерація дрібнодисперсних часточок частково відбулася в процесі пробопідготовки при висушуванні проби (для запобігання злипання часточок у дистильовану воду, через яку прокачувалося повітря, додавали близько 30 % етилового спирту).



**Рис. 3.** Електронномікроскопічні знімки часточок: а) при збільшенні в 55 разів; б) ідеальної сферичної форми; в) крупноуламкових із гострими краями; г) аморфної сплутано-нитчастої форми; д) голкоподібної форми; е) конгломератоподібної будови дрібнодисперсних часточок розміром менше 1 мкм.

**Fig. 3.** Electron microscopic images of the particles: a) with an increase in 55 times; b) an ideal spherical shape; c) large-scale with sharp edges; d) amorphous confused-filamentous form; e) needle-shaped; e) conglomerate-like structure of finely divided particles of less than 1 µm.

*Хімічний та мінералогічний склад пилу.* Дослідження елементного складу часточок пилу свідчить про їх неоднорідний склад. Більшість часточок являє собою фрагменти силікатів із включеннями переважно оксидних сполук цирконію, міді, натрію, калію, магнію, кальцію, алюмінію, та сірки (рис. 4-7).

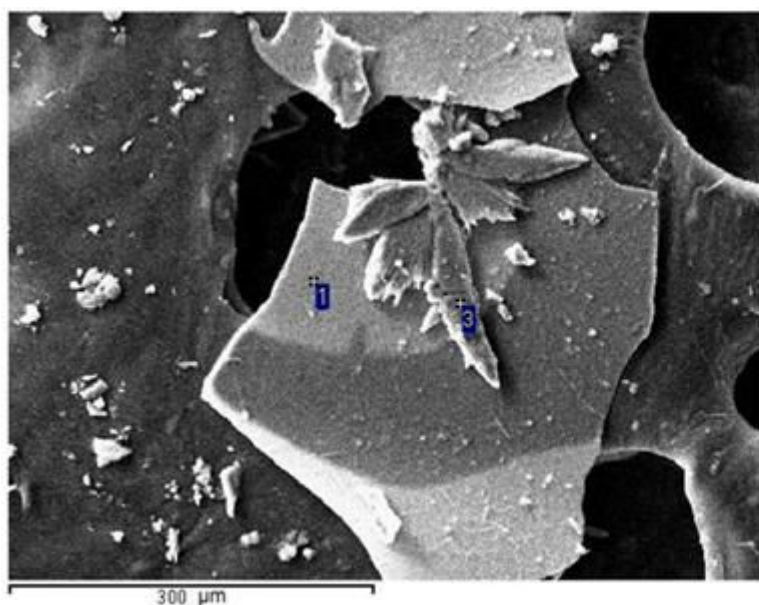
Практично всі силікатні часточки мають конгломеративну будову. На поверхні крупних уламків силікатів розміром 100-300 мкм налипають кристали сульфиду натрію, що утворюється при згоранні кам'яного вугілля при температурі 900 °С (рис. 4), дрібні силікатні (алюмосилікатні) часточки неправильної зіркоподібної форми з гострими кінцями (розмірами від десятих часток до десятків мікронів) (рис. 5), фосфату кальцію (рис. 6). Дрібні часточки (менше 10 мкм) силікатної (алюмосилікатної) природи мають неправильну форму з голкоподібними гострими краями (рис. 5). Також на знімках ідентифікуються спечені дрібнодисперсні конгломерати на основі хлоридів, сульфідів, оксидів міді, цирконію, магнію та силіцію.

Сферичні часточки правильної форми (рис. 3 в) розмірами від 0,5 до 30 мкм мають істотно алюмосилікатну структуру з ваговим вмістом SiO<sub>2</sub> – 53,93 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 23,41 %.

На електронномікроскопічних знімках ідентифікується значна кількість голкоподібних оплавлен-

них часточок, які практично повністю складаються з оксидів цирконію (95–97 %) з невеликою домішкою оксиду міді (3–5 %) (рис. 7). Сплутано-нитковидні структури складаються з оксидів цирконію, алюмосилікатів та сірки. На них налипають дрібнодисперсні силікатні часточки, кристали фосфату кальцію тощо (рис. 6). Фаза цирконію ідентифікується практично в усіх проаналізованих часточках (крупних, дрібних, з гострими краями, зірчко- та голкоподібних, сплутано-нитчастих тощо) з вмістом (у перерахунку на чистий метал) 5-71 %.

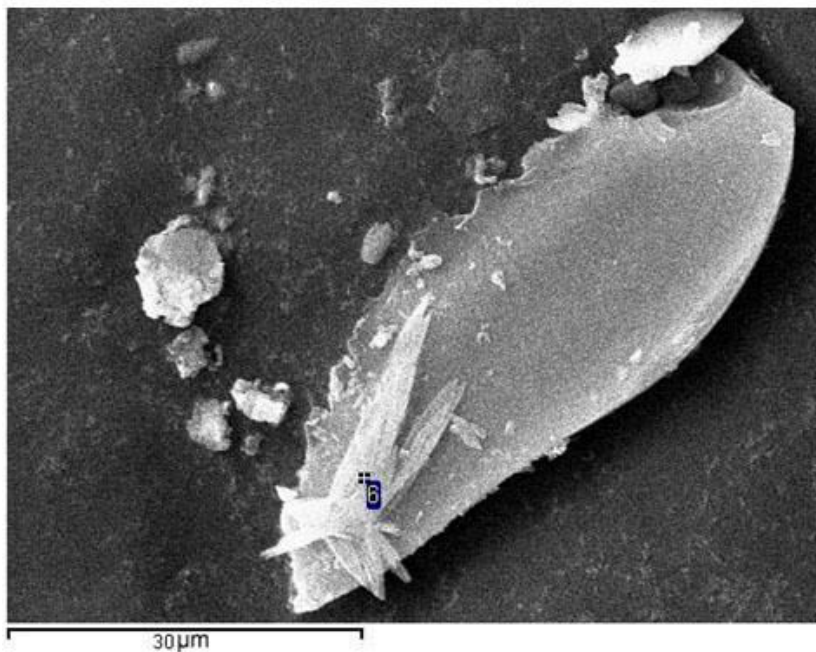
Саме цирконій є елементом-індикатором джерела утворення пилу на досліджуваній території. У золі вугілля Дніпровсько-Донецького басейну, який спалюється на ТЕС, ще в 60-ті роки минулого століття відзначали накопичення цирконію [2]. За сучасними дослідженнями, у відходах вуглевидобутку шахти «Трудівська» (м. Донецьк) вміст цирконію удвічі перевищує фонові показники (150-300 г/т) [1]. Отримані дані дозволяють впевнено ідентифікувати визначальний (понад 90 %) вплив експлуатації Трипільської ТЕС на пилове забруднення атмосфери району.



| Елемент        | Ваговий вміст, % | Атомний вміст, % |
|----------------|------------------|------------------|
| <b>Точка 1</b> |                  |                  |
| Na             | 13,11            | 18,36            |
| Mg             | 1,99             | 2,63             |
| Al             | 1,98             | 2,36             |
| Si             | 50,97            | 58,42            |
| S              | 1,42             | 1,43             |
| Cl             | 1,58             | 1,44             |
| K              | 1,97             | 1,62             |
| Ca             | 9,38             | 7,54             |
| Zr             | 17,60            | 6,21             |
| <b>Точка 3</b> |                  |                  |
| Na             | 30,88            | 41,20            |
| Si             | 0,00             | 0,00             |
| S              | 56,29            | 53,85            |
| K              | 1,42             | 1,12             |
| Zr             | 11,40            | 3,83             |

**Рис. 4.** Електронномікроскопічні знімки часточок та результати дослідження елементного складу фрагментів конгломеративної крупноуламкової силікатно-цирконієвої часточки (точка 1) та налиплого на неї кристалу сульфиду натрію (точка 3).

**Fig. 4** Electron microscopic images of the particles and the research results of elemental composition of fragments of conglomerate coarse-shale silicate-zirconium particle (point 1) and sodium sulfide crystal sticking to it (point 3).



| Елемент | Ваговий вміст, % | Атомний вміст, % |
|---------|------------------|------------------|
| Na      | 8,17             | 7,73             |
| Al      | 1,50             | 1,21             |
| Si      | 25,60            | 19,85            |
| S       | 5,74             | 3,89             |
| Cl      | 0,53             | 0,33             |
| K       | 2,65             | 1,48             |
| Ca      | 1,82             | 0,99             |
| Cu      | 0,35             | 0,12             |
| Zr      | 7,67             | 1,83             |
| O       | 45,98            | 62,57            |

| Сполука                        | Вміст, % |
|--------------------------------|----------|
| Na <sub>2</sub> O              | 11,01    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,84     |
| SiO <sub>2</sub>               | 54,77    |
| SO <sub>3</sub>                | 14,32    |
| K <sub>2</sub> O               | 3,20     |
| CaO                            | 2,55     |
| CuO                            | 0,43     |
| ZrO <sub>2</sub>               | 10,35    |

**Рис. 5.** Електронномікроскопічні знімки часточок та результати дослідження елементного складу силікатного фрагмента, конгломерованого на поверхні крупноуламкової часточки, в точці 6.

**Fig. 5.** Electron microscopic images of the particles and the research results of the elemental composition of silicate fragment conglomerated on the surface of coarse particle, at the point 6.

**Таблиця 2.** Вміст мікроелементів у мінеральній частині пилу, змитого з листя щириці (за даними дослідження на лазерному мас-спектрометрі з індуктивно зв'язаною плазмою)

**Table 2.** Content of microelements in the mineral part of the dust, washed away from the leaves of *Amaranthus* (according to the laser mass-spectrometer with an inductively coupled plasma data)

| Елемент (ізотоп)  | Вміст, мг/кг | Примітка                    |  |
|-------------------|--------------|-----------------------------|--|
| <sup>28</sup> Si  | 3,14         | У біологічно активній формі |  |
| <sup>51</sup> V   | 38,9         |                             |  |
| <sup>52</sup> Cr  | 31,5         |                             |  |
| <sup>60</sup> Ni  | 13,7         |                             |  |
| <sup>63</sup> Cu  | 172          |                             |  |
| <sup>66</sup> Zn  | 95,6         |                             |  |
| <sup>72</sup> Ge  | 2,71         |                             |  |
| <sup>90</sup> Zr  | 70,5         |                             |  |
| <sup>113</sup> Cd | 0,2          |                             |  |
| <sup>208</sup> Pb | 13,4         |                             |  |
| <sup>232</sup> Th | 2,28         |                             | Радіоактивний T <sub>1/2</sub> = 1,405(6)×10 <sup>10</sup> років |
| <sup>238</sup> U  | 1,13         |                             | Радіоактивний T <sub>1/2</sub> = 4,468(3)×10 <sup>9</sup> років  |

Хімічний склад макрокомпонентів пилового забруднення визначався після спалювання всохлого листя щириці та в перерахунку на мінеральну речовину становить (%): CaO – 49, SiO<sub>2</sub> – 25, K<sub>2</sub>O – 14, MgO – 8,9, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2,5, FeO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,7, Na<sub>2</sub>O – 0,25. Пилова фракція золи винесення, що надходить в атмосферу з димової труби Трипільської ТЕС, збагачена сполуками міді (172 мг/кг), цинку (96), цирконію (71) та

інших важких металів I та II класів небезпеки (табл. 2). У хімічному складі пилової фракції переважають оксиди кальцію та силіцію; останній частково перебуває у біологічно активній формі «реактивного кремнезему», що становить небезпеку для живих організмів.

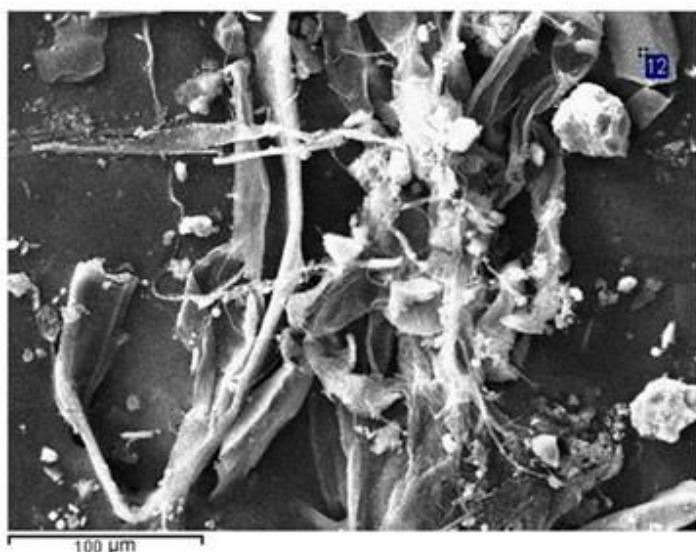
У складі живих організмів силіцій відноситься до ультрамікроелементів зі вмістом менше 0,001%, адже він практично не засвоюється.

Його підвищений вміст у золі щирци є наслідком пилового забруднення атмосфери двоокисом кремнію, що міститься у викидах Трипільської ТЕС.

Мінеральні утворення, ідентифіковані на поверхні сухого листа щирци, мають конусоподібну форму та складені переважно нерозчинним силікатом кальцію (рис. 8). Кальцій-силікатні мікросталагіти ймовірно формуються унаслідок надходження на поверхню листа біологічно активного силіцію, що утворюється при спалюванні вугілля – «реактивного кремнезему». Часточки пилу на основі «реактивного кремнезему» інкорпорується у судинно-волоконисту структуру листа, вступають у хімічну взаємодію з будівельним матеріалом волокон (кальцієм), унаслі-

док чого на поверхні волокон і судин утворюються нерозчинні силікати кальцію і магнію, які перекривають пориди сплутано-волоконистої багатшарової структури листа, порушуючи його транспіраційні функції, що веде до всихання рослин (див. рис. 2 в, г). Вміст силіцію у волокнах листа може сягати 17 % (36 % у перерахунку на двоокис силіцію).

Підсумовуючи вище сказане, можна констатувати, що підвищений вміст двоокису силіцію у золі щирци є наслідком пилового забруднення атмосфери викидами Трипільської ТЕС та являє істотну екологічну небезпеку як для функціонування екосистем, так і для населення територій в зоні впливу ТЕС, передусім, у сенсі ризику захворювань дихальної системи.



| Елемент | Ваговий вміст, % | Атомний вміст, % |
|---------|------------------|------------------|
| F       | 6,61             | 8,14             |
| P       | 19,83            | 14,98            |
| Ca      | 33,15            | 19,35            |
| Sr      | 1,32             | 0,35             |
| O       | 39,08            | 57,17            |

| Сполука                       | Вміст, % |
|-------------------------------|----------|
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 45,44    |
| CaO                           | 46,38    |
| SrO                           | 1,56     |

**Рис. 6.** Електронномікроскопічні знімки часточок та результати дослідження елементного складу фрагмента сплутано-шаруватого конгломерату на основі голкоподібних цирконієвих часточок в точці 12.

**Fig. 6.** Electron microscopic images of the particles and the research results of elemental composition of fragment of confluent-layered conglomerate based on needle-like zirconia particles at point 12.



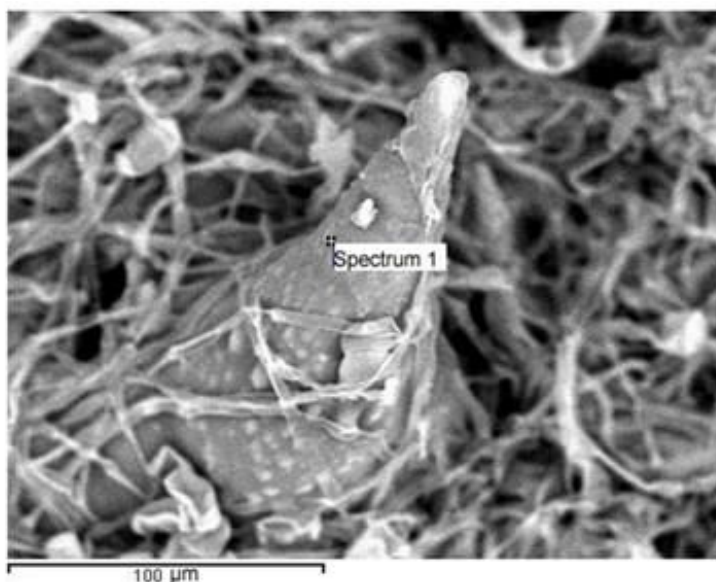
| Елемент | Ваговий вміст, % | Атомний вміст, % |
|---------|------------------|------------------|
| Cu      | 2,67             | 1,73             |
| Zr      | 71,55            | 32,18            |
| O       | 25,77            | 66,09            |

| Сполука          | Вміст, % |
|------------------|----------|
| CuO              | 3,35     |
| ZrO <sub>2</sub> | 96,65    |

**Рис. 7.** Електронномікроскопічні знімки часточок та результати дослідження елементного складу фрагмента голкоподібної цирконієвої часточки в точці 8.

**Fig. 7.** Electron microscopic images of the particles and the research results of elemental composition of fragment of needle-like zirconia particle at point 8





| Елемент | Ваговий вміст, % | Атомний вміст, % |
|---------|------------------|------------------|
| Mg      | 5,10             | 5,31             |
| Si      | 9,15             | 8,25             |
| Cl      | 1,02             | 0,73             |
| K       | 1,74             | 1,13             |
| Ca      | 49,21            | 31,10            |
| O       | 33,78            | 53,48            |

| Сполука          | Вміст, % |
|------------------|----------|
| MgO              | 8,46     |
| SiO <sub>2</sub> | 19,58    |
| K <sub>2</sub> O | 2,10     |
| CaO              | 68,85    |

**Рис. 8.** Електронномікроскопічні знімки часточок та результати дослідження хімічного складу конусоподібного мінерального утворення всохлого листа щирини в точці 1.

**Fig. 8.** Electron microscopic images of the particles and the research results of chemical composition of conical mineral formation on amaranth's dried leaves at point 1.

### Висновки

Розташована в Обухівському районі Трипільська ТЕС за кількістю викидів залишається основним забруднювачем повітряного басейну не лише району, а й області твердими та газоподібними речовинами у кількості до 77 тис. т/рік.

При спалюванні вугілля в атмосферу надходить дрібнодисперсний пил багатоконпонентного хімічного складу, збагачений оксидами важких металів I та II класу небезпеки, фракційний склад якого змінюється по мірі віддалення від джерела викидів унаслідок турбулентного перемішування аерозолів по вертикалі та вітрового перенесення.

Суспендовані часточки, недиференційовані за складом, являють собою переважно дрібнодисперсні (мікронних та субмікронних розмірів) фракції силікатів (алюмосилікатів), кристалів сірки (сульфідів, сульфатів), голкоподібних часточок оксиду цирконію зі включеннями міді, натрію, калію, кальцію, магнію, сірки, хлору, поодинокими включеннями фосфору та фтору. Переважна більшість часточок має неправильну форму з гострими краями, голко- та зіркоподібну, що визначає ризик травмування тканин при інгаляції та розвитку захворювань дихальних шляхів (фіброз, гранульома, силікоз).

Унаслідок надходження на поверхню листа біологічно активного кремнію золи винесення у тканинах утворюються кальцій-силікатні мікросталагміти, які перекривають продихи, що призводить до всихання рослин.

Основними геохімічними особливостями пилу золи винесення Трипільської ТЕС є:

- *форма*: конгломератоподібна з налипанням дрібних зірчко- та голкоподібних, сплутано-нитчастих часточок цирконієвої та алюмосилікатної природи; правильна сферична алюмосилікатної структури;
- *розміри часточок* менше 10 мкм;
- *хімічний склад*: вміст SiO<sub>2</sub> коливається в межах 70-20 %;
- наявність практично в усіх проаналізованих структурах *елемента-індикатора* – цирконію та *«реактивного кремнезему»* у складі нерозчинних утворень силікату кальцію, що підтверджує техногенний генезис пилу.

### Література

1. Власов П. А. Геохимические особенности распределения редких элементов в отходах углеобогащения ОФ "Трудовская" // Наук. праці Донецького національного технічного університету. Сер. : Гірничо-геологічна. 2007. Вип. 6. С. 152-157.
2. Гинзбург А.И. Особенности петрографического состава палеогеновых бурых углей Европейской части СССР и распределение в них микроэлементов // Материалы по геологии и петрографии углей СССР. Ленинград. 1968. С. 264-279. (Тр. ВСЕГЕИ. Т. 132).
3. Диденко П.И. Структурные особенности природного кварца по данным масс-спектрометрии вторичных ионов // Поверхность. 2008. № 7. с. 83-86.
4. Диденко П.И. Забруднення повітря аерозолями і фізико-хімічний аспект їх патогенних властивостей // Зб. наук. праць Ін-ту геохімії навколишнього середовища НАН та МНС України. 2007. Вип. 15. С. 43-54.
5. Екологічний паспорт Київської області за 2016 р. [Електронний ресурс] / Режим доступу: <https://menr.gov.ua/content/ekologichni-pasporti-regioniv.html>.
6. Энергетика: история, настоящее и будущее. Развитие теплоэнергетики и гидроэнергетики. 2012-2013. [Електронний ресурс] / Режим доступу: <http://energetika.in.ua/ru/books/book-3>.

7. Жданов В.В. Гігієнічна оцінка впливу шкідливих викидів теплоелектростанцій на здоров'я населення й обґрунтування профілактичних заходів: Автореферат дис. канд. мед. наук [14.02.01 – гігієна та професійна патологія]. Донецьк: Донецький національний медичний університет ім. М. Горького МОЗ України, 2009. – 20 с.

8. Зменшення викидів у тепловій електроенергетиці України через виконання вимог Європейського енергетичного співтовариства: Зелена книга. Документ з аналізу політики підготовлено в рамках проекту "Стратегія інтеграції України в Європейське енергетичне співтовариство". К.: Міжнародний центр перспективних досліджень, 2011. – 48 с.

9. Петров С.Б. Исследование биологического действия летучей золы в составе пылегазовой смеси / Петров С.Б., Петров Б.А., Цапок П.И., Шешунова Т.И. // Экология человека. 2009. № 12. – С. 13-16.

10. Комов И.Л., Фролов О.С., Диденко П.И. и др. Основные проблемы радоновой безопасности. Киев: «Логос», 2005. 352 с.

11. Компонентызол и шлаков ТЭС / Кизильштейн Л.Я., Дубов И.В., Шпитцглюз А.Л., Парада С.Г. М.: Энергоатомиздат, 1995. 176 с.

12. Куляс В.М., Єрмаченко О.Б., Жданов В.В., Пономарьова І.Б., Садеков Д.Р., Котов В.С., Дмитренко О.А. Оцінка впливу викидів теплоелектростанцій на вміст металів у волоссі дітей // Медичні перспективи. 2009. Том XIV, № 4. С. 68-71.

13. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А. и др. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. 592 с.

14. Ліщенко М. Лідарний екологічний контроль аерозольного забруднення атмосфери // Матеріали XL регіональної науково-технічної конференції професорсько-викладацького складу, співробітників та студентів ВНТУ з участю працівників науководослідних організацій та інженерно-технічних працівників підприємств м. Вінниці та області. м. Вінниця. 2011. Режим доступу: [http://eco.com.ua/sites/eco.com.ua/files/lib1/konf/XL\\_VNTU/zb\\_m/XL\\_VNTU\\_Lishenko.pdf](http://eco.com.ua/sites/eco.com.ua/files/lib1/konf/XL_VNTU/zb_m/XL_VNTU_Lishenko.pdf).

15. Муратов О.Э., Тихонов М.Н. Канцерогенные риски тепловой и атомной энергетики. Экология промышленного производства. 2004. № 4. С. 13-19.

16. Наукова еколого-експертна оцінка ТЕО "Трипільська ТЕС енергоблок № 2. Реконструкція." К.: ТОВ «Геотехнології», 2006. 17 с.

17. Петров С.Б. Медико-экологическое обоснование мониторинга здоровья населения на территориях размещения твердотопливных теплоэлектростанций: Диссертация на соискание ученой степени док. мед. наук – Оренбург: ГБОУ ВПО Кировская Государственная Медицинская Академия, Министерства здравоохранения Российской Федерации, 2013. 290 с.

18. Рухлов А.В. Энергозабезпечення вугільних шахт у контексті проблем енергетики України. Гірн. електромеханіка та автоматика: Наук.-техн. зб. 2007. Вип. 77. С. 19–25.

19. Air Quality Guidelines for Europe: Second Edition. World Health Organization Regional Office for Europe. – Copenhagen: WHO Regional Publications, European Series. – 2000. – No. 91. – 273 p.

20. Bell M.L. Environmental Inequality in Exposures to Airborne Particulate Matter Components in the United States. Environ Health Perspect. 2012. № 12. Vol. 120. P. 1699-1704. <https://doi.org/10.1289/ehp.1205201>.

21. Peters A. Air Quality and Cardiovascular Health: Smoke and Pollution Matter // Circulation. 2009. № 9. Vol. 120. P. 924-927. <https://doi.org/10.1161/CIRCULATIONAHA.109.895524>.

22. Sorensen M. Personal PM2.5 exposure and markers of oxidative stress in blood // Environ. Health Perspect. 2003. № 2. Vol. 111. – P. 161-166. <https://doi.org/10.1289/ehp.111-1241344>.

23. Zeger S. Mortality in the Medicare Population and Chronic Exposure to Fine Particulate Air Pollution in Urban Centers (2000–2005) // Environ. Health Perspect. 2008. № 12. Vol. 116. P. 1614-1619. <https://doi.org/10.1289/ehp.11449>.

## References

1. Vlasov, P.A. (2007), *Naukovi pratsi Donetskoho natsionalnoho tekhnichnoho universytetu. Serii: Hirnycho-heolohichna*, Issue 6, Donetsk, UA, pp.152-157.

2. Ginzburg, A. I. (1968), *Osobennosti petrograficheskogo sostava paleogenovyih buryih ugley Evropeyskoy chasti SSSR i raspredelenie v nih mikroelementov*, Materials on geology and petrography of coals of the USSR, Vol. 132, Proceedings of VSEGEL, Leningrad, RU, pp. 264-279.

3. Didenko, P. I. (2008), *Journal of Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, No. 7, Moscow, RU, pp. 83–86.

4. Didenko, P. I. (2007), *Collected scientific papers Institute of Environmental Geochemistry*, Issue 15, Kyiv, UA, pp. 43-54.

5. *Ekolohichni pasport Kyivskoi oblasti za 2016 rik*, available at: <https://menr.gov.ua/content/ekologichni-pasporti-regioniv.html> (accessed August 27, 2018), UA.

6. *Energetika: istoriya, nastoyashee i budushee. Razvitie teploenergetiki i gidroenergetiki*, (2012-2013), available at: <http://energetika.in.ua/ru/books/book-3> (accessed August 27, 2018), UA.

7. Zhdanov, V.V. (2009), *Hihienichna otsinka vplyvu shkidlyvykh vykydiv teploelektrostantsii na zdorovia naseleennia y obgruntuvannia profilaktychnykh zakhodiv*, a manuscript of dissertation for the candidate of medical sciences degree, M. Gorky Donetsk National Medical University of Ministry of Public Health, Donetsk, UA, 20 p.

8. *Zmenshennia vykydiv u teplovi elektroenerhetytsi Ukrainy cherez vykonannia vymoh Yevropeiskoho enerhetychnoho spivtovarystva: Zelena knyha. Dokument z analizu polityky pidhotovleno v ramkakh proektu "Stratehiia intehratsii Ukrainy v Yevropeiske enerhetyчне spivtovarystvo"*, (2011), International Center for Policy Studies, Kyiv, UA, 48 p.

9. Petrov, S.B. (2009), *Human Ecology*, Arkhangelsk, RU, No. 12, pp. 13-16.

10. Komov, I.L., Frolov, O.S., Didenko, P.I. et al. (2005), *Osnovnyie problemy radonovoy bezopasnosti*, Logos, Kyiv, UA, 352 p.

11. Kizilshsteyn, L.Ya., Dubov, I.V., Shpitsgluz, A.L., Parada, S.G. (1995), *Komponentyi zol i shlakov TES*, Energoatomizdat, Moscow, RU, 176 p.

12. Kulyas, V. M. (2009), *Medicini perspektivi*, Vol. XIV, No. 4, Dnipro, UA pp. 68-71.

13. Lisichkin, G.V., Fadeev, A.Yu., Serdan, A.A. et al. (2003), *Himiya privityih poverhnostnyih soedineniy*, FIZMATLIT, Moscow, RU, 592 p.

14. Lishchenko, M. (2011), *Lidarniy ekolohichni kontrol aerezolnoho zabrudnennia atmosfery*, Materialy XL rehionalnoi naukovo-tekhnichnoi konferentsii profesorsko-vykladatskoho skladu, spivrobitnykiv ta studentiv VNTU z uchastiu pratsivnykiv naukovo-doslidnykh orhanizatsii ta inzhenerno-tekhnichnykh pratsivnykiv pidpriemstv m. Vinnytsi ta oblasti, Vinnytsia, UA, available at: [http://eco.com.ua/sites/eco.com.ua/files/lib1/konf/XL\\_VNTU/zb\\_m/XL\\_VNTU\\_Lishenko.pdf](http://eco.com.ua/sites/eco.com.ua/files/lib1/konf/XL_VNTU/zb_m/XL_VNTU_Lishenko.pdf) (accessed August 27, 2018), UA.

15. Muratov, O.E., Tikhonov, M.N. (2004), *Industrial ecology*, No. 4, Moscow, RU, pp. 13-19.

16. *Naukova ekoloho-ekspertna otsinka TEО "Trypilska TES enerhoblok № 2. Rekonstruktsiia."*, (2006), LTD «Heotekhnolohii», Kyiv, UA, 17 p.

17. Petrov, S.B. (2013) *Mediko-ekologicheskoe obosnovanie monitoringa zdorovya naseleeniya na territoriyah razmescheniya tverdoplyvnyih teploelektrotsentralyey*, dissertation for the doctor of medical sciences degree, GBOU VPO Kirov State Medical Academy, Ministry of Health of the Russian Federation, Orenburg, RU, 290 p.

18. Rukhlov, A.V. (2007), *Mining Electromechanics and Automatics: Scientific and technical collection*, Vol. 77, Dnipro, UA, pp. 19-25.

19. *Air Quality Guidelines for Europe: Second Edition. World Health Organization Regional Office for Europe* (2000), WHO Regional Publications, European Series, Copenhagen, EU, No. 91, 273 p.

20. Bell, M.L. (2012), *Environmental Health Perspectives*, No. 12, Vol. 120, Durham, UK, pp. 1699-1704. <https://doi.org/10.1289/ehp.1205201>.

21. Peters, A. (2009), *Circulation*, No. 9, Vol. 120, Waltham, USA, pp. 924-927. <https://doi.org/10.1161/CIRCULATIONAHA.109.895524>.

22. Sorensen, M. (2003), *Environmental Health Perspectives*, No. 2, Vol. 111, Durham, UK, pp. 161-166. <https://doi.org/10.1289/ehp.111-1241344>.

23. Zeger, S. (2008), *Environmental Health Perspectives*, No. 12, Vol. 116, Durham, UK, pp. 1614-1619. <https://doi.org/10.1289/ehp.11449>.

#### MORPHOMETRIC-MINERALOGICAL PECULIARITIES OF AIR DUST POLLUTION IN THE IMPACT ZONE OF TRYPILSKA TPP.

**Dolin V. D.** Sc. (Geol.), Professor, Deputy Director for Science, SI "Institute of Environmental Geochemistry, of the NAS of Ukraine", [vdoлин@ukr.net](mailto:vdoлин@ukr.net)

**Shcherbak O.** PhD (Geology), Researcher, SE "Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine", [scherbak\\_olesia@ukr.net](mailto:scherbak_olesia@ukr.net)

**Samchuk A. D.** Sc. (Chem.), Senior Researcher Officer, Chief Scientist, M.P. Semenenko Institute of geochemistry, mineralogy and ore formation of the National Academy of sciences of Ukraine

**Pampukha G.** President, European Arbitration Chamber

*Disperse and chemical composition and morphometric-mineralogical peculiarities of dust from Trypilska thermal power plant (TPP) fly ash were investigated. Analytical data are analyzed regarding the content of suspended particles from the air within the influence zone of TPP (10 km). As a research material we used dust picked up from the air and leaves of Amaranthus. According to the study results, it was found that suspended particles undifferentiated by composition are mainly finely divided (less than 10 µm) fractions of silicates (aluminosilicates), sulfur crystals (sulphides, sulfates), zirconium oxides with copper, sodium, potassium, calcium, magnesium, sulfur, chlorine, single phosphorus inclusions and fluoride. The shape of the dust particles is predominantly conglomerate-like with the adherence of fine particles of different shapes from a perfectly spherical to a fragile with sharp edges. The content of silicon dioxide in the chemical composition of the dust reaches 70-20%. The presence of zirconium and "reactive silica" in the content of the researched dust confirms its mainly man-made genesis. After all, "reactive silica" (≡Si-) can only be formed as a result of high-temperature processing of quartz particles. Quartz aerosol particles formed during combustion of coal, actively interact with gases, acids, heavy metals with the formation of "quartz microcontainers", carrying toxic substances. Getting into the human body, particles of quartz bring on its surface compounds that are strong toxins, carcinogens and mutagens. Acute fragments of quartz crystals cause mechanical damage to the tissues of the body. The dust fly ash from Trypillya TPP represents a significant environmental hazard for the population and vegetation of the 10-km zone. Inhalation of the dust by a person causes the development of respiratory diseases, namely: fibrosis, granulomas, silicosis. Deposition of the ash dust on the surface of the leaves leads to the drying of the plant because the biologically active silicon in the dust leads to the formation of calcium silicate microstalagmites in the tissues of leaves that overlap the stomata.*

**Keywords:** air pollution, dust, fly ash, Trypilska TPP, silicates, zirconium oxides, «reactive silica».