

УДК: 540.4; 550.84

ВИКОРИСТАННЯ ХЕЛАТНИХ СОРБЕНТІВ ПІД ЧАС ПРОВЕДЕННЯ ГЕОХІМІЧНОГО МОНІТОРИНГУ ДОВКІЛЛЯ

А.І. Самчук, Т.В. Огар, Е.С. Попенко, Т.І. Макаренко
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03680, просп. Палладіна, 34, Київ-142, Україна
E-mail: popenko-ed@i.ua

Розроблено методику екогеохімічного моніторингу сезонного накопичення важких металів у ґрунтах зони аерації Київського мегаполісу з використанням хелатних сорбентів як геохімічних бар'єрів. Застосування сорбентів під час проведення моніторингу довкілля показало, що найбільша концентрація важких металів та Se приурочена до джерел забруднення (заводів, автомагістралей, ТЕЦ).

Вступ. Ландшафтно-геохімічні методи пошуків руд і геохімічний моніторинг ґрунтуються на випробуванні ґрунтів, рослин, вод, гірських порід до яких геохімічні елементи надходять внаслідок міграції під час вивітрювання рудовмісних об'єктів або з техногенних джерел. Найінтенсивніше такі елементи накопичують глини, гумус, оксиди заліза та марганцю, що складають гірські породи та ґрунти. Сніг, мул, рослини також є чутливими індикаторами забруднення навколишнього середовища. Однак майже всі природні сорбенти мають, як об'єкти спостереження, низку недоліків: низьку сорбційну ємність, недостатню стійкість і неоднорідність хімічного складу, що ускладнює їх використання під час еколого-геохімічних досліджень.

Задля запобігання поширенню забруднення часто використовують штучні геохімічні бар'єри. З метою ефективності сорбційних бар'єрів в природних умовах ми використали поліакрилонітрильні та вугільні сорбенти, модифіковані ароматичними гідроксамовими кислотами. Встановлено, що вміст елементів у штучних геохімічних бар'єрах поблизу джерел забруднення в природних умовах значно вищий, ніж фоновий вміст у ґрунтах. Отже, створення штучних геохімічних бар'єрів може спростити виявлення техногенного забруднення довкілля.

Мета роботи – дослідження накопичення важких металів на геохімічних бар'єрах, збагачених поліакрилонітрильними та вугільними сорбентами під час проведення моніторингу довкілля.

Об'єкти і методи досліджень. Дослідження ефективності застосування сорбентів для проведення моніторингових досліджень здійснено у районах м. Київ. Суть методу застосування сор-

бентів з метою контролю забруднення полягає у створенні штучного геохімічного сорбційного бар'єра, накопичення елемента на якому пропорційне його концентрації в досліджуваному середовищі, в даному випадку у ґрунті. На бар'єрі відбувається фіксація рухомих форм хімічних елементів сорбційним матеріалом внаслідок іонного обміну та комплексоутворення.

Вперше застосування такого методу, в тому числі для контролю міграції поллютантів та для охорони навколишнього природного середовища, запропонував К.І. Лукашов [1, 2]. В Україні штучні сорбенти використовувались під час проведення пошуків берилію [3].

Для проведення моніторингу еколого-геохімічного стану довкілля [3, 5] найбільш придатними є фосфат-поліакрилонітрильний та фосфат-целюлозний сорбенти завдяки властивій їм високій обмінній ємності та підвищеній вибіркової до іонів металів (цинку, міді, свинцю, селену).

Такий штучний сорбент нами виготовлено відповідно до опублікованих методик [6]. Основні стадії виготовлення: обробка вихідного целюлозного та поліакрилонітрильного матеріалу (марля, тканини, волокна, гранули) у водному розчині фосфорної кислоти та мочевины, відтискання матеріалу від надлишку розчину, висушування матеріалу до постійної маси за температури 80–90 °С, термообробка матеріалу за 140–150 °С протягом 60 хв., промивання дистильованою водою, висушування. Фосфат целюлози та фосфат-поліакрилонітрильний сорбенти, синтезовані за наведеною технологічною схемою, є поліфункціональним іонітом, що містить сильно- та слабокислі групи. Сорбція полівалентних іонів металів відбувається за механізмом катіонного обміну та комплексоутворення, причому комплексоутворення може бути активнішим за обмін [5].

© А.І. Самчук, Т.В. Огар, Е.С. Попенко,
Т.І. Макаренко, 2011

Таблиця 1. Вміст (мін-макс) важких металів у типових ґрунтах м. Києва, мг/кг

Тип	Кількість проб	Cu	Pb	Zn	Ni	Cr
Алювіальні						
Валовий вміст	37	2-150	1-30	20-400	2-20	3-20
Рухома форма	25	1-8	0,2-3,1	5-28	0,1-1,0	0,1-1,2
Моренно-зандрові						
Валовий вміст	17	2-50	3-30	20-60	1-10	1-20
Рухома форма	9	1,5-5,3	0,3-2,1	5-18	0,3-0,8	0,4-1,4
Лесові						
Валовий вміст	20	6-50	6-60	30-500	3-40	5-50
Рухома форма	17	1-8,1	0,3-3,2	4-20	0,1-0,6	0,1-2,7

Сорбенти вносили до ґрунту в районі виявлення техногенного забруднення. Після насичення сорбенту рухомими металами його аналізували. У техногенно забруднених ґрунтах сорбенти виявляють властивості природного бар'єру, на якому відбувається поглинання металів пропорційно до їх концентрації в досліджуваному об'єкті (ґрунті). Аномальний вміст певних металів у сорбенті дозволяє ідентифікувати джерела техногенного забруднення.

Нами проведена апробація методики екогеохімічного моніторингу ґрунтів. Штучний сорбент у капроновому мішечку вагою 5 г закладали у верхній (5-10 см від денної поверхні) гумусовий горизонт ґрунту і залишали на 30 днів. Попередньо визначено валовий вміст цих же елементів у ґрунтах у точках закладання сорбенту. Дослідження проводили ранньою та пізньою весною, влітку та восени.

За допомогою методу *ISP-MS* (аналізатор *Element-2*, Німеччина) було проаналізовано валовий вміст важких металів у вилучених зразках і у "чистому" сорбенті.

Результати та обговорення. Дослідження розподілу важких металів на різних техногенно забруднених ділянках на території Київського мегаполісу. Визначено середній вміст важких металів у типових ґрунтах різних ландшафтних зон на території м. Києва та вміст рухомих форм важких металів (табл. 1).

Проведені екогеохімічні дослідження показали, що найбільша концентрація важких металів приурочена до джерел техногенного забруднення (заводів, автомагістралей, ТЕЦ). Вміст елементів у сорбентах, розміщених у ґрунтах поблизу промислових підприємств, представлений на рис. 1.

Особливо помітні аномалії забруднення спостерігаються поблизу промислових об'єктів: заводу "Радикал", сміттєспалювального заводу "Енергія", заводу "Квазар", станції Zenit. Проведено дослідження ґрунтів ближньої зони Трипільської ТЕЦ. Оскільки забруднення екосистем мегаполісів має комплексний характер, було обраховано сумарний показник забруднення Z_c . Одержані

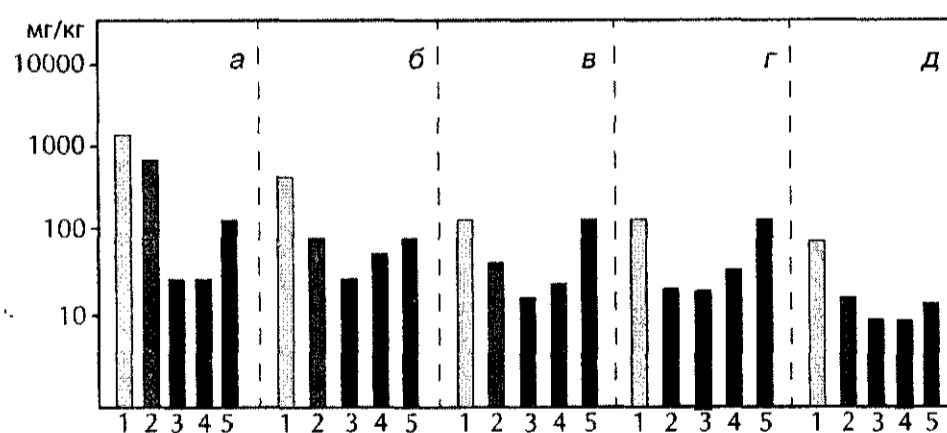


Рис. 1. Діаграма накопичення елементів у штучних сорбентах, розміщених у ґрунтах з різним техногенним навантаженням: а – залізничні станції (ст. Zenit); б – теплові електростанції; в – промзони; г – автомагістралі; д – еталонна ділянка (Пуца Водиця). Елементи: 1 – Zn; 2 – Cu; 3 – Se; 4 – Cr; 5 – Pb

Використання хелатних сорбентів під час проведення геохімічного моніторингу довкілля

значення Z_c (табл. 2) характеризують інтенсивність техногенного потоку забруднення ґрунтів у ближній зоні впливу ТЕЦ.

Розрахунок коефіцієнта концентрації (K_c) для даної вибірки дає змогу кількісно та якісно оцінити геохімічну асоціацію за шкалою рівнів забруднення [4]. Розрахунок кількісної величини сумарного показника забруднення розраховано за формулою (1):

$$Z_c = \sum_1^n K_c - (n-1)$$

де K_c – коефіцієнт концентрації; n – кількість хімічних елементів досліджуваної асоціації.

За результатами проведених розрахунків, ділянку досліджень можна віднести до високо небезпечних ($Z_c = 32-128$), вміст важких металів у її межах зростає в північно-східному напрямку.

Таблиця 2. Коефіцієнти концентрації (K_c) та сумарний показник забруднення (Z_c) важких металів у ґрунтах ближньої зони Трипільської ТЕЦ

Елемент	Ni	Cd	V	Cr	Hg	Cu	Pb	Zn	Z_c
K_c	6,6	30,0	7,0	7,7	3,7	6,6	2,9	4,3	95,8

Таким чином, теплові станції забруднюючі важкими металами довкілля (відвали шламосховищ та викиди з труб) створюють зони екологічного ризику. Якщо враховувати, що період напіввиведення важких металів з ґрунту становить 1000–5900 років, то теплові електростанції екологічно небезпечніші за атомні.

Нами визначено також вміст і розподіл селену у дерново-підзолистих, чорноземних та техногенних ґрунтах. У дерново-підзолистих піщаних ґрунтах, поширених на півночі дослідженої території Українського щита, вміст селену складає 50–

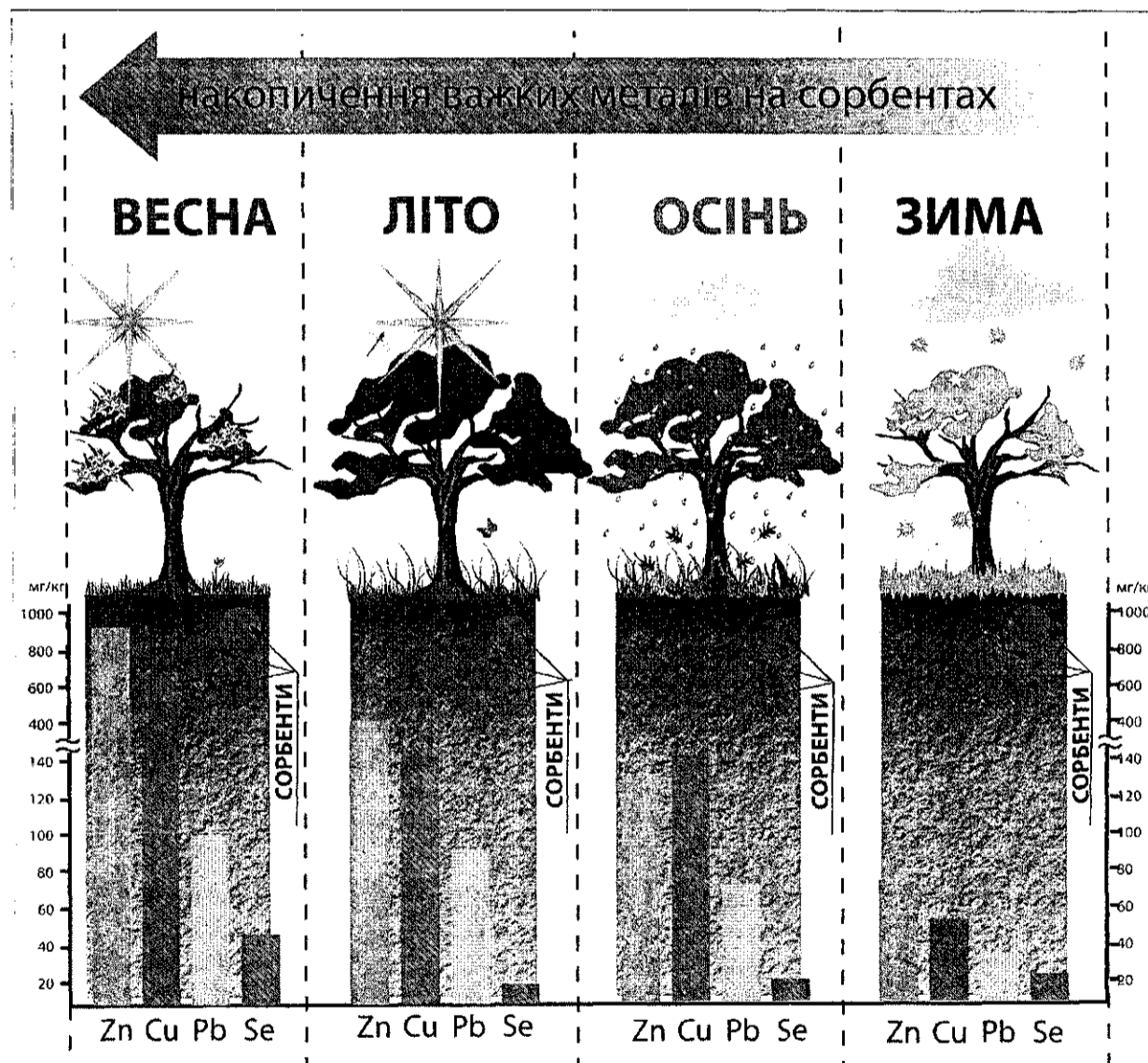


Рис. 2. Моніторинг сезонного накопичення елементів у сорбентах, розміщених у ґрунтах поблизу промислових підприємств Київського мегаполісу

із-
но-
го
га-
на-
их

га-
тів
ня
зу
ни-

ня
ів:
ду
е-
ль-
га-
за-
зні

им
за-

мія

120 мкг/кг, чорноземах лісостепової та степової частини – 120–200 мкг/кг, техногенні ґрунти, поширені у зоні впливу Трипільської ТЕЦ, вміст селену – від 200 до 5000 мкг/кг. Дослідження форм знаходження селену у ґрунтах показало, з наявних обмінної, карбонатної, органічної, Fe, Mn(OH)₂ та фіксованої форм у дерново-підзолистих та чорноземних ґрунтах домінує органічна (34 та 54 % відповідно), у техногенних – гідрооксидна залізо-марганцева (28 %) та органічна (24 %) форми.

Проведено моніторинг сезонних змін накопичення рухомих форм важких металів з використанням сорбентів. Встановлено, що штучний фосфат-целюлозний сорбент здатний фіксувати елементи, зокрема, V, Cr, Zn, Y, Pb, Se які містяться у ґрунті в різні пори року.

Із трьох фіксованих періодів, протягом яких проведено дослідження, найсприятливішим для фіксації є ранньовесняний за умов латеральної міграції (площадного змиву) хімічних елементів.

Влітку та восени, відбувається менш активне накопичення елементів на сорбенті (рис. 2), ніж

навесні. Як відомо, елементи здатні до швидкої мобілізації у кислих дерново-підзолистих ґрунтах, особливо мідь та цинк (як найактивніші з важких металів), до того ж вони утворюють органічні та неорганічні форми, здатні утримуватися в обмінних позиціях та легко вимиватися із них.

Висновки. Наведено результати вивчення можливості застосування штучних сорбентів для дослідження особливостей міграції важких металів за різних станів ландшафтів протягом року. Найінтенсивніше накопичення важких металів та Se спостерігається у ранньовесняний період у сорбентах поблизу промислових підприємств, ТЕЦ та автомагістралей.

Дослідження показало, що застосування поліакрилонітових і вугільних сорбентів, модифікованих фосфорною та ароматичними гідроксамовими кислотами, є перспективним для підвищення ефективності екогеохімічного моніторингу.

Надійшла 26.10.2011.

1. Лукашев В.К. Искусственные сорбенты в прикладной и экспериментальной геохимии. – Минск : Наука і техника, 1992. – 312 с.
2. Лукашев В.К., Лукашев К.И. Использование ионообменных смол при геохимических поисках // Докл. АН БССР. – 1978. – 22, № 6. – С. 544–546.
3. Мицкевич Б.Ф., Суцук Ю.Я., Самчук А.И. Физико-химические условия формирования экзогенных ореолов и потоков рассеивания бериллия. – К. : Наук. думка, 1984. – 176с.
4. Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др. Геохимия окружающей среды. – М. : Недра, 1990. – 335 с.
5. Самчук А.І., Кураєва І.В., Єгоров О.С. та ін. Важкі метали у ґрунтах Українського Полісся та Київського мегаполісу / Препр. Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення НАН України. – К., 2006. 108 с.
6. Скорынина И.С., Гусев С.С., Воробьева Н.К. Фосфорирование целлюлозы полифосфорными кислотами // Высокомолекулярные соединения. – Том (А) XII. – 1970. – С. 2452–2456.

Самчук А.І., Огар Т.В., Попенко Е.С., Макаренко Т.І. Использование хелатных сорбентов при геохимическом мониторинге окружающей среды. Разработана методика екогеохімічного моніторингу сезонного накоплення тяжєлых металлов в почвах зони аэрації Київського мегаполісу с использованием сорбентов в качестве геохимических барьеров. Применение сорбентов для проведения мониторинга окружающей среды показало, что наибольшая концентрация тяжєлых металлов и Se приурочена к источникам техногенного загрязнения (заводов, автомагістралей, ТЭЦ).

Samchuk A.I., Ogar T.V., Popenko E.S., Makarenko T.I. Use helantos of sorbents at geochemical monitoring the environment. Methodology of the eкогеохімічного моніторингу сезонного накоплення тяжєлых металлов в почвах зони аэрації Київського мегаполісу с использованием сорбентов в качестве геохимических барьеров. Применение сорбентов для проведения мониторинга окружающей среды показало, что наибольшая концентрация тяжєлых металлов и Se is timed to the sources of technogenic contamination (plants, motorways, thermoelectric power station).