

# Просторовий розподіл та морфометрично-мінералогічні особливості пилового забруднення атмосфери в зоні впливу Трипільської ТЕС

В. В. Долін<sup>1</sup>, О. В. Щербак<sup>1</sup>, А. І. Самчук<sup>2</sup>, Г. Г. Пампуха<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України» (Київ, Україна)

<sup>2</sup> Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України (Київ, Україна)

<sup>3</sup> Європейська арбітражна палата (Брюссель, Бельгія)

**Spatial distribution and morphometric and mineralogical features of air dust pollution in the impact zone of Trypilska Thermal Power Station.** — V. Dolin, O. Shcherbak, A. Samchuk, G. Pampukha. — Spatial distribution of atmospheric dust pollution, dispersion, chemical composition and morphometric and mineralogical features of dust from fly ash of Trypilska Thermal Power Station (TPS) were investigated. Analytical data are analysed on the content of suspended particles from the air within the influence zone of TPS (10 km). As research material, dust was collected from the air and leaves of *Amaranthus*. Distribution maps of air dust pollution were constructed by Inverse Distance Weighted method of interpolation in ArcGIS 9.2, depending on the disperse composition of the particles. According to the index of the atmosphere pollution (the value of the MPC — in accordance to State Sanitary Regulations-201-97, RD 52.04.186-89 and the norms recommended by the WHO), the research area corresponds to an unacceptable level of pollution and a highly dangerous degree of contamination by the content of suspended particles with undifferentiated composition (dust). The most dust-polluted air is in the area of Trypillia, Obukhiv and Ukrainka. From the spatial structure of the dust pollution field of the atmosphere, it can be assumed that air dust pollution is mostly (80–90 %) caused by the emissions of Trypilska TPS. 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), sulphur crystals (sulphides, sulphates), zirconium oxides with copper, sodium, potassium, calcium, magnesium, sulphur, chlorine, single phosphorus inclusions and fluoride. The shape of dust particles is predominantly conglomerate-like with the adherence of fine particles of different shapes from perfectly spherical to fragile with sharp edges. The content of silicon dioxide in the chemical composition of dust reaches 70–20 %. The presence of zirconium and “reactive silica” in the content of studied dust confirms its mainly artificial genesis. Inhalation of dust fly ash from Trypilska TPS represents a significant environmental threat for the population of the 10 km zone in terms of development of respiratory diseases such as fibrosis, granuloma, and silicosis.

**Key words:** air pollution, dust, fly ash, Trypilska TPS, silicates, zirconium oxides, “reactive silica”.

## 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). Про це наголошують науковці в тезах різноманітних локальних конференцій<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Наприклад, М. Ліщенко у «Матеріалах 40 регіональної науково-технічної конференції професорсько-викладацького складу, співробітників та студентів ВНТУ з участю працівників науково-дослідних організацій та інженерно-технічних працівників підприємств м. Вінниці та області» (м. Вінниця, 2011 р.).

*Correspondens to:* O. Shcherbak; Institute of Environmental Geochemistry, NAS of Ukraine; Prospect Palladina 34A, Kyiv, 03680 Ukraine; e-mail: [scherbak\\_olesia@ukr.net](mailto:scherbak_olesia@ukr.net); orcid: 0000-0003-4707-4018

Дослідженнями ризиків впливу господарської діяльності ТЕС на здоров'я населення, встановлено що серед всіх речовин у складі техногенних 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 (Bell, 2012; Peters, 2012; Sorensen, 2003; Zeger, 2008). Інгаляція пилу вугільної золи з концентрацією в атмосферному повітрі 0,10–0,15 мг/м<sup>3</sup> може справляти негативний вплив на здоров'я людини (Жданов, 2009; Air..., 2000).

Характер біологічного впливу техногенного пилу, що надходить в атмосферу від ТЕС, зокрема фіброгенний, алергенний, подразнюючий та токсичний, визначається його фізико-хімічними характеристиками (Петров, 2013). У роботах (Sorensen, 2003; Діденко, 2007; Zeger, 2008; Жданов, 2009; Петров et al., 2009; Bell, 2012; Peters, 2012; Петров, 2013) 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 (Жданов, 2009; Куляс et al., 2009).

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 (Лисичкин et al., 2003). Активація поверхні часточок SiO<sub>2</sub> з утворенням «реактивного кремнезему» веде до активної взаємодії з нею токсичних газів, парів, кислот, важких металів з утворенням «кварцових мікроконтейнерів», що переносять токсичні речовини (Муратов, Тихонов, 2004; Діденко, 2007).

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 (Комов et al., 2005; Діденко, 2008). 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 у 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 в легенях викликає послідовні клітинні і біохімічні зміни. Навіть невеликі його кількості можуть викликати 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 % (Петров, 2013). Кількість пилу, що викидається, залежить від складу палива, типу і терміну експлуатації спалювальних та золоуловлювальних установок. Наявність високодисперсних часток у продуктах згоряння палива — основна перепона 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 % (Рухлов, 2007)). 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 (Жданов, 2009), що приблизно у 5–30 разів перевищує стандарти ЄС<sup>2</sup>, а теплові електростанції лишаються 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 атмогеохімічні дослідження пилової фракції здебільшого є визначальними для гігієнічних оцінок впливу викидів ТЕС на здоров'я населення.

Дане дослідження спрямовано на вивчення морфометрично-мінералогічних особливостей пилу багатокомпонентного складу, що надходить у повітряний басейн від Трипільської ТЕС.

## Опис об'єктів і методів досліджень

*Склад палива Трипільської ТЕС та структура викидів.* Трипільська ТЕС (м. Українка, Обухівський район) зі 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<sup>3</sup>.

Масовий вміст золи ( $A^d$ ) у вугіллі може сягати 30 %, загальний вміст сірчистих сполук ( $S_t^d$ ) — 1,5 % (Кизильштейн, 1995). За таких енергетичних характеристик викопного 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, за даними офіційних видань<sup>4</sup>, переважають оксиди сірки (52,2 %), речовини у вигляді суспендованих твердих часточок (37,2 %) та оксиди азоту (10,1 %).

<sup>2</sup> 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» за 2011 р.

<sup>3</sup> Енергетика: история, настоящее и будущее. Развитие теплоэнергетики и гидроэнергетики, 2012–2013 рр.

<sup>4</sup> Екологічний паспорт Київської області за 2016 р.

У складі пилу, що викидається в атмосферу, переважають часточки розміром менше 10 мкм, вміст яких в атмосферному повітрі зони впливу теплових електростанцій становить 85–95 % (Петров et al., 2009; Куляс et al., 2009). Серед них тонкодисперсний пил (<PM<sub>2,5</sub>), у викидах Трипільської ТЕС, складає 36 % (майже 27,6 тис. т/рік). У багаторічному розрізі (2001–2014 рр.) обсяги викидів дрібнодисперсних пилових часточок істотно не змінюються і в середньому становлять 19,64 ± 22 % тис. т на рік. Таким чином пилове навантаження від роботи електростанції може бути оцінено у 20–25 т/рік на 1 км<sup>2</sup> 10-км зони впливу Трипільської ТЕС (розмір зони впливу обґрунтовано в роботі з еколого-експертної оцінки<sup>5</sup>).

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

*Таблиця 1. Речовинний склад золи винесення Трипільської ТЕС (Кизильштейн et al., 1995), %*

*Table 1. Material composition of fly ash from Trypilska TPS (Kizilshteyn et al., 1995), %*

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 прокалюванні	27,73

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 пропорційний розміру мікросфер. Часточки золи винесення розміром менше 5 мкм являють собою уламки алюмосилікатних мікросфер та глинистих мінералів (Кизильштейн et al., 1995).

*Методи досліджень.* Для просторової інтерпретації пилового забруднення атмосфери в зоні впливу Трипільської ТЕС використовували метод геоінформаційного аналізу (ГІС). Досліджували просторовий розподіл вмісту суспендованих часточок, недиференційованих за складом (TSP), твердих часточок розмі-

ром менше 10 мкм (PM<sub>10</sub>) та 2,5 мкм (PM<sub>2,5</sub>). Пробовідбирання та аналітичні дослідження атмосферного повітря здійснювали в лабораторії якості повітря відділу гігієни довкілля ДУ «Інститут громадського здоров'я ім. О. М. Марзеєва НАМН України».

Пробовідбирання атмосферного повітря здійснено за нерегулярною мережею згідно нормативних вимог<sup>6</sup>, розробленою таким чином, щоб максимально охопити житлову зону в межах 10 км від промислового майданчика ТЕС зі згущенням біля джерела викидів. Всього було відібрано проби у 23 точках (9 — у м. Українка, 3 — в м. Обухів, 4 — в с. Трипілья, по одній — в с. Дерев'яна, с. Красне Перше, с. Щербанівка, с. Халеп'я, с. Жуківці, с. Таценки, с. Плюти) (див. рис. 1).

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.

<sup>5</sup> Наукова еколого-експертна оцінка ТЕО «Трипільська ТЕС, енергоблок № 2. Реконструкція», ТОВ Геотехнології, 2006 р.

<sup>6</sup> Зокрема, згідно до Державних санітарних правил охорони атмосферного повітря населених місць (від забруднення хімічними та біологічними речовинами). ДСП-201-97 та Руководства по контролю загрязнения атмосферы: РД 52.04.186-89.

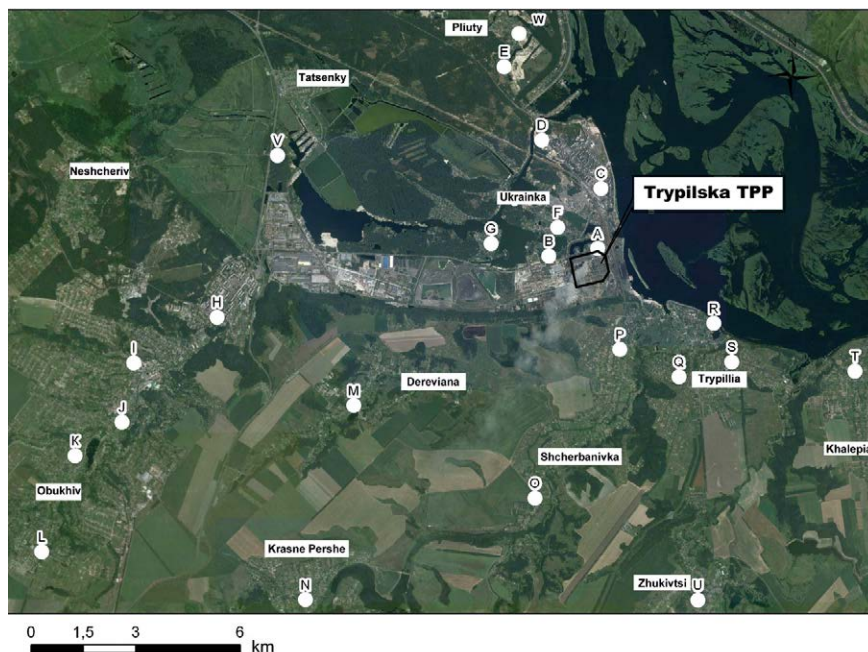
**Таблиця 2. Вміст мікроелементів у мінеральній частині пилу, змитого з листя щириці (за даними дослідження на лазерному мас-спектрометрі з індуктивно зв'язаною плазмою)**

**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 $T_{1/2} = 1,405(6) \times 10^{10}$ років
<sup>238</sup> U	1,13	Радіоактивний $T_{1/2} = 4,468(3) \times 10^9$ років

рію, урану) методами хімічного аналізу, мас-спектрометрії з індукційно зв'язаною плазмою. Зразки пилу, а також листя всохлих рослин, вивчали на сканувальному електронному мікроскопі.

Матеріалом для дослідження був пил відібраний безпосередньо з атмосферного повітря на відстані 3,1 км від джерела викиду; пил, змитий з поверхні зеленого листя щириці (*Amaranthus*) та зразки листя зі всохлих рослин (рис. 2). Пил з поверхні зеленого листя щириці змивали дистильованою водою, центрифугували, висушували в ексікаторі над безводним хлоридом кальцію, промивали етиловим спиртом, висушували та озолювали при температурі  $350 \pm 50^\circ\text{C}$ . Сухе листя озолювали при температурі  $350 \pm 50^\circ\text{C}$ . 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, то-



**Рис. 1. Карта-схема розташування точок пробовідбирання.**  
**Fig. 1. Map of the location of sampling points.**

Пробовідбирання пилу на електронно-мікроскопічні дослідження проводилось 4.08.2016 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. 3) ідентифікується шлейф білого диму від Трипільської

ТЕС. Напрямок вітру протягом пробовідбирання північний, північно-західний, швидкість вітру 1–3 м/с, температура повітря 24–28°C, 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.

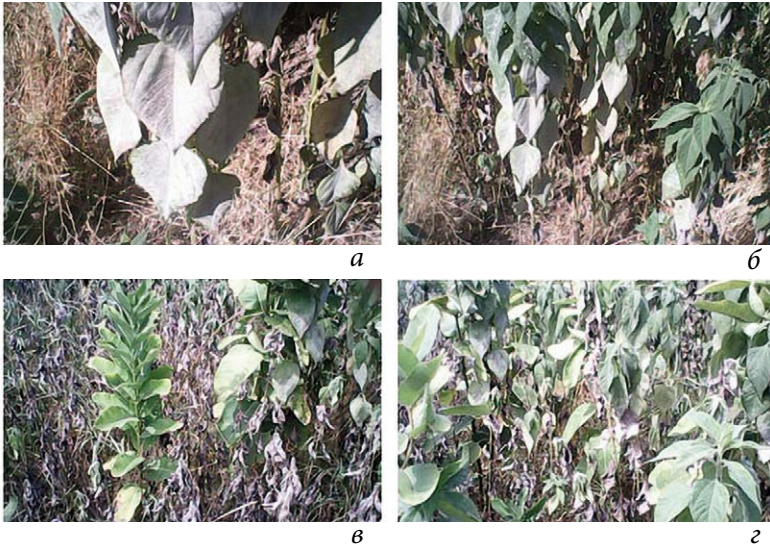


Рис. 2. Листя щириці, вкрите дрібнодисперсним пилом (а, б), масове всихання рослин щириці (в, г).  
 Fig. 2. Amaranth leaves covered with fine dust (а, б), mass drying of amaranth plants (в, г).

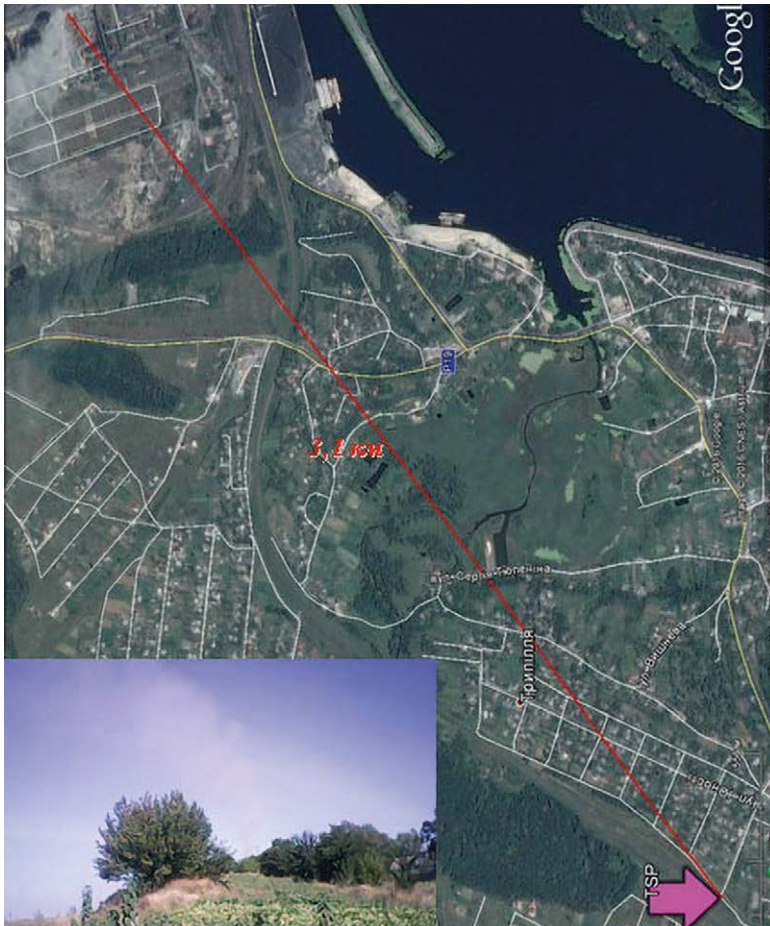


Рис. 3. Місце пробовідбирання пилу (точка TSP, показано стрілкою). У центрі фотографії — білий шлейф диму від Трипільської ТЕС.  
 Fig. 3. Dust sampling point (TSP point, indicated by an arrow). In the centre of the photo, there is a white plume of smoke from Tripiłska TPP.

## Результати та їх обговорення

*Просторове поширення пилового забруднення.* За даними опробування у середовищі ArcGIS (ArcMap 9.2) з використанням аналітичного модуля просторового аналізу (Spatial Analyst) методом зворотно виважених відстаней (IDW) побудовано серію карт просторового розподілу пилового забруднення атмосфери. Для вивчення просторової структури забруднення атмосфери растрові поверхні було перекласифіковано від абсолютних вмістів до відносних (рис. 4–6). Для цього використано показник забруднення атмосфери (ПЗА), який визначається як відношення питомої концентрації індивідуального забруднювача ( $C_i$ ) до ГДК<sub>м.р.</sub>. Величина ГДК — відповідно до ДСП-201-97, РД 52.04.186-89 та нормативів, рекомендованих ВООЗ<sup>7</sup>.

Вміст суспендованих часточок недиференційованих за складом (пилу) в межах обстеженої території перевищує ГДК<sub>м.р.</sub> у 4–20 разів (відповідно до ДСП-201-97, РД 52.04.186-89), що відповідає недопустимому рівню забруднення та дуже небезпечному ступеню забруднення. Найбільш забрудненим пилом є атмосферне повітря в с. Трипілля, м. Обухів (понад 19 ГДК<sub>м.р.</sub>) та м. Українка (понад 18 ГДК<sub>м.р.</sub>). Аналізуючи отриману структуру поля пилового забруднення атмосфери (рис. 4–6), можна припустити, що надзвичайне пилове забруднення атмосферного повітря головним чином (на 80–90 %) спричинено викидами Трипільської ТЕС.

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

Аналізуючи електронномікроскопічні знімки відібраних проб пилу при збільшенні 55 разів (рис. 7 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. 7 б), уламкової з гострими краями (рис. 7 в), аморфної сплутано-нитчастої (рис. 7 г), голкоподібної (рис. 7 д) — до конгломератів дрібних часточок розміром менше 1 мкм (рис. 7 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 злипанню часточок у дистильовану воду, через яку прокачувалося повітря, додавали близько 30 % етилового спирту).

*Хімічний та мінералогічний склад пилу.* Дослідження елементного складу часточок пилу свідчить про їх неоднорідний склад. Більшість часточок являє собою фрагменти силікатів з включеннями переважно оксидних сполук цирконію, міді, натрію, калію, магнію, кальцію, алюмінію, та сірки (рис. 8–11).

Практично всі силікатні часточки мають конгломеративну будову. На поверхні крупних уламків силікатів розміром 100–300 мкм налипають кристали сульфідів натрію, що утворюється при згоранні кам'яного вугілля при температурі 900 °С (рис. 8), дрібні силікатні (алюмосилікатні) часточки неправильної зіркоподібної форми з гострими кінцями (розмірами від десятих часток до десятків мікронів) (рис. 9), фосфату кальцію (рис. 10). Дрібні часточки (менше 10 мкм) силікатної (алюмосилікатної) природи мають неправильну форму з голкоподібними гострими краями (рис. 9). Також на знімках ідентифікуються спечені дрібнодисперсні конгломерати на основі хлоридів, сульфідів, оксидів міді, цирконію, магнію та силіцію.

Сферичні часточки правильної форми (рис. 7 в) розмірами від 0,5 до 30 мкм мають істотно алюмосилікатну структуру з ваговим вмістом  $\text{SiO}_2$  — 53,93 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 23,41 %.

<sup>7</sup> Рекомендации ВООЗ по качеству воздуха, касающиеся твердых частиц, озона, двуокиси азота и двуокиси серы: Глобальные обновленные данные 2005 год. Краткое изложение оценки риска.

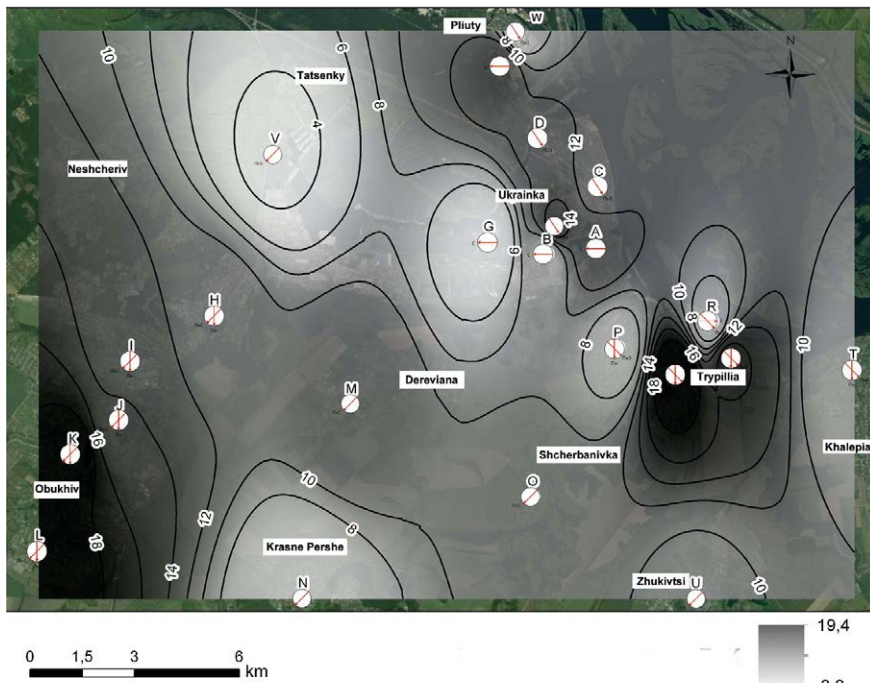


Рис. 4. Просторова інтерполяція ПЗА суспендованими часточками, недиференційованими за складом, у частках ГДК, зони впливу Трипільської ТЕС. На рис. 4–6 кружечками позначено точки відбору проб, всередині кружечків стрілочкою позначено напрямок вітру в день опробування, літери над кружечками — шифри точок. Ізолініями на рис. 4 показано кратність перевищення ГДК (згідно ДСП-201-97), на рис. 5, 6 — нормативу, рекомендованого ВООЗ.

Fig. 4. Spatial interpolation of API by suspended particles, undifferentiated by the composition, in the parts of the MPC, in the impact zone of Trypil'ska TPS. Circles in Fig. 4-6 indicate the sampling points, the arrows in the circles indicate the wind direction on the day of the test, letters over the circles — points cipher. Isolines in Fig. 4 show the multiplicity of the excess of the MPC (according to State sanitary regulations-201-97), in Fig. 5, 6 — the standard recommended by the WHO.

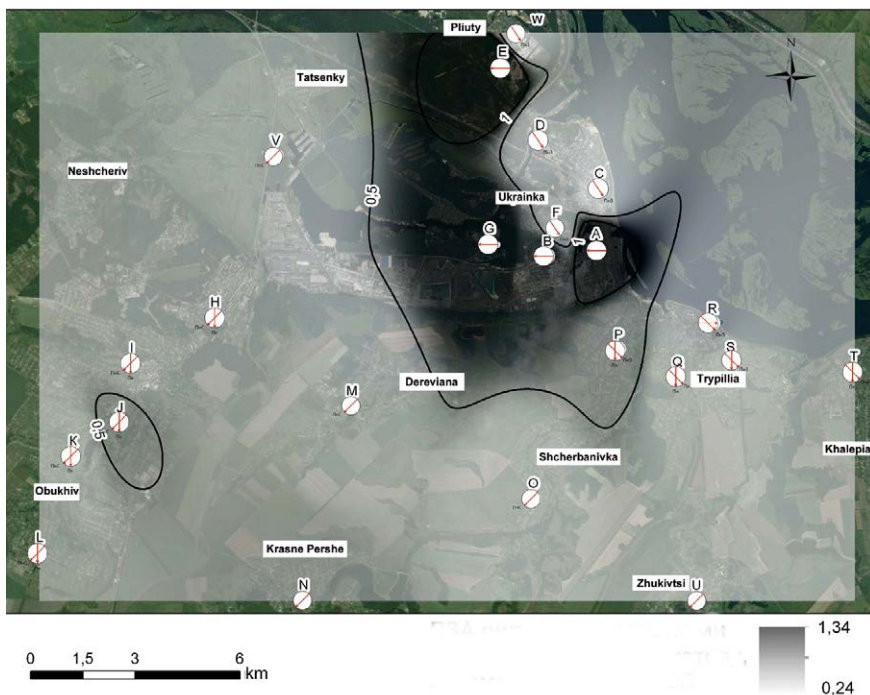


Рис. 5. Просторова інтерполяція ПЗА пиловими часточками менше 10 мкм, у частках нормативу рекомендованого ВООЗ, зони впливу Трипільської ТЕС.

Fig. 5. Spatial interpolation of API by dust particles less than 10  $\mu\text{m}$ , in parts of the norm recommended by the WHO, in the impact zone of Trypil'ska TPS.





Рис. 6. Просторова інтерполяція ПЗА пиловими часточками менше 2,5 мкм, у частках нормативу рекомендованого ВООЗ, зони впливу Трипільської ТЕС.  
 Fig. 6. Spatial interpolation of API by dust particles less than 2.5  $\mu\text{m}$ , in parts of the norm recommended by the WHO, in the impact zone of Trypilska TPS.

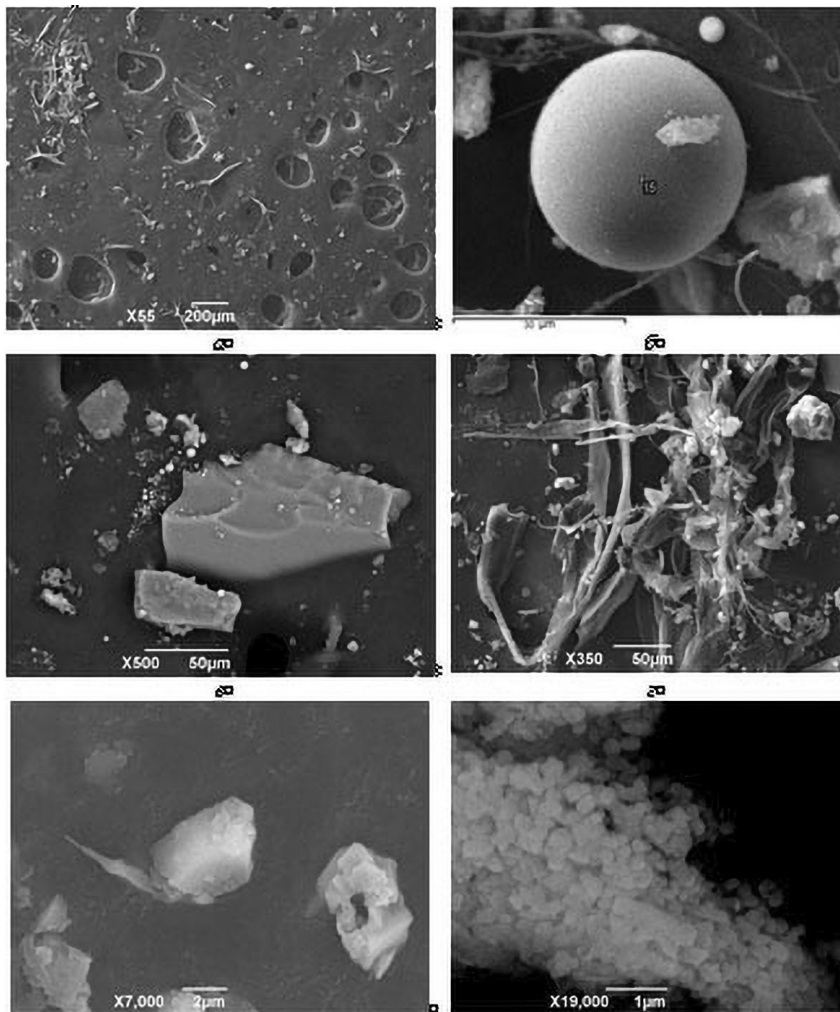
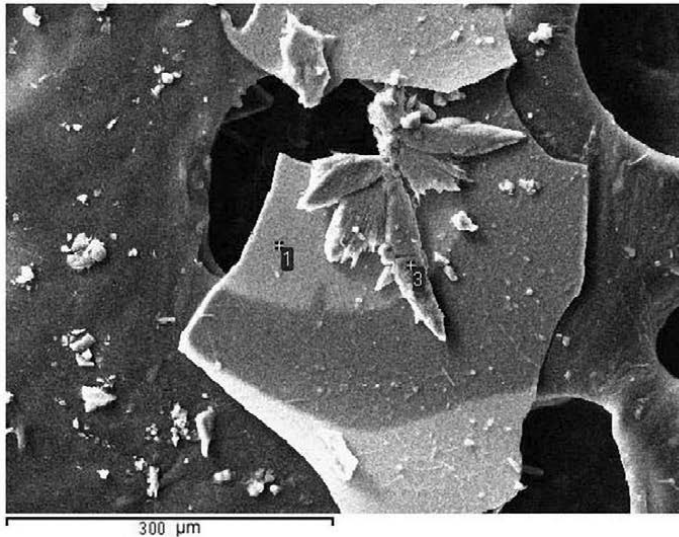


Рис. 7. Електронномікроскопічні знімки часточок: а) при збільшенні в 55 разів; б) ідеальної сферичної форми; в) крупноуламкових з гострими краями; г) аморфної сплутано-нитчастої форми; д) голкоподібної форми; е) конгломератоподібної будови дрібнодисперсних часточок розміром менше 1 мкм.

Fig. 7. Electron microscopic images of the particles: а) at 55x magnification; б) an ideal spherical shape; в) large-scale with sharp edges; г) amorphous confused-filamentous form; д) needle-shaped; е) conglomerate-like structure of finely divided particles of less than 1  $\mu\text{m}$ .

На електронномікроскопічних знімках ідентифікується значна кількість голкоподібних оплавлених часточок, які практично повністю складаються з оксидів цирконію (95–97 %) з невеликою домішкою оксиду міді (3–5 %) (рис. 11). Сплутано-нитковидні структури складаються з оксидів цирконію, алюмосилікатів та сірки. На них налипають дрібнодисперсні силікатні часточки, кристали фосфату кальцію, тощо (рис. 10). Фаза цирконію ідентифікується практично в усіх проаналізованих часточках (крупних, дрібних, з гострими краями, зірочко- та голкоподібних, сплутано-нитчастих тощо) з вмістом (у перерахунку на чистий метал) 5–71 %.



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. 8. 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. 8. 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 sulphide 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. 9. Електронномікроскопічні знімки часточок та результати дослідження елементного складу силікатного фрагмента, конгломерованого на поверхні крупноуламкової часточки, в точці 6.

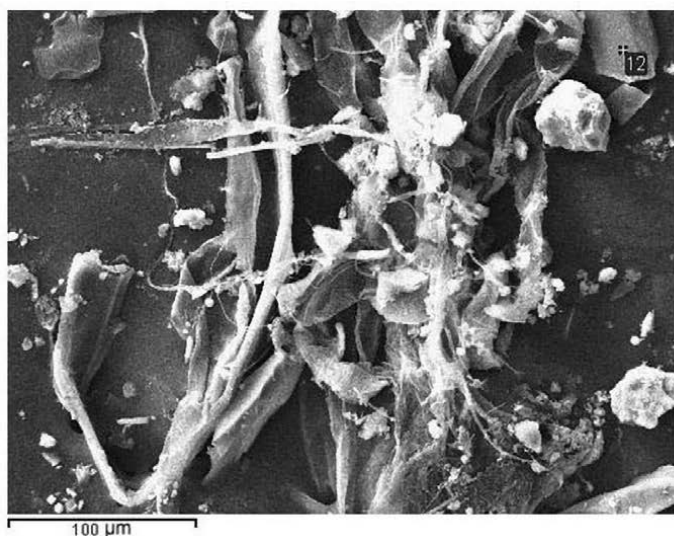
Fig. 9. Electron microscopic images of the particles and the research results of the elemental composition of silicate fragment conglomerated on the surface of coarse particle, at the point 6.

Саме цирконій є елементом-індикатором генетичного джерела утворення пилу на досліджуваній території. У золі вугілля Дніпровсько-Донецького басейну, що спалюється на ТЕС, ще в 60-ті роки минулого століття відзначали накопичення цирконію (Гинзбург, 1968). За сучасними дослідженнями у відходах вуглевидобутку шахти «Трудівська» (м. Донецьк) вміст цирконію вдвічі перевищує фонові показники (150–300 г/т) (Власов, 2007). Отримані дані дозволяють впевнено ідентифікувати визначальний (понад 90 %) вплив експлуатації Трипільської ТЕС на пилове забруднення атмосфери району.

*Хімічний склад* макрокомпонентів пилового забруднення визначався після спалювання всохлого листя щиріці 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 організмів.

У складі живих організмів силіцій відноситься до ультрамікроелементів зі вмістом менше 0,001 %, адже він практично не засвоюється. Його підвищений вміст у золі щиріці є наслідком пилового забруднення атмосфери двоокисом кремнію, що міститься у викидах Трипільської ТЕС.

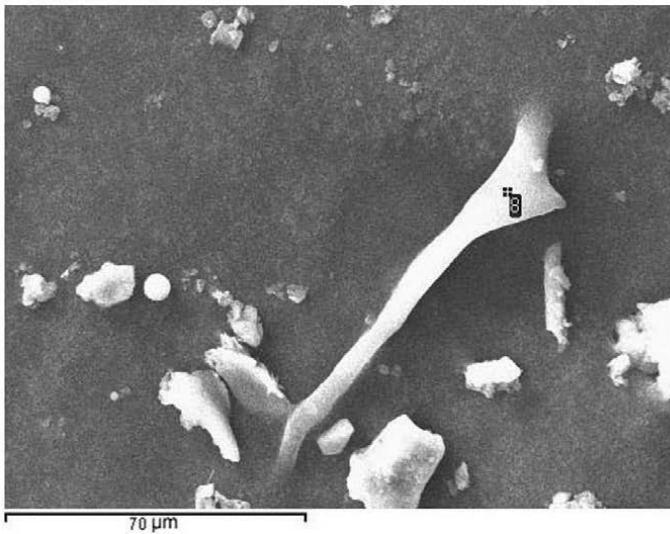
Мінеральні утворення ідентифіковані на поверхні сухого листя щиріці мають конусоподібну форму та складені переважно нерозчинним силікатом кальцію (рис. 12). Кальцій-силікатні мікросталагміти ймовірно формуються унаслідок надходження на поверхню листя біологічно активного силіцію, що утворюється при спалюванні вугілля — «реактивного кремнезему». Часточки пилу на основі «реактивного кремнезему» інкорпорується у судинно-волокнисту структуру листя, вступають у хімічну взаємодію з будівельним матеріалом волокон (кальцієм), унаслідок чого на поверхні волокон і судин утворюються нерозчинні силікати кальцію і магнію, які перекривають пори сплутано-волокнистої багатошарової структури листя, порушуючи його транспіраційні функції, що веде до всихання рослин (див. рис. 2 в, з). Вміст силіцію у волокнах листя може досягати 17 % (36 % у перерахунку на двоокис силіцію).



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. 10. Електронномікроскопічні знімки часточок та результати дослідження елементного складу фрагмента сплутано-шаруватого конгломерату на основі голкоподібних цирконієвих часточок в точці 12.  
Fig. 10. 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.

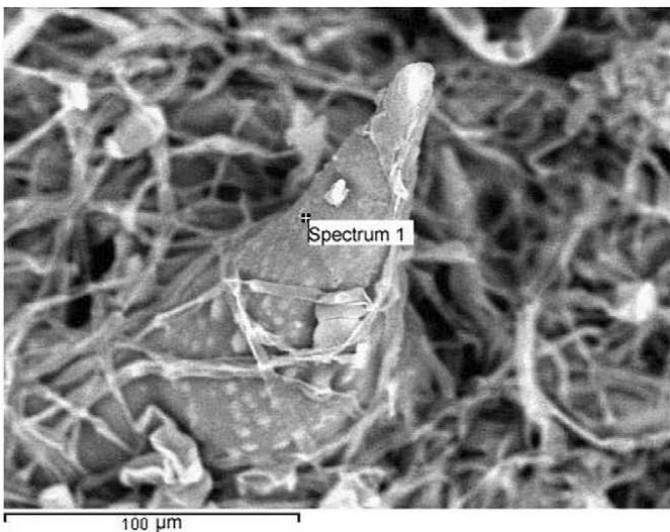


Елемент	Ваговий вміст, %	Атомний вміст, %
Cu	2,67	1,73
Zr	71,55	32,18
O	25,77	66,09

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

Рис. 11. Електронномікроскопічні знімки часточок та результати дослідження елементного складу фрагмента голкоподібної цирконієвої часточки в точці 8.

Fig. 11. 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. 12. Електронномікроскопічні знімки часточок та результати дослідження хімічного складу конусоподібного мінерального утворення всохлого листя щириці в точці 1.

Fig. 12. Electron microscopic images of the particles and the research results of chemical composition of conical mineral formation on amaranths' dried leaves at point 1.

Підсумовуючи вище сказане, можна констатувати, що підвищений вміст двоокису силіцію у золі щириці 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.

## 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 багатокомпонентного 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.

У просторовому відношенні пилове забруднення атмосфери в межах 10 км зони впливу Трипільської ТЕС відповідає недопустимому рівню та дуже небезпечному ступеню забруднення. 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 листя біологічно активного кремнію золи винесення у тканинах утворюються кальцій-силікатні мікросталагміти, які перебивають продири, що призводить до всихання рослин.

Основними геохімічними особливостями пилу золи винесення Трипільської ТЕС є:

- *форма*: конгломератоподібна з налипанням дрібних зірчко- та голкоподібних, сплутаності часточок цирконієвої та алюмосилікатної природи; правильна сферична алюмосилікатної структури;
- *розміри* часточок менше 10 мкм;
- *хімічний склад*: вміст  $\text{SiO}_2$  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

- Власов, П. А. 2007. Геохимические особенности распределения редких элементов в отходах углеобогащения ОФ «Трудовская». *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Гірнично-геологічна*, 6: 152–157. [Vlasov, P. A. 2007. Geochemical features of distribution of rare elements in the coal preparation waste of the Concentration plant “Trudovskaya”. *Scientific works of the Donetsk National Technical University. Series: Mining and geological*, 6: 152–157. (In Russian)]
- Гинзбург, А. И. 1968. Особенности петрографического состава палеогеновых бурых углей Европейской части СССР и распределение в них микроэлементов. *Материалы по геологии и петрографии углей СССР*. Тр. ВСЕГЕИ, Ленинград, 132: 264–279. [Ginzburg, A. I. 1968. Features of the petrographic composition of the Paleogene brown coal of the European part of the USSR and the trace elements distribution in them. *Materials on geology and petrography of coals of the USSR. Proceedings of VSEGEL, Leningrad*, 132: 264–279. (In Russian)]
- Діденко, П. И. 2008. Структурные особенности природного кварца по данным масс-спектрометрии вторичных ионов. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, № 7: 83–86. [Didenko, P. I. 2008. [Structural features of natural quartz according to mass spectrometry data of secondary ions. *Journal of Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, No. 7: 83–86. (In Russian)]
- Діденко, П. И. 2007. Забруднення повітря аерозолями і фізико-хімічний аспект їх патогенних властивостей. *Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища НАН та МНС України*, 15: 43–54.
- Didenko, P. I. 2007. Air pollution by aerosols and the physico-chemical aspect of their pathogenic properties. *Proceedings of the Institute of Environmental Geochemistry*, 15: 43–54. (In Ukrainian)]
- Жданов, В. В. 2009. Гігієнічна оцінка впливу шкідливих викидів теплоелектростанцій на здоров'я населення й обґрунтування профілактичних заходів. Автореф. дис. ... канд. мед. наук. Донецький нац. мед. унів., Донецьк, 1–20. [Zhdanov, V. V. 2009. *Hygienical estimation of the influence of the electric heating station harmful troop landing on the health of the population and ground of prophylactic measures*. Abstract of Dis. ... Cand. Med. Sci. Donetsk Nat. Med. Univ., 1–20. (In Ukrainian)]
- Петров, С. Б., Б. А. Петров, П. И. Цапок, Т. И. Шешунова. 2009. Исследование биологического действия летучей золы в составе пылегазовой смеси. *Экология человека*, № 12: 13–16. [Petrov, S. B., B. A. Petrov, P. I. Tsapok, T. I. Sheshunova. 2009. Investigation of the biological effects of fly ash in the dust and gas mixture. *Human Ecology*, No. 12: 13–16. (In Russian)]

- Комов, И. Л., О. С. Фролов, П. И. Диденко, и др. 2005. *Основные проблемы радоновой безопасности*. Логос, Киев, 1–352. [Kovov, I. L., O. S. Frolov, P. I. Didenko, et al. 2005. *The Main Problems of Radon Safety*. Logos, Kyiv, 1–352. (In Russian)]
- Кизильштейн, Л. Я., И. В. Дубов, А. Л. Шпицглюз, С. Г. Парада. 1995. *Компоненты зол и шлаков ТЭС. Энергоатомиздат, Москва, 1–176*. [Kizilshteyn, L. Ya., I. V. Dubov, A. L. Shpitsgluz, S. G. Parada. 1995. *Components of the evils and slags of thermal power plants*. Energoatomizdat, Moscow, 1–176. (In Russian)]
- Куляс, В. М., О.Б. Ермаченко, В. В. Жданов, І. Б. Пономарьова, Д. Р. Садеков, В.С. Котов, О. А. Дмитренко. 2009. Оцінка впливу викидів теплоелектростанцій на вміст металів у волоссі дітей. *Медичні перспективи*, 14, № 4: 68–71. [Kulyas, V. M., O. B. Ermachenko, V. V. Zhdanov, I. B. Ponomareva, D. R. Sadekov, V. S. Kotov, O. A. Dmitrenko. 2009. Estimation of influence of thermal power plants emissions on metal content in children's hair. *Medicni perspektivi*, 14, No. 4: 68–71. (In Ukrainian)]
- Лисичкин, Г. В., А. Ю. Фадеев, А. А. Сердан, и др. 2003. *Химия привитых поверхностных соединений*. Лисичкин, Г. В. (ред.). ФИЗМАТЛИТ, Москва, 1–592. [Lisichkin, G. V., A. Yu. Fadeev, A. A. Serdan, et al. 2003. *Chemistry of grafted surface compounds*. Lisichkin, G. V. (eds). FIZMATLIT, Moscow, 1–592. (In Russian)]
- Муратов, О. Э., М. Н. Тихонов. 2004. Канцерогенные риски тепловой и атомной энергетики. *Экология промышленного производства*, 4: 13–19. [Muratov, O. E., M. N. Tikhonov. 2004. Carcinogenic risks of thermal and nuclear energy. *Industrial ecology*, 4: 13–19. (In Russian)]
- Петров, С. В. 2013. *Медико-экологическое обоснование мониторинга здоровья населения на территориях размещения твердотопливных теплоэлектроцентралей*. Автореферат диссертации на соискание ученой степени док. мед. наук. ГБОУ ВПО Кировская Государственная Медицинская Академия, Министерства здравоохранения Российской Федерации, Оренбург, 1–44. [Petrov, S. V. 2013. *Medical and environmental justification of population health monitoring in the areas of the solid-fuel heating plants location*. A manuscript of dissertation for the doctor of medical sciences degree. GBOU VPO Kirov State Medical Academy, Ministry of Health of the Russian Federation, Orenburg, 1–44. (In Russian)]
- Рухлов, А. В. 2007. Энергозабеспечення вугільних шахт у контексті проблем енергетики України. *Гірничая електромеханіка та автоматика*, 77: 19–25. [Rukhlov, A. V. 2007. Energy supply of coalmines in the context of Ukraine's energy problems. *Mining Electromechanics and Automatics*, 77: 19–25. (In Ukrainian)]
- Air Quality Guidelines for Europe: Second Edition*. 2000. WHO Regional Publications, European Series, Copenhagen, No. 91: 1–273.
- Bell, M. L. 2012. Environmental Inequality in Exposures to Airborne Particulate Matter Components in the United States. *Environ Health Perspect.*, 120 (12): 1699–1704. <https://doi.org/10.1289/ehp.1205201>.
- Peters, A. 2009. Air Quality and Cardiovascular Health: Smoke and Pollution Matter. *Circulation*, 120 (9): 924–927. <https://doi.org/10.1161/CIRCULATIONAHA.109.895524>.
- Sorensen, M. 2003. Personal PM2.5 exposure and markers of oxidative stress in blood. *Environ. Health Perspect*, 111 (2): 161–166. <https://doi.org/10.1289/ehp.111-1241344>.
- Zeger, S. 2008. Mortality in the Medicare Population and Chronic Exposure to Fine Particulate Air Pollution in Urban Centers (2000–2005). *Environ. Health Perspect.*, 116 (12): 1614–1619. <https://doi.org/10.1289/ehp.11449>.