

Найменування закладу вищої освіти, де здійснювалася підготовка
здобувача, органу, до сфери управління якого належить заклад

Факультет Нафтогазової інженерії

Кафедра ТЗБП

Осташук Ілля Васильович

(прізвище, ім'я, по батькові)

УДК 504.5:631.4:620.3:546.72
(індекс)

БАКАЛАВРСЬКА РОБОТА

Застосування композитних наночастинок на основі заліза для очистки ґрунтів

від важких металів

(назва роботи)

Технології захисту навколишнього середовища

(назва освітньої програми)

183 Технології захисту навколишнього середовища

(шифр і назва спеціальності)

**Робота містить результати власних досліджень, використання ідей, результатів і
текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело:**

Здобувач освітнього ступеня _____ І.В. Осташук
(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник _____ Коцюбинський Андрій Олегович, доцент
(підпис, прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання керівника)

Допущено до захисту
Завідувач кафедри

(посада) (підпис) (дата) (ініціали та прізвище)

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

(повне найменування закладу вищої освіти)

ІНГІ

Кафедра ТЗБП _____ Освітній рівень перший (бакалаврський)

Спеціальність 183 Технології захисту навколишнього середовища

(шифр і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри _____

«_____» _____ 20__ року

ЗАВДАННЯ НА БАКАЛАВРСЬКУ РОБОТУ СТУДЕНТОВІ

Осташук Ілля Васильович

(прізвище, ім'я, по батькові)

Тема роботи «Застосування композитних наночастинок на основі заліза для
очистки ґрунтів від важких металів»

керівник роботи Коцюбинський Андрій Олегович, доц.

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом закладу вищої освіти від _____

Строк подання студентом роботи _____

Вихідні дані до роботи: наукова вітчизняна та зарубіжна література з питань забруднення ґрунтів важкими металами, сучасних методів ремедіації забруднених територій, застосування наночастинок нульвалентного заліза та композитних наноматеріалів для очищення ґрунтового середовища; результати експериментальних досліджень, пов'язаних із синтезом композитних наночастинок на основі заліза та оцінюванням їх адсорбційної ефективності щодо важких металів; результати XRF-аналізу ґрунтових проб до та після обробки наночастинок.

Зміст розрахунково-пояснювальної записки:

- Схема основних джерел забруднення ґрунтів важкими металами.
- Класифікація сучасних методів очищення ґрунтів від важких металів.
- Схема механізмів взаємодії наночастинок нульвалентного заліза з іонами важких металів.
- Технологічна схема синтезу композитних наночастинок на основі заліза.
- Схема проведення модельного експерименту з очищення ґрунту.
- Таблиці та графіки результатів XRF-аналізу ґрунтових проб до та після обробки наночастинок.
- Технологічна схема застосування композитних наночастинок на основі заліза для ремедіації забруднених ґрунтів.

Перелік графічного матеріалу:

1. Схема основних джерел забруднення ґрунтів важкими металами.
2. Класифікація сучасних методів очищення ґрунтів від важких металів.
3. Схема механізмів взаємодії наночастинок нульвалентного заліза з іонами важких металів.

4. Технологічна схема синтезу композитних наночастинок на основі заліза.
5. Схема проведення модельного експерименту з очищення ґрунту.
6. Таблиці та графіки результатів XRF-аналізу ґрунтових проб до та після обробки наночастинками.
7. Технологічна схема застосування композитних наночастинок на основі заліза для ремедіації забруднених ґрунтів.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів магістерської роботи	Термін виконання етапів роботи	Примітка
1	Одержання завдання бакалаврської роботи		
2	Підготовка 1-го розділу бакалаврської роботи		
3	Підготовка 2-го розділу бакалаврської роботи		
4	Підготовка 3-го розділу бакалаврської роботи		
5	Підготовка 4-го розділу бакалаврської роботи		
6	Аналіз результатів та формування висновків		
7	Оформлення тексту та графічних матеріалів		
8	Здача бакалаврської роботи на перевірку		
9	Захист бакалаврської роботи		

Студент

(підпис)

(прізвище та ініціали)

Керівник роботи

(підпис)

(прізвище та ініціали)

РЕФЕРАТ

Бакалаврська робота на тему **«Застосування композитних наночастинок на основі заліза для очистки ґрунтів від важких металів»** присвячена дослідженню актуальної екологічної проблеми забруднення ґрунтів важкими металами та обґрунтуванню можливості використання композитних наночастинок на основі заліза для зниження їх токсичності, рухливості та біодоступності у ґрунтовому середовищі.

Робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків і списку використаних джерел. У першому розділі розглянуто проблему забруднення ґрунтів важкими металами, проаналізовано основні джерела їх надходження у довкілля, особливості поведінки у ґрунті та вплив на рослини, мікроорганізми і здоров'я людини. Окрему увагу приділено сучасним методам очищення ґрунтів, зокрема фізичним, хімічним, біологічним та інноваційним нанотехнологічним підходам.

У другому розділі охарактеризовано наночастинок нульвалентного заліза як перспективний матеріал для ремедіації забруднених ґрунтів. Розглянуто їх основні властивості, зокрема високу реакційну здатність, значну питому поверхню, здатність до адсорбції, відновлення, осадження та іммобілізації важких металів. Обґрунтовано переваги використання композитних і стабілізованих форм наночастинок порівняно з чистими $nZVI$, оскільки вони мають кращу стійкість, меншу схильність до агрегації та вищу ефективність взаємодії із забруднювачами.

У третьому розділі наведено експериментальну оцінку адсорбційної ефективності $nZVI$. Описано методику проведення експериментальних досліджень, підготовку ґрунтових проб, синтез композитних наночастинок на основі заліза, порядок проведення модельного дослідження з очищення ґрунту та підходи до оцінювання ефективності очищення. Для аналізу результатів передбачено використання XRF-аналізу, що дає змогу визначити вміст важких металів у ґрунтових зразках до та після обробки наночастинками.

У четвертому розділі сформульовано практичні рекомендації щодо застосування композитних наночастинок на основі заліза для очищення ґрунтів від важких металів. Запропоновано технологічну схему їх використання у ґрунтовому середовищі, розглянуто екологічні ризики та обмеження використання nZVI, заходи безпеки під час синтезу й практичного застосування наноматеріалів, а також рекомендації щодо впровадження технології ремедіації на забруднених територіях.

Мета роботи виявлення можливостей використання композитних наночастинок на основі заліза для очищення ґрунтів від важких металів.

Об'єкт дослідження процес очищення ґрунтів, забруднених важкими металами.

Предмет дослідження композитні наночастинки на основі заліза та їх здатність до зв'язування, відновлення й іммобілізації важких металів у ґрунтовому середовищі. У роботі використано методи аналізу наукової літератури, порівняльної характеристики методів очищення ґрунтів, лабораторного моделювання процесу ремедіації, синтезу наночастинок, XRF-аналізу ґрунтових проб, а також розрахунку ефективності очищення за зміною концентрації забруднювачів. Наукова та практична цінність роботи полягає в обґрунтуванні можливості використання композитних наночастинок на основі заліза як перспективного інструменту очищення ґрунтів від важких металів. Застосування таких матеріалів дозволяє знизити рухливість і біодоступність токсичних елементів, зменшити екологічні ризики та забезпечити можливість проведення ремедіації без повного вилучення ґрунту. Запропоновані рекомендації можуть бути використані для подальших лабораторних і польових досліджень, а також для розроблення технологічних схем очищення локально забруднених територій.

Ключові слова: ґрунт, важкі метали, забруднення, ремедіація, наночастинки, нульвалентне залізо, nZVI, композитні наночастинки, адсорбція, іммобілізація, XRF-аналіз, екологічна безпека.

ABSTRACT

The bachelor's thesis on the topic "Application of Iron-Based Composite Nanoparticles for the Remediation of Soils Contaminated with Heavy Metals" is devoted to the study of the current environmental problem of soil contamination with heavy metals and to substantiating the possibility of using iron-based composite nanoparticles to reduce their toxicity, mobility, and bioavailability in the soil environment.

The thesis consists of an introduction, four chapters, conclusions, and a list of references. The first chapter examines the problem of soil contamination with heavy metals, analyzes the main sources of their entry into the environment, the specific features of their behavior in soil, and their impact on plants, microorganisms, and human health. Special attention is paid to modern methods of soil remediation, including physical, chemical, biological, and innovative nanotechnological approaches.

The second chapter characterizes zero-valent iron nanoparticles as a promising material for the remediation of contaminated soils. Their main properties are considered, in particular high reactivity, large specific surface area, and the ability to adsorb, reduce, precipitate, and immobilize heavy metals. The advantages of using composite and stabilized forms of nanoparticles compared with pure nZVI are substantiated, since they have better stability, a lower tendency to aggregate, and higher efficiency in interacting with pollutants.

The third chapter presents an experimental assessment of the adsorption efficiency of nZVI. It describes the methodology of experimental research, preparation of soil samples, synthesis of iron-based composite nanoparticles, the procedure for conducting a model experiment on soil remediation, and approaches to evaluating remediation efficiency. XRF analysis is planned to be used for analyzing the results, as it makes it possible to determine the content of heavy metals in soil samples before and after treatment with nanoparticles.

The fourth chapter formulates practical recommendations for the application of iron-based composite nanoparticles for the remediation of soils contaminated with heavy metals. A technological scheme for their use in the soil environment is proposed. Environmental risks and limitations of nZVI application, safety measures during the synthesis and practical use of nanomaterials, as well as recommendations for implementing remediation technology in contaminated areas are considered.

The aim of the thesis is to identify the possibilities of using iron-based composite nanoparticles for the remediation of soils contaminated with heavy metals.

The object of the research is the process of remediation of soils contaminated with heavy metals.

The subject of the research is iron-based composite nanoparticles and their ability to bind, reduce, and immobilize heavy metals in the soil environment.

The thesis uses methods of scientific literature analysis, comparative characterization of soil remediation methods, laboratory modeling of the remediation process, nanoparticle synthesis, XRF analysis of soil samples, and calculation of remediation efficiency based on changes in pollutant concentrations.

The scientific and practical value of the thesis lies in substantiating the possibility of using iron-based composite nanoparticles as a promising tool for the remediation of soils contaminated with heavy metals. The application of such materials makes it possible to reduce the mobility and bioavailability of toxic elements, decrease environmental risks, and ensure the possibility of remediation without complete soil removal. The proposed recommendations may be used for further laboratory and field studies, as well as for the development of technological schemes for the remediation of locally contaminated areas.

Keywords: soil, heavy metals, contamination, remediation, nanoparticles, zero-valent iron, nZVI, composite nanoparticles, adsorption, immobilization, XRF analysis, environmental safety.

ЗМІСТ

Вступ	10
РОЗДІЛ 1. ЗАБРУДНЕННЯ ҐРУНТУ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ НАНОЧАСТИНОК ФЕРУМУ	14
1.1 Аналіз проблематики забруднення ґрунту	14
1.2 Аналіз сучасних методів очистки ґрунтів	19
1.3 Перспективи використання наночастинок феруму для очистки ґрунтів.....	28
Висновки до розділу 1	31
РОЗДІЛ 2. НАНОЧАСТИНКИ ТА ОСНОВА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ І ОДЕРЖАННЯ	32
2.1 Основна інформація про використання наночастинок	32
2.2 Прилади для роботи і визначення nZVI	36
Висновки до розділу 2	39
РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ОЦІНКА АДСОРБЦІЙНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ nZVI	41
3.1 Методика проведення експериментальних досліджень	41
3.2 Методика синтезу композитних наночастинок на основі заліза	42
Висновки до розділу 3	51
РОЗДІЛ 4. ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО ЗАСТОСУВАННЯ КОМПОЗИТНИХ НАНОЧАСТИНОК НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ҐРУНТІВ	53
4.1 Обґрунтування доцільності використання наночастинок феруму для ремедіації забруднених ґрунтів	53
4.2 Технологічна схема застосування композитних наночастинок у ґрунтового середовищі	56
4.3 Екологічні ризики та обмеження використання nZVI	60
4.4 Заходи безпеки під час синтезу та використання наночастинок	65
4.5 Рекомендації щодо впровадження технології очищення ґрунтів від важких металів	69
ВИСНОВКИ	75

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	78
----------------------------------	----

ВСТУП

Забруднення ґрунтів важкими металами є однією з найбільш актуальних екологічних проблем сучасності, оскільки ґрунтове середовище виконує важливі природні, господарські та санітарно-гігієнічні функції. Ґрунт є основою функціонування наземних екосистем, забезпечує розвиток рослинності, бере участь у кругообігу речовин, регулює водний баланс і є середовищем існування для великої кількості мікроорганізмів. Порушення його природного стану призводить до зниження родючості, деградації земель, погіршення якості сільськогосподарської продукції та зростання ризиків для здоров'я людини[2].

Особливу небезпеку становлять важкі метали, зокрема свинець, кадмій, ртуть, хром, нікель, мідь і цинк. Вони характеризуються високою токсичністю, стійкістю у довкіллі, здатністю до накопичення у ґрунтовому профілі та переходу в рослини. На відміну від багатьох органічних забруднювачів, важкі метали не розкладаються природним шляхом, а лише змінюють форму існування, рухливість і біодоступність. Потрапляючи у харчові ланцюги, вони можуть негативно впливати на живі організми, спричиняти порушення обміну речовин, ураження нервової системи, нирок, печінки та інші небезпечні наслідки.

Основними джерелами надходження важких металів у ґрунти є промислові викиди, діяльність гірничодобувних і металургійних підприємств, транспорт, енергетика, спалювання палива, застосування забруднених стічних вод, накопичення промислових і побутових відходів, а також несанкціоновані звалища. В умовах зростання антропогенного навантаження проблема забруднення ґрунтів набуває особливого значення, адже традиційні методи очищення часто є дорогими, енергозатратними або призводять до порушення природної структури ґрунту [4].

Сучасні технології ремедіації ґрунтів спрямовані не лише на видалення забруднювачів, а й на зменшення їхньої рухливості, токсичності та біодоступності. До таких методів належать фізичні, хімічні, біологічні та

інноваційні нанотехнологічні підходи. Серед перспективних напрямів особливу увагу привертає використання наночастинок на основі заліза, зокрема наночастинок нульвалентного заліза та їх композитних форм. Завдяки малому розміру, великій питомій поверхні, високій реакційній здатності та здатності до адсорбції, відновлення й осадження забруднювачів такі матеріали можуть ефективно взаємодіяти з іонами важких металів у ґрунтовому середовищі.

Композитні наночастинки на основі заліза мають низку переваг порівняно з традиційними реагентами. Вони здатні зв'язувати важкі метали, переводити їх у менш рухливі та менш токсичні форми, знижувати ризик міграції забруднювачів у підземні води та зменшувати їх надходження до рослин. Крім того, застосування таких матеріалів може здійснюватися безпосередньо на місці забруднення, тобто без повного вилучення ґрунту, що дозволяє зменшити витрати та зберегти природну структуру ґрунтового покриву. Саме тому дослідження можливостей використання композитних наночастинок на основі заліза для очищення ґрунтів від важких металів є актуальним і має важливе наукове та практичне значення [6].

Мета роботи — виявити можливості використання композитних наночастинок на основі заліза для очищення ґрунтів, забруднених важкими металами.

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати такі завдання:

1. Проаналізувати наукову вітчизняну та зарубіжну літературу щодо проблеми забруднення ґрунтів важкими металами.
2. Охарактеризувати основні джерела надходження важких металів у ґрунтове середовище та їхній вплив на ґрунт, рослини, мікроорганізми і здоров'я людини.
3. Розглянути сучасні методи очищення ґрунтів від важких металів, зокрема фізичні, хімічні, біологічні та нанотехнологічні підходи.
4. Описати властивості наночастинок нульвалентного заліза та композитних наночастинок на його основі.
5. Розглянути методику синтезу композитних наночастинок на основі заліза.

6. Оцінити адсорбційну ефективність наночастинок щодо важких металів у ґрунтовому середовищі.

7. Проаналізувати можливості практичного застосування композитних наночастинок на основі заліза для ремедіації забруднених ґрунтів.

8. Сформулювати рекомендації щодо безпечного використання та впровадження цієї технології.

Об'єкт дослідження — процес очищення ґрунтів, забруднених важкими металами.

Предмет дослідження — композитні наночастинки на основі заліза та їх здатність до зв'язування, відновлення, адсорбції й іммобілізації важких металів у ґрунтовому середовищі.

У роботі використано такі методи дослідження: аналіз і узагальнення наукової літератури, порівняльна характеристика сучасних методів очищення ґрунтів, лабораторне моделювання процесу ремедіації, методика синтезу композитних наночастинок на основі заліза, XRF-аналіз ґрунтових проб, а також розрахунок ефективності очищення за зміною концентрації важких металів до та після обробки.

Наукова цінність роботи полягає в обґрунтуванні можливості використання композитних наночастинок на основі заліза як ефективного інструменту для зниження токсичності, рухливості та біодоступності важких металів у ґрунтах.

Практичне значення роботи полягає у можливості використання отриманих результатів для подальших лабораторних і польових досліджень, а також для розроблення технологічних схем очищення локально забруднених територій. Запропонований підхід може бути корисним для екологічної ремедіації ґрунтів, що зазнали впливу промислової, транспортної, енергетичної або іншої антропогенної діяльності.

Бакалаврська робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків і списку використаних джерел. У першому розділі розглянуто проблему забруднення ґрунтів важкими металами та сучасні методи їх очищення. У

другому розділі охарактеризовано наночастинки на основі заліза, їхні властивості та особливості застосування. У третьому розділі наведено методику експериментального дослідження та оцінювання адсорбційної ефективності nZVI. У четвертому розділі подано практичні рекомендації щодо застосування композитних наночастинок на основі заліза для очищення ґрунтів від важких металів [3].

РОЗДІЛ 1.

ЗАБРУДНЕННЯ ҐРУНТУ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ НАНОЧАСТИНОК ФЕРУМУ

1.1 Аналіз проблематики забруднення ґрунту

Наразі проблема забруднення ґрунтів має масштабний і загальносвітовий характер. Унаслідок активної господарської діяльності людини в ґрунтах накопичуються шкідливі речовини, що призводить до зниження їхньої родючості та порушення природного балансу екосистем. Таке забруднення негативно впливає на перебіг природних процесів у ґрунті та сприяє поширенню токсичних елементів по харчових ланцюгах. У результаті небезпечні сполуки потрапляють у рослини, а згодом в організм людини, що може спричиняти різні захворювання. Найбільш чутливими до цього впливу є діти та люди похилого віку. В умовах значного антропогенного навантаження та обмеженої здатності ґрунтів до самовідновлення питання їх збереження і відновлення є особливо актуальним, зокрема для України.

Однією з ключових причин забруднення ґрунтів є надходження неочищених або недостатньо очищених відходів. Значна частина очисних систем є застарілою і не забезпечує належного рівня очищення. Додаткову загрозу становлять несанкціоновані звалища та скиди, які залишаються поза належним контролем. Промислові, побутові та сільськогосподарські відходи містять різноманітні токсичні речовини, зокрема важкі метали та інші небезпечні сполуки, що потрапляють у ґрунт із різних джерел. Ці забруднювачі характеризуються високою стійкістю, здатністю до накопичення та шкідливим впливом навіть у невеликих концентраціях. У зв'язку з цим зростає зацікавленість у застосуванні сучасних технологій очищення ґрунтів, серед яких особливе місце посідає використання наночастинок феруму. Завдяки своїм фізико-хімічним властивостям, зокрема високій реакційній здатності та великій питомій поверхні, вони здатні ефективно взаємодіяти із забруднювачами, сприяючи їх зв'язуванню та перетворенню у менш токсичні форми.

Перспективність такого підходу полягає у можливості очищення ґрунтів безпосередньо на місці забруднення, що дозволяє зменшити витрати та мінімізувати негативний вплив на довкілля. Таким чином, застосування наночастинок феруму є перспективним напрямом у вирішенні проблеми забруднення ґрунтів і розвитку сучасних екологічних технологій. У таблиці 1.1 наведено основні типи забруднювачів, джерела їх потрапляння у ґрунт та вплив на довкілля та організм людини [3].

Таблиця 1.1 – Основні типи забруднювачів.

Важкий метал	Джерела надходження	Вплив на здоров'я людини	Вплив на ґрунт
Свинець (Pb)	Металургія, транспорт, акумулятори	Ураження нервової системи, анемія	Пригнічує мікрофлору ґрунту, знижує родючість
Кадмій (Cd)	Промислові відходи, стічні води	Ураження нирок, кісток, канцероген	Висока токсичність, накопичується, переходить у рослини
Ртуть (Hg)	Спалювання палива, хімічна промисловість	Ураження нервової системи	Порушує біологічну активність ґрунту, токсична для мікроорганізмів
Нікель (Ni)	Металургія, сплави	Алергії, ураження шкіри	Гальмує ріст рослин, змінює хімічний склад ґрунту
Хром (Cr)	Гальваніка, промислові стоки	Канцероген, ураження дихальних шляхів	Токсичний для рослин, знижує активність ферментів у ґрунті
Цинк (Zn)	Промисловість, зношення матеріалів	Порушення обміну речовин	У малих дозах корисний, у великих токсичний для рослин
Мідь (Cu)	Промислові викиди, стічні води	Ураження печінки, інтоксикація	При надлишку пригнічує мікроорганізми та ріст рослин

Всі ці речовини несуть справжню загрозу для життя і здоров'я людини і несуть в край велику шкоду природі тому важливо розуміти що вони таке, як вони потрапляють в ґрунт і які їх концентрації в ґрунтовому середовищі несуть в собі справжню небезпеку.

Їх надходження у ґрунт відбувається різними шляхами, серед яких основними є атмосферне осідання промислових викидів, внесення неочищених

або недостатньо очищених стічних вод, накопичення промислових і побутових відходів, а також наслідки гірничодобувної діяльності. Крім того, важкі метали можуть потрапляти у ґрунт разом із пилом, що переноситься повітряними масами, або з поверхневим стоком під час опадів. Значну роль відіграють також аварійні ситуації та техногенні катастрофи, які призводять до локального, але інтенсивного забруднення територій. Після потрапляння у ґрунт важкі метали вступають у складні фізико-хімічні взаємодії. Вони можуть адсорбуватися на поверхні глинистих частинок, зв'язуватися з органічною речовиною (гумусом), утворювати нерозчинні сполуки або, навпаки, переходити у розчинні форми, здатні до міграції. Важливими факторами, що визначають їх поведінку, є кислотність ґрунту, вміст органічної речовини, гранулометричний склад та наявність інших іонів. У кислих ґрунтах більшість металів стають більш рухливими і доступними для рослин, тоді як у нейтральних і лужних умовах вони частіше переходять у малорозчинні форми.

Свинець надходить у ґрунт переважно через атмосферне осідання викидів промисловості та транспорту, а також із відходів виробництва. У ґрунті він відзначається низькою рухливістю і накопичується у верхніх шарах, зв'язуючись із гумусом і мінеральними компонентами. За певних умов, зокрема при підвищеній кислотності, свинець може переходити у доступні форми та засвоюватися рослинами. Свинець пригнічує активність ґрунтових мікроорганізмів, знижує інтенсивність біохімічних процесів і погіршує родючість. Він накопичується в кореневій системі рослин і частково переходить у надземні органи. Безпечна концентрація становить 20–30 мг/кг, тоді як понад 100 мг/кг вважається небезпечною, а при рівнях понад 300 мг/кг спостерігається різке пригнічення рослинності.

Кадмій потрапляє у ґрунт із промисловими стоками, відходами та іншими техногенними джерелами. Він характеризується високою рухливістю, особливо у кислих ґрунтах, що сприяє його швидкому переходу у рослини. Це робить кадмій одним із найбільш небезпечних елементів з точки зору харчової безпеки. У ґрунті кадмій порушує діяльність мікроорганізмів, пригнічує ферментативні

процеси та негативно впливає на ріст рослин. Гранично допустима концентрація становить 1–2 мг/кг, а вже при 3–5 мг/кг він проявляє токсичні властивості. Вищі концентрації призводять до деградації ґрунтової біоти.

Ртуть надходить у ґрунт через атмосферні викиди, спалювання палива та промислові процеси. Вона може існувати у різних формах, зокрема переходити у метилртуть під дією мікроорганізмів, що значно підвищує її токсичність і рухливість. У ґрунті ртуть зв'язується з органічною речовиною, але частина її залишається доступною для міграції. Вона пригнічує мікробіологічні процеси, порушує кругообіг елементів і негативно впливає на рослини. Безпечна концентрація становить близько 2 мг/кг, а перевищення понад 2–5 мг/кг є небезпечним.

Нікель потрапляє у ґрунт із промислових джерел і продуктів зношування матеріалів. У невеликих кількостях він є необхідним для рослин, але при підвищених концентраціях стає токсичним. Його рухливість значною мірою залежить від кислотності ґрунту. Надлишок нікелю пригнічує ріст рослин, порушує фотосинтез і знижує активність ґрунтових мікроорганізмів. Гранично допустима концентрація становить 30–40 мг/кг, а при рівнях понад 50–100 мг/кг виникає токсичний ефект.

Хром надходить у ґрунт із промислових відходів і стічних вод. Він існує у двох основних формах, з яких Cr(VI) є значно більш токсичним і рухливим. Ця форма легко мігрує у ґрунті та засвоюється рослинами. У ґрунтовому середовищі хром може змінювати валентність залежно від умов, що впливає на його токсичність. Він пригнічує ферментативну активність і негативно впливає на розвиток рослин. Безпечна концентрація становить 50–100 мг/кг, а перевищення понад 100 мг/кг є небезпечним.

Цинк надходить у ґрунт із промислових викидів і відходів. У невеликих кількостях він є необхідним для рослин, але при надлишку стає токсичним. У кислих ґрунтах він більш рухливий і доступний [6].

У таблиці 1.2 наведена основна інформація про всі ці важкі метали

Таблиця 1.2 – Основна інформація по важким металам

Важкий метал	Основні шляхи надходження в ґрунт	Поведінка у ґрунті	Вплив на ґрунт і рослини	Безпечна концентрація (мг/кг)	Небезпечна концентрація (мг/кг)
Свинець (Pb)	Атмосферні викиди, транспорт, промислові відходи	Малорухомий, накопичується у верхньому шарі, зв'язується з гумусом	Пригнічує мікрофлору, знижує родючість, накопичується в коренях	20–30	>100 (критично >300)
Кадмій (Cd)	Промислові стоки, відходи, техногенні джерела	Висока рухливість, легко переходить у розчинну форму	Дуже токсичний, легко засвоюється рослинами, порушує біохімічні процеси	1–2	>3–5 (критично >10)
Ртуть (Hg)	Атмосферні викиди, спалювання палива, промисловість	Переходить у різні форми, включаючи метилртуть	Пригнічує мікроорганізми, порушує кругообіг речовин	~2	>2–5
Нікель (Ni)	Промислові викиди, зношування матеріалів	Рухливість залежить від рН (вища в кислих ґрунтах)	Пригнічує ріст рослин, порушує фотосинтез	30–40	>50–100
Хром (Cr)	Промислові відходи, стічні води	Існує у формах Cr(III) і Cr(VI), останній більш токсичний	Токсичний для рослин, пригнічує ферменти	50–100	>100
Цинк (Zn)	Промислові викиди, відходи	Рухливий у кислих ґрунтах	У малих дозах корисний, у великих пригнічує ріст	до 50	>100–150
Мідь (Cu)	Промислові джерела, відходи	Зв'язується з органічною речовиною, накопичується	Пригнічує мікроорганізми, гальмує ріст рослин	50–60	>100

Надлишок цинку порушує обмін речовин у рослинах і пригнічує розвиток кореневої системи. Нормальний вміст становить до 50 мг/кг, тоді як концентрації понад 100–150 мг/кг є токсичними.

Мідь потрапляє у ґрунт із промислових джерел та відходів. Вона міцно зв'язується з органічною речовиною, що обмежує її рухливість, але сприяє накопиченню у ґрунті. При надлишку мідь пригнічує мікроорганізми, порушує процеси розкладу органічної речовини та гальмує ріст рослин. Гранично допустима концентрація становить 50–60 мг/кг, а понад 100 мг/кг небезпечна.

1.2 Аналіз сучасних методів очистки ґрунтів

На відміну від органічних забруднювачів, які можуть мінералізуватися до простих сполук, важкі метали накопичуються у ґрунтовому профілі, включаються у біогеохімічні цикли та здатні мігрувати у підземні води й рослини. Саме тому сучасні методи очищення ґрунтів спрямовані не лише на видалення металів, але й на зменшення їх біодоступності, токсичності та здатності до переміщення. Умовно всі підходи до очищення ґрунтів поділяють на фізичні, хімічні, біологічні та інноваційні нанотехнологічні методи, кожен із яких має свої особливості, переваги та обмеження. На рисунку 1.1 ви можете ознайомитись з всіма методами очистки в короткому варіанті.

Одним із найпоширеніших фізичних методів є екскавація, тобто механічне вилучення забрудненого шару ґрунту. Цей процес передбачає використання спеціальної техніки, такої як екскаватори, бульдозери та навантажувачі, за допомогою яких знімається верхній або глибший шар ґрунту, що містить підвищені концентрації важких металів. Після вилучення цей ґрунт транспортується на спеціалізовані полігони або підприємства для подальшої обробки чи захоронення. Важливою перевагою екскавації є її висока ефективність: фактично забруднення повністю видаляється з конкретної ділянки. Проте цей метод має низку суттєвих недоліків. По-перше, він є економічно затратним через необхідність транспортування великих обсягів ґрунту та пошуку місць для його утилізації. По-друге, відбувається значне

порушення природної структури ґрунту, що може призводити до деградації земель і втрати їх родючості. По-третє, екскавація не вирішує проблему в цілому, а лише переносить її в інше місце, де забруднений ґрунт зберігається або обробляється.

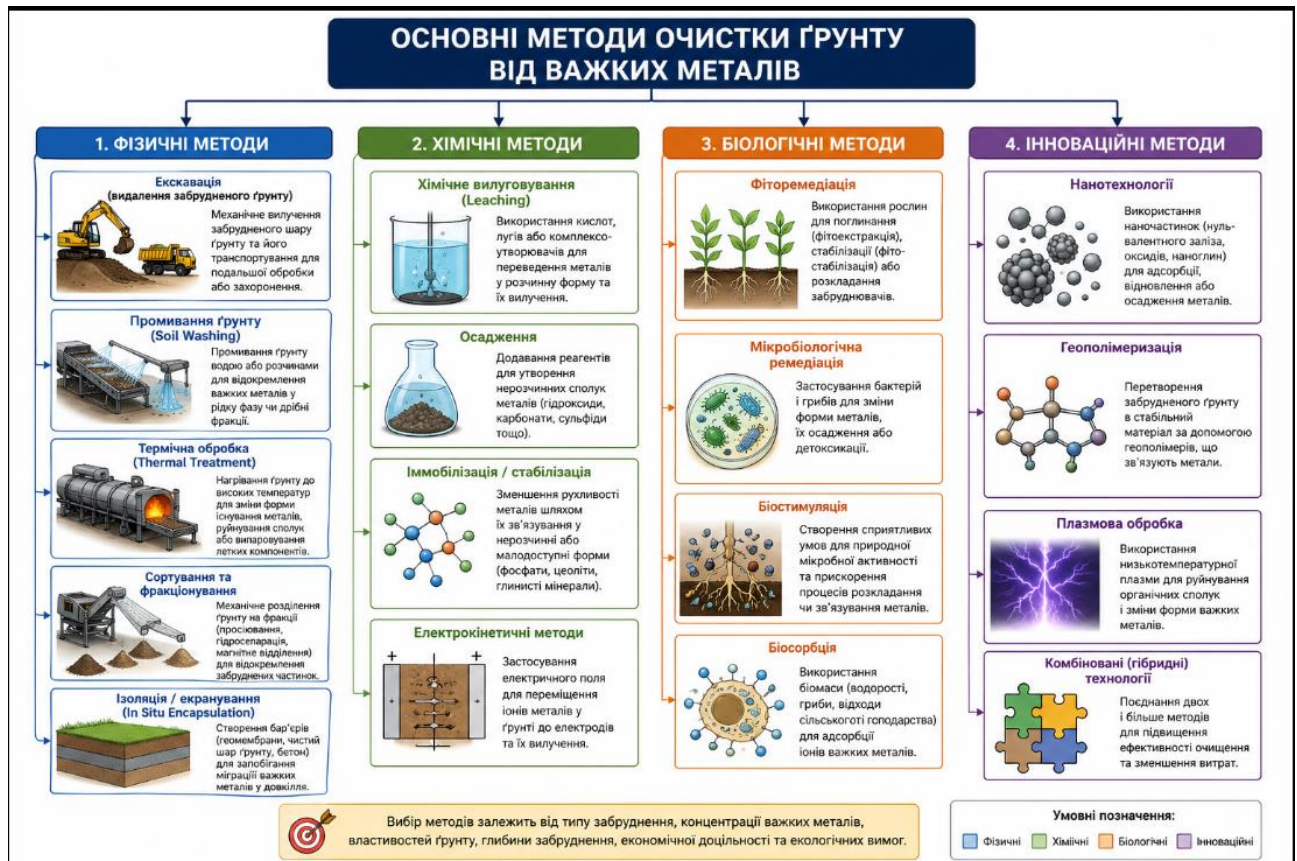


Рис. 1.1 – Основні методи очищення ґрунту

Іншим важливим фізичним методом є промивання ґрунту, яке поєднує механічні та фізико-хімічні процеси. Суть цього методу полягає у змішуванні забрудненого ґрунту з водою або спеціальними розчинами з метою переведення важких металів у рідку фазу або їх відокремлення разом із дрібнодисперсними частинками. У процесі промивання ґрунт зазвичай проходить кілька етапів, включаючи дроблення, просіювання, гомогенізацію та безпосередньо промивання. Важливим аспектом є те, що важкі метали здебільшого концентруються у дрібних фракціях ґрунту, таких як глина або мул, тоді як більші частинки, наприклад пісок, містять значно менше забруднень. Це дозволяє відокремити більш чисту фракцію та зменшити загальний рівень забруднення. Після промивання рідина, що містить метали, піддається додатковому очищенню, а очищений ґрунт може бути повернений на місце.

Цей метод є досить ефективним і дозволяє частково зберегти ґрунтовий ресурс, однак потребує складного обладнання та супроводжується утворенням забруднених стічних вод, які також необхідно обробляти.

Термічна обробка є ще одним фізичним методом, який базується на нагріванні ґрунту до високих температур. У процесі нагрівання відбувається руйнування деяких сполук, випаровування летких компонентів і зміна форм існування металів. Хоча самі важкі метали не зникають, вони можуть переходити у менш рухливі або, навпаки, у більш концентровані форми, що полегшує їх подальше вилучення. Термічна обробка є ефективною для складних випадків забруднення, але вона має значні енергетичні витрати і може негативно впливати на властивості ґрунту, зокрема призводити до втрати органічної речовини та зниження родючості. Крім того, при високих температурах можливе утворення вторинних забруднювачів, що потребує додаткового контролю.

До фізичних методів також належить ізоляція або екранування забрудненого ґрунту, яка передбачає створення бар'єрів між забрудненим середовищем і навколишнім середовищем. Це може бути накриття ґрунту чистим шаром, використання геомембран, бетонування або інші способи капсулювання. Основною метою такого підходу є запобігання міграції важких металів у підземні води або їх потрапляння у рослини. Хоча цей метод не видаляє забруднення, він дозволяє швидко зменшити екологічний ризик. Однак з часом ефективність ізоляції може знижуватися через руйнування бар'єрів або зміни умов середовища.

Хімічні методи очищення ґрунтів від важких металів базуються на зміні хімічного стану забруднювачів з метою зменшення їх токсичності, рухливості та біодоступності. На відміну від фізичних методів, які передбачають механічне видалення забрудненого ґрунту, хімічні підходи спрямовані на трансформацію важких металів безпосередньо в ґрунтовому середовищі. Це дозволяє проводити очищення *in situ*, тобто без вилучення ґрунту, що значно знижує витрати та мінімізує порушення екосистеми. Основними процесами, що лежать

в основі хімічної ремедіації, є осадження, окисно-відновні реакції, комплексоутворення, іонний обмін та іммобілізація. Одним із найважливіших механізмів є осадження важких металів у вигляді малорозчинних сполук. У цьому випадку до ґрунту додають реагенти, які взаємодіють із іонами металів і переводять їх у тверду фазу. Наприклад, додавання вапна або інших лужних матеріалів підвищує рН ґрунту, внаслідок чого метали утворюють гідроксиди, які мають низьку розчинність. Аналогічно можуть утворюватися карбонати або сульфідні металів. У результаті цього процесу значно знижується рухливість забруднювачів і їх здатність проникати у рослини або підземні води. Важливою перевагою цього методу є його відносна простота та швидкість дії, однак він не забезпечує повного видалення металів, а лише переводить їх у менш небезпечну форму.

Іншим важливим напрямом є використання окисно-відновних реакцій. Деякі важкі метали можуть існувати у різних ступенях окиснення, які суттєво відрізняються за токсичністю та рухливістю. Наприклад, хром у формі Cr(VI) є значно більш токсичним і рухливим, ніж Cr(III). За допомогою відновників, таких як сполуки заліза або органічні речовини, Cr(VI) може бути перетворений у Cr(III), який осаджується і стає менш небезпечним. Подібні процеси застосовуються і для інших металів, що дозволяє контролювати їх поведінку в ґрунті. Ефективність таких реакцій залежить від умов середовища, зокрема рН, температури та наявності каталізаторів.

Значну роль у хімічному очищенні відіграє комплексоутворення. У цьому випадку використовуються речовини, які здатні утворювати стабільні комплекси з іонами металів, переводячи їх у розчинну форму. Це дозволяє вилучити метали з ґрунту шляхом подальшого промивання або екстракції. Найчастіше застосовуються спеціальні органічні сполуки хелатуючі агенти, які міцно зв'язують іони металів. Однак використання таких речовин потребує обережності, оскільки вони можуть підвищувати мобільність металів і сприяти їх поширенню за межі забрудненої ділянки.

Іонний обмін є ще одним ефективним механізмом очищення. Він полягає у заміщенні іонів важких металів на менш небезпечні іони за допомогою спеціальних матеріалів, таких як цеоліти або глинисті мінерали. Ці речовини мають розвинену поверхню і здатні утримувати іони металів у своїй структурі. У результаті цього процесу метали фіксуються у ґрунті і стають менш доступними для рослин. Цей метод широко використовується у поєднанні з іншими технологіями, оскільки дозволяє швидко знизити рівень токсичності.

Одним із найбільш перспективних напрямів є іммобілізація важких металів, яка передбачає їх закріплення у ґрунті за допомогою різних добавок. До таких матеріалів належать фосфати, біовугілля, оксиди металів та інші сорбенти. Вони здатні зв'язувати іони металів, утворюючи стабільні сполуки або адсорбуючи їх на своїй поверхні. Іммобілізація дозволяє значно зменшити ризик міграції металів і їх потрапляння у харчові ланцюги. При цьому структура ґрунту зберігається, що є важливою перевагою порівняно з фізичними методами. Однак цей підхід не видаляє забруднення повністю, а лише обмежує його вплив.

Важливим аспектом застосування хімічних методів є контроль умов середовища, зокрема кислотності ґрунту. Значення рН суттєво впливає на розчинність і рухливість металів. У більшості випадків підвищення рН сприяє зменшенню мобільності металів, тоді як кислі умови, навпаки, підвищують їх доступність. Тому регулювання кислотності є одним із ключових інструментів у хімічній ремедіації.

Біологічні методи очищення ґрунтів від важких металів, які об'єднують під загальною назвою біоремедіація, базуються на використанні живих організмів рослин, мікроорганізмів та їхніх метаболічних продуктів для зниження токсичності, рухливості або загальної концентрації забруднювачів у ґрунті. На відміну від фізичних і хімічних методів, біологічні підходи є більш екологічно безпечними, оскільки вони не порушують структуру ґрунту і не потребують значних енергетичних витрат. Основна ідея полягає у використанні

природних процесів, які відбуваються в екосистемах, але з їх цілеспрямованим посиленням для досягнення ефекту очищення.

Одним із найпоширеніших напрямів біоремедіації є фіторемедіація використання рослин для очищення ґрунтів. Цей метод базується на здатності деяких рослин поглинати, накопичувати або стабілізувати важкі метали. Особливу роль відіграють так звані рослини-гіперакумулятори, які здатні накопичувати надзвичайно високі концентрації металів у своїх тканинах без значного пошкодження власного метаболізму. У процесі фітоекстракції коренева система рослин поглинає іони металів із ґрунтового розчину, після чого вони транспортуються до надземних органів стебел і листків. Після завершення вегетаційного періоду рослини збирають і утилізують, що дозволяє поступово зменшувати концентрацію металів у ґрунті. Цей процес може повторюватися багаторазово, що забезпечує накопичувальний ефект очищення.

Іншим важливим підходом у межах фіторемедіації є фітостабілізація. На відміну від фітоекстракції, цей метод не передбачає вилучення металів із ґрунту, а спрямований на їх закріплення у малорухомих формах. Рослини в цьому випадку виконують роль біологічного бар'єра, який запобігає ерозії ґрунту, зменшує вимивання металів і обмежує їх потрапляння у підземні води. Коренева система сприяє утворенню стабільних сполук металів, а також створює умови для розвитку мікроорганізмів, які беруть участь у процесах іммобілізації. Фітостабілізація є особливо ефективною на сильно забруднених територіях, де вилучення металів є технічно складним або економічно недоцільним.

Крім рослин, важливу роль у біологічному очищенні ґрунтів відіграють мікроорганізми бактерії, гриби та актиноміцети. Вони здатні взаємодіяти з важкими металами різними способами: адсорбувати їх на своїй поверхні, накопичувати всередині клітин або змінювати їхній хімічний стан за допомогою ферментативних реакцій. Наприклад, деякі бактерії можуть відновлювати токсичні форми металів до менш небезпечних або переводити їх у нерозчинні сполуки, які осаджуються у ґрунті. Інші мікроорганізми здатні

утворювати органічні кислоти або біополімери, що зв'язують метали і знижують їх біодоступність.

Окремим напрямом є мікоремедіація – використання грибів для очищення ґрунтів. Гриби мають розвинену міцеліальну систему, яка здатна проникати у дрібні пори ґрунту і ефективно взаємодіяти з забруднювачами. Вони можуть акумулювати важкі метали у своїх тканинах або виділяти речовини, що сприяють їх осадженню. Крім того, гриби часто вступають у симбіоз із рослинами (мікориза), покращуючи їх здатність до поглинання металів і підвищуючи ефективність фіторемедіації.

Біологічні методи очищення також включають використання біосорбентів природних матеріалів, таких як водорості, бактерії або продукти їх життєдіяльності, які мають здатність зв'язувати іони металів. Ці матеріали можуть використовуватися як окремо, так і у поєднанні з іншими методами, підвищуючи ефективність очищення. Біосорбція є перспективним напрямом, оскільки вона дозволяє видаляти метали з ґрунтового розчину без застосування агресивних хімічних реагентів.

Важливим фактором ефективності біологічних методів є умови середовища. Температура, вологість, кислотність ґрунту, наявність поживних речовин і кисню суттєво впливають на активність рослин і мікроорганізмів. У деяких випадках застосовують біостимуляцію – внесення додаткових поживних речовин або органічних добавок для активізації природних процесів. Іншим підходом є біоаугментація, яка передбачає введення у ґрунт спеціально підібраних або модифікованих мікроорганізмів із підвищеною здатністю до очищення.

Незважаючи на численні переваги, біологічні методи мають і певні обмеження. Основним недоліком є тривалість процесу, оскільки очищення може займати роки або навіть десятиліття. Крім того, ефективність залежить від типу металу, його концентрації та властивостей ґрунту. У разі дуже високого рівня забруднення рослини і мікроорганізми можуть не витримувати токсичного навантаження, що обмежує застосування цих методів.

Інноваційні методи очищення ґрунтів від важких металів є одним із найперспективніших напрямів сучасної екологічної науки, оскільки вони поєднують високу ефективність, швидкість дії та відносно низький вплив на природні властивості ґрунту. Основу цих підходів становлять новітні досягнення у сфері нанотехнологій, матеріалознавства, біоінженерії та екологічної хімії. На відміну від традиційних фізичних або хімічних методів, інноваційні технології спрямовані не лише на видалення важких металів, але й на контроль їх поведінки на мікро- та нанорівні, що дозволяє значно підвищити ефективність очищення навіть при низьких концентраціях забруднювачів.

Одним із ключових напрямів є використання наноматеріалів, зокрема наночастинок феруму (заліза). Такі частинки мають надзвичайно малий розмір і велику питому поверхню, що забезпечує високу реакційну здатність. Наночастинки нульвалентного заліза (Fe^0) широко застосовуються для очищення ґрунтів завдяки їх здатності вступати в окисно-відновні реакції з іонами важких металів. У процесі взаємодії вони можуть відновлювати токсичні форми металів до менш небезпечних або сприяти їх осадженню у вигляді нерозчинних сполук. Наприклад, токсичні іони можуть перетворюватися на стабільні гідроксиди або оксиди, які практично не мігрують у ґрунтового середовищі. Крім того, наночастинки заліза здатні адсорбувати іони металів на своїй поверхні, що також знижує їх біодоступність.

Важливою перевагою наноматеріалів є можливість їх застосування безпосередньо у місці забруднення, тобто без необхідності вилучення ґрунту. Це значно знижує витрати та дозволяє зберегти природну структуру ґрунтового покриву. Деякі наночастинки мають магнітні властивості, що відкриває можливість їх подальшого вилучення разом із забруднювачами за допомогою магнітних полів. Це є особливо перспективним для створення керованих систем очищення.

Окрім наночастинок заліза, використовуються й інші типи наноматеріалів, зокрема оксиди металів, вуглецеві наноструктури (наприклад, графен або вуглецеві нанотрубки) та нанокомпозити. Вони можуть діяти як

ефективні сорбенти, здатні зв'язувати важкі метали через механізми адсорбції, іонного обміну та комплексоутворення. Наноккомпозити, які поєднують кілька компонентів, дозволяють поєднати різні механізми очищення в одному матеріалі, що значно підвищує ефективність процесу.

Іншим інноваційним напрямом є електрокінетичне очищення ґрунтів. Цей метод базується на застосуванні електричного поля, яке змушує іони важких металів рухатися у ґрунті у напрямку електродів. У результаті цього метали концентруються у певних зонах, де їх можна вилучити або нейтралізувати. Електрокінетичні методи є особливо ефективними для дрібнодисперсних ґрунтів, де інші методи працюють менш ефективно. Крім того, цей підхід можна поєднувати з введенням хімічних реагентів або наноматеріалів для підвищення ефективності очищення.

Перспективним є також використання плазмових технологій та фотокаталізу. У цих випадках застосовуються високореакційні частинки, які утворюються під дією світла або електричних розрядів. Вони можуть змінювати хімічний стан важких металів, сприяючи їх переходу у менш токсичні форми. Хоча ці методи ще перебувають на стадії активного дослідження, вони мають великий потенціал для майбутнього застосування.

Окрему увагу приділяють комбінованим інноваційним підходам, які поєднують нанотехнології з біологічними методами. Наприклад, використання наночастинок разом із рослинами може значно підвищити ефективність фіторе mediaції, оскільки наноматеріали здатні збільшувати доступність металів для поглинання або, навпаки, зменшувати їх токсичність для рослин. Аналогічно, поєднання наночастинок із мікроорганізмами дозволяє створювати біонаносистеми, які працюють більш ефективно, ніж кожен із компонентів окремо.

Незважаючи на значні переваги, інноваційні методи очищення мають і певні обмеження. Одним із головних є висока вартість розробки та впровадження нових матеріалів і технологій. Крім того, існує необхідність у детальному вивченні впливу наночастинок на екосистеми, оскільки їх

поведінка у природному середовищі може бути складною і не до кінця передбачуваною. Також важливим є питання масштабування технологій ефективні лабораторні рішення не завжди легко реалізувати у польових умовах[11].

1.3 Перспективи використання для очистки

Перспективи використання сучасних технологій для очищення ґрунтів від важких металів вивчали такі автори: Zhang Wei-xian , Mark R. Wiesner , Ilya Raskin , Rufus L. Chaney, Jerald L. , Schnoor Lee R. Hossner , Donald L. Sparks , Bruce A. Manning , Baoshan Xing , Jun Wang , Xinde Cao , Ganga M. Hettiarachchi , Kirk G. Scheckel , Yong Sik Ok , Daniel C. Adriano , Hailong Wang, Nanthi S. Bolan , Gurpreet S. Dhaliwal, Ashok K. Sarmah, Eugene R. Goldman .Rainer Schulin, Peter Hooda, Deyi Hou .Guangming Zeng ,Xiaoguang Duan.

Ключові фактори, що визначають ефективність очищення ґрунтів від важких металів, є комплексними і пов'язані як із властивостями самого ґрунту, так і з характеристиками забруднювачів та умовами застосування технологій. Насамперед важливу роль відіграє тип і склад ґрунту. Гранулометричний склад (вміст піску, пилу, глини) безпосередньо впливає на здатність ґрунту утримувати важкі метали. Глинисті та органічно багаті ґрунти мають вищу адсорбційну здатність, тому метали в них міцніше зв'язані, але водночас складніше піддаються вилученню. Піщані ґрунти, навпаки, менш здатні утримувати метали, що підвищує їх міграцію, але полегшує очищення.

Другим ключовим фактором є кислотність ґрунту (pH). Вона визначає розчинність і рухливість важких металів. У кислих умовах більшість металів переходять у розчинну форму і стають більш доступними для рослин та міграції у підземні води. При нейтральному або лужному pH метали частіше утворюють нерозчинні сполуки, що знижує їх токсичність. Саме тому регулювання pH є одним із базових інструментів у процесах ремедіації[34].

Важливим чинником є також форма існування важких металів у ґрунті. Метали можуть перебувати у вільному іонному стані, бути адсорбованими на

частинках, входити до складу мінералів або органічних комплексів. Найбільш небезпечними є рухливі та розчинні форми, тоді як зв'язані форми є менш доступними. Ефективність будь-якого методу очищення значною мірою залежить саме від того, у якій формі знаходиться забруднювач.

Не менш важливим є вміст органічної речовини (гумусу). Органічні сполуки здатні утворювати комплекси з іонами металів, що може як зменшувати їх токсичність, так і, в деяких випадках, підвищувати їх мобільність. Високий вміст гумусу зазвичай сприяє фіксації металів, але може ускладнювати їх вилучення при застосуванні фізичних або хімічних методів.

Ще одним фактором є вологість і температурний режим ґрунту. Вологість впливає на розчинність металів і активність мікроорганізмів, що особливо важливо для біологічних методів очищення. Температура визначає швидкість хімічних реакцій і біологічних процесів: при підвищенні температури зазвичай зростає швидкість ремедіації, але надмірні значення можуть пригнічувати живі організми[30].

Суттєве значення має тип і концентрація забруднення. Різні важкі метали мають різну токсичність і по-різному поведуться у ґрунті. Наприклад, кадмій і ртуть є більш рухливими і токсичними, ніж свинець. Високі концентрації можуть обмежувати застосування біологічних методів, оскільки вони пригнічують ріст рослин і активність мікроорганізмів.

Важливим фактором є також глибина та площа забруднення. Поверхневі забруднення легше піддаються очищенню, особливо за допомогою фіторемедіації або механічного видалення. Глибокі забруднення потребують складніших технологій, і саме томі дослідження можливості очищення ґрунту від важких металів інноваційним і перспективним методом з застосування наночастинок в тому числі і Fe є вкрай важливим. Це є одним із найсучасніших і найперспективніших напрямів екологічної ремедіації, що активно розвивається у світі. Основу цього методу становить використання наночастинок нульвалентного заліза (Fe^0), які завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям здатні ефективно взаємодіяти з іонами важких металів у

грунтового середовищі. Важливою особливістю таких частинок є їх надзвичайно малий розмір (від кількох до десятків нанометрів), що забезпечує дуже велику питому поверхню та, відповідно, високу реакційну здатність.

Після введення у забруднений ґрунт наночастинки феруму починають активно взаємодіяти з важкими металами через кілька основних механізмів. Одним із ключових є окисно-відновна взаємодія. Нульвалентне залізо виступає як сильний відновник, віддаючи електрони іонам металів. У результаті цього процесу токсичні форми металів можуть переходити у менш небезпечні. Наприклад, деякі розчинні іони можуть відновлюватися до нерозчинних форм, які осаджуються у ґрунті. Паралельно відбувається окиснення самого заліза з утворенням оксидів і гідроксидів феруму, які також відіграють важливу роль у процесі очищення.

Другим важливим механізмом є адсорбція. Поверхня наночастинок феруму, а також продуктів їх окиснення, має високу здатність до зв'язування іонів важких металів. Метали адсорбуються на поверхні частинок і таким чином втрачають рухливість та біодоступність. Це особливо важливо для запобігання їх потраплянню у рослини або підземні води. Крім того, оксиди заліза, що утворюються в процесі реакції, є стабільними сорбентами, які можуть тривалий час утримувати метали у зв'язаному стані.

Ще одним механізмом є осадження, при якому іони металів утворюють нерозчинні сполуки разом із продуктами корозії заліза. У результаті цього процесу важкі метали переходять у тверду фазу і фіксуються у ґрунті. Таким чином, навіть якщо повне видалення металів не відбувається, значно знижується їх токсичність і здатність до міграції.

Важливою перевагою використання наночастинок феруму є можливість проведення очищення безпосередньо на місці забруднення, тобто без вилучення ґрунту. Це дозволяє зберегти природну структуру ґрунтового покриву та значно зменшити витрати на транспортування і обробку матеріалів. Наночастинки можуть вводитися у ґрунт у вигляді суспензій, які проникають у пори і тріщини, забезпечуючи контакт із забруднювачами навіть у важкодоступних

зонах. Окрім цього, деякі наночастинки феруму мають магнітні властивості, що відкриває можливість їх часткового вилучення після завершення процесу очищення за допомогою магнітних полів. Це дозволяє зменшити ризик накопичення наноматеріалів у ґрунті та підвищує екологічну безпеку методу[24].

Висновки до розділу 1

У результаті проведеного аналізу встановлено, що забруднення ґрунтів важкими металами є однією з найактуальніших екологічних проблем сучасності. Найбільшу небезпеку становлять свинець, кадмій, ртуть, нікель, хром, цинк і мідь, які здатні накопичуватися у ґрунті, порушувати його властивості та потрапляти у харчові ланцюги. Проаналізовано основні методи очищення ґрунтів: фізичні, хімічні, біологічні та інноваційні. Встановлено, що традиційні методи мають певні недоліки, зокрема високу вартість, тривалість процесу або порушення структури ґрунту. Особливу увагу приділено використанню наночастинок феруму як перспективного методу ремедіації ґрунтів. Вони характеризуються високою реакційною здатністю, великою питомою поверхнею та ефективністю у процесах адсорбції, відновлення та іммобілізації важких металів. Тому, застосування композитних наночастинок на основі заліза є перспективним напрямом сучасних технологій очищення ґрунтів і потребує подальших експериментальних досліджень для оцінки їх ефективності та практичного використання.

РОЗДІЛ 2

НАНОЧАСТИНКИ ТА ОСНОВА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ І ОДЕРЖАННЯ

2.1. Основна інформація про використання наночастинок

Очищення ґрунтів від важких металів зокрема Cr є не тільки важливим, а й потребуючим модернізації процесом оскільки наявні в даний момент методи не можуть забезпечити повноти очистки або є занадто дороговартісними в той же час наночастинок нуль-валентного Fe є вкрай перспективними і доступними оскільки Fe(III) з якого і отримуються ці наночастинок є досить поширеним і доступним в природі що дає йому цілий ряд переваг відносно інших методів.

Одним із найважливіших напрямків використання nZVI є очищення ґрунтів від важких металів, особливо від хрому, свинцю, кадмію, нікелю та арсену. Особливу небезпеку становить шестивалентний хром Cr(VI), який має високу токсичність, канцерогенність і здатність легко переміщуватись у ґрунтових водах. Наночастинок nZVI здатні відновлювати Cr(VI) до Cr(III), який є значно менш токсичним та утворює малорозчинні сполуки. У результаті цього процесу рухливість хрому різко зменшується, а його біодоступність для рослин і живих організмів стає мінімальною. Основний механізм очищення полягає у передачі електронів від Fe^0 до токсичних іонів металів, унаслідок чого відбувається їх відновлення та осадження у стабільній формі Нуль-валентне залізо являє собою металеве залізо у ступені окиснення Fe^0 , яке має потужні відновні властивості. У нанорозмірному стані його ефективність значно зростає через збільшення площі контакту між частинками та забруднювачами. Розмір таких наночастинок зазвичай становить від 10 до 100 нанометрів, що забезпечує високу активність у ґрунтовому середовищі. Саме нанорозмірний стан визначає їхню високу хімічну активність та здатність ефективно взаємодіяти із забруднювачами у ґрунтовому середовищі. Основними характеристиками nZVI є:

1. висока реакційна здатність;
2. велика питома площа поверхні;

3. здатність до окисно-відновних реакцій;
4. магнітні властивості;
5. висока сорбційна здатність;
6. можливість модифікації поверхні різними стабілізаторами та композитними матеріалами;
7. екологічна ефективність у процесах ремедіації ґрунтів.

Завдяки наявності електронів у структурі нульвалентного заліза наночастинки здатні виступати сильним відновником, переводячи токсичні форми важких металів у менш токсичні або малорухомі сполуки. Наприклад, іони хрому Cr(VI) можуть відновлюватися до менш токсичної форми Cr(III) , а іони свинцю, кадмію чи міді осаджуватися або фіксуватися на поверхні частинок. У процесі взаємодії nZVI з водою та киснем також утворюються оксиди та гідроксиди заліза, які додатково підвищують сорбційну здатність матеріалу[25].

Важливою властивістю наночастинок нульвалентного заліза є їхня здатність до адсорбції забруднювачів у ґрунті. Адсорбція це процес накопичення іонів або молекул речовини на поверхні твердого матеріалу. У випадку nZVI адсорбція важких металів відбувається завдяки великій площі активної поверхні та наявності функціональних груп на оксидній оболонці частинок. Процеси адсорбції у ґрунті характеризуються складною взаємодією між наночастинками, ґрунтовими компонентами та забруднювачами.

Ефективність адсорбції важких металів у ґрунті залежить від низки факторів, серед яких:

1. кислотність ґрунту (pH);
2. вміст органічної речовини;
3. гранулометричний склад ґрунту;
4. температура та вологість середовища;
5. концентрація забруднювачів;
6. розмір та стабільність наночастинок;
7. наявність конкуруючих іонів у ґрунтовому розчині.

Значний вплив на процес адсорбції має органічна речовина ґрунту. Гумусові сполуки можуть як покращувати стабільність наночастинок, так і перешкоджати взаємодії між nZVI та іонами металів через утворення органо-мінеральних комплексів. Крім того, дрібнодисперсні частинки глини та органічні компоненти можуть спричиняти агрегацію наночастинок, що зменшує їхню активну поверхню та ефективність очищення. Одним із ключових факторів є показник рН ґрунту. У кислих умовах рухомість важких металів зростає, що підвищує їхню біодоступність і токсичність. Водночас при внесенні nZVI може відбуватися підвищення рН ґрунту внаслідок корозії заліза та утворення гідроксидів, що сприяє осадженню металів і зменшенню їх рухомості. Таким чином, адсорбція важких металів наночастинами заліза часто супроводжується процесами коагуляції, комплексоутворення та хімічного осадження. На Графіку 2.1 можна побачити пряму кореляцію між рівнем Ph і ефективністю nZVI



Рис. 2.1 – Кореляція між рівнем Ph і ефективністю nZVI

Адсорбція важких металів на поверхні nZVI характеризується високою швидкістю перебігу процесу та значною ефективністю навіть при невеликих концентраціях наночастинок. Після контакту з ґрунтовим середовищем важкі метали можуть фіксуватися на поверхні наночастинок шляхом електростатичної взаємодії, іонного обміну або утворення нерозчинних сполук.

Це сприяє зниженню міграційної здатності токсичних елементів та зменшенню їхнього негативного впливу на рослини, мікроорганізми та ґрунтові екосистеми.

Також міжнародні дослідження в цій області показують, що ефективність nZVI можна значно підвищити використовуючи різні добавки. З таблицею таких добавок можна ознайомитись в Таблиці 2.1[20].

Таблиця 2.1 – Вплив добавок на ефективність очистки

Забруднювач	Матеріал	Ємність видалення, мг/г	Умови процесу	Основні механізми
Ag(I)	nZVI/HBB	1217,00	pH 6,0; T = 298 K; час 24 год; доза 2,00 г/л	Відновлення та адсорбція
Zn(II)	C@nZVI	26,38	pH 5,0; T = 298 K; час 4 год; доза 0,30 г/л	Електростатична адсорбція, комплексування та відновлення
Pb(II)	nZVI-HPB	480,90	pH 6,0; T = 298 K; час 8 год; доза 0,25 г/л	Адсорбція, відновлення та осадження
Cd(II)	nZVI-BC	33,81	pH 5,5; T = 298 K; час 2 год; доза 0,25 г/л	Електростатична адсорбція, комплексування та осадження
Cu(II)	nZVI-HCS	161,90	pH 7,0; T = 298 K; час 6 год; доза 0,25 г/л	Адсорбція, осадження, відновлення та комплексування
As(III)	GB/nZVI	363,00	pH 4,0; T = 298 K; час 2 год; доза 0,20 г/л	Електростатичне зв'язування, окиснення та поверхнєве комплексування
Pb(II)	nZVI/AC	59,35	pH 6,0; T = 298 K; час 24 год; доза 2,50 г/л	Відновлення, адсорбція та осадження
Sb(III)	nZVI-SBC	160,40	pH 5,0; T = 298 K; час 24 год; доза 0,20 г/л	Адсорбція та окиснення
Zn(II)	nZVI-HCS	109,70	pH 7,0; T = 298 K; час 6 год; доза 0,25 г/л	Адсорбція, осадження, відновлення та комплексування
Pb(II)	nZVI-HCS	195,10	pH 7,0; T = 298 K; час 6 год; доза 0,25 г/л	Адсорбція, осадження, відновлення та комплексування
Pb(II)	nZVI/SSB	118,00	pH 4,0; T = 298 K; час 0,5 год; доза 1,50 г/л	Адсорбція, відновлення та осадження
V(V)	nZVI/BC	48,50	pH 7,0; T = 298 K; час 3 год; доза 0,50 г/л	Електростатичне притягання, осадження та відновлення
As(III)	nZVI-RGO	35,83	pH 7,0; T = 298 K; час 1 год; доза 0,40 г/л	Електростатичне притягання, поверхнєве комплексування та відновлення
Pb(II)	Альгінат кальцію–nZVI–біовугілля	247,99	pH 5,0; T = 298 K; час 24 год; доза 2,50 г/л	Поверхнєве комплексування та осадження

2.2 Прилади для роботи і визначення nZVI

Для дослідження властивостей композитних наночастинок на основі нульвалентного заліза (nZVI), а також оцінки ефективності їх застосування у процесах очищення ґрунтів від важких металів використовувався комплекс сучасних фізико-хімічних методів аналізу. Використання декількох взаємодоповнюючих методів дослідження дозволяє отримати повну інформацію про елементний склад, морфологічні особливості, структуру поверхні, функціональні групи та кристалічну будову наноматеріалів. Комплексний підхід до аналізу забезпечує більш точну оцінку механізмів взаємодії наночастинок із забруднювачами у ґрунтовому середовищі та дозволяє визначити ефективність процесів ремедіації[14].

Одним із основних методів дослідження у роботі є рентгенофлуоресцентний аналіз (XRF). Даний метод використовується для визначення елементного складу ґрунтових зразків та композитних наноматеріалів. Принцип методу ґрунтується на взаємодії рентгенівського випромінювання з атомами речовини. Під дією первинного рентгенівського випромінювання атоми досліджуваного зразка переходять у збуджений стан, а при поверненні до основного енергетичного рівня випромінюють вторинне флуоресцентне випромінювання. Енергія цього випромінювання є характерною для кожного хімічного елемента, що дозволяє визначати якісний та кількісний склад досліджуваних матеріалів. Метод XRF є одним із найбільш ефективних способів аналізу вмісту важких металів у ґрунтах завдяки високій швидкості проведення аналізу, мінімальній підготовці проб та можливості одночасного визначення великої кількості елементів. За допомогою рентгенофлуоресцентного аналізу можна визначати концентрації таких токсичних металів, як свинець, кадмій, цинк, мідь, нікель, хром та інші елементи, які є основними забруднювачами техногенних ґрунтів. У процесі дослідження XRF-аналіз застосовується для визначення початкового рівня забруднення ґрунту, а також для оцінки змін концентрації важких металів після обробки наночастинок nZVI. На зображенні 2.2.1 можна побачити XRF



Рис. 2.2. – XRF на кафедрі ТЗБП ІФНТУНГ

ІЧ-спектроскопія Фур'є є надзвичайно важливим методом у дослідженні композитних наночастинок на основі заліза, оскільки дозволяє визначати наявність функціональних груп, які беруть участь у процесах адсорбції та взаємодії із забруднювачами. За допомогою FTIR-аналізу можна виявити гідроксильні, карбонільні, карбоксильні та інші функціональні групи на поверхні наночастинок, а також дослідити зміни структури матеріалу після взаємодії з важкими металами. Особливо важливим є використання FTIR при дослідженні композитних систем, до складу яких входять біовугілля, полімери, органічні стабілізатори або оксидні компоненти. Метод дозволяє оцінити ступінь модифікації поверхні наночастинок та підтвердити утворення нових хімічних зв'язків між компонентами композиту. Крім того, FTIR-аналіз застосовується для дослідження взаємодії між наночастинками та органічною речовиною ґрунту, що має важливе значення для оцінки механізмів адсорбції важких металів. На Зображенні 2.3 можна побачити ІЧ Фур'є спектрометр



Рис. 2.3 – ІЧ Фур'є спектрометр на кафедрі ТЗБП ІФНТУНГ

Для вивчення морфології та поверхневої структури наночастинок використовувався метод сканувальної електронної мікроскопії (SEM). Сканувальна електронна мікроскопія є одним із найважливіших методів дослідження наноматеріалів, оскільки дозволяє отримувати високоякісні Рис. поверхні зразків із дуже великим збільшенням. Принцип роботи SEM ґрунтується на взаємодії сфокусованого пучка електронів із поверхнею досліджуваного матеріалу. У результаті цієї взаємодії утворюються вторинні електрони, сигнал від яких використовується для формування Рис. поверхні зразка. Метод SEM дозволяє визначати форму, розмір, ступінь агрегації та морфологічні особливості наночастинок nZVI. За допомогою електронної мікроскопії можна оцінити рівномірність розподілу частинок у композитному матеріалі, а також дослідити зміни структури поверхні після взаємодії з важкими металами. Для наночастинок нульвалентного заліза характерною є схильність до агрегації, що може зменшувати їхню активну поверхню та ефективність адсорбції. Використання SEM дозволяє візуально оцінити ступінь агломерації частинок та ефективність стабілізуючих компонентів композиту.

Крім дослідження самих наночастинок, SEM застосовується для аналізу поверхні ґрунтових зразків після проведення ремедіації. Це дозволяє оцінити зміни структури ґрунту, характер розподілу наночастинок у ґрунтовій матриці та можливе утворення нових мінеральних фаз після зв'язування важких металів. Висока роздільна здатність методу робить його одним із найбільш інформативних способів дослідження наноструктурованих матеріалів. На рис 2.4 можна побачити Газовий моноквадрупольний хромато-мас-спектрометр(SEM)[26].



Рис. 2.4 – Газовий моноквадрупольний хромато-мас-спектрометр(SEM) на кафедрі ТЗБП ІФНТУНГ

Висновки до розділу 2

У результаті проведеного аналізу наукових джерел встановлено, що композитні наночастинки нульвалентного заліза (nZVI) належать до найбільш перспективних матеріалів для ремедіації ґрунтів, забруднених важкими металами. Висока питома поверхня, значна кількість активних центрів та виражені відновні властивості забезпечують їх ефективну взаємодію з іонами токсичних металів. У процесі очищення наночастинки сприяють переведенню забруднювачів у менш рухливі та менш токсичні форми шляхом адсорбції, відновлення та осадження. Встановлено, що ефективність застосування nZVI значною мірою залежить від умов ґрунтового середовища. Найбільший вплив мають показник рН, вміст органічної речовини, концентрація важких металів, вологість ґрунту та ступінь агрегації наночастинок. За оптимальних умов наночастинки забезпечують суттєве зниження рухомих форм важких металів, що сприяє зменшенню їх біодоступності та ризику потрапляння у харчові ланцюги. Аналіз міжнародних досліджень показав, що використання композитних матеріалів на основі nZVI дозволяє підвищити ефективність очищення порівняно з немодифікованими наночастинками. Поєднання заліза з різними носіями та стабілізаторами покращує дисперсність частинок, запобігає їх агломерації та збільшує кількість активних адсорбційних центрів. У результаті досягається більш ефективне вилучення свинцю, кадмію, міді, цинку, хрому та інших важких металів із забруднених ґрунтів.

Для оцінки властивостей синтезованих наноматеріалів та контролю ефективності очищення доцільним є використання комплексу сучасних інструментальних методів дослідження. Рентгенофлуоресцентний аналіз (XRF) дозволяє визначати елементний склад ґрунту та концентрацію важких металів до і після обробки. Інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є (FTIR) використовується для ідентифікації функціональних груп і вивчення механізмів взаємодії між наночастинками та забруднювачами. Сканувальна електронна мікроскопія (SEM) забезпечує дослідження морфології поверхні, форми та розмірів частинок, а рентгеноструктурний аналіз (XRD) дозволяє встановити фазовий склад і кристалічну структуру матеріалу.

Таким чином, композитні наночастинки на основі заліза є ефективним засобом зниження концентрації та рухливості важких металів у ґрунтах. Поєднання високих сорбційних властивостей nZVI із сучасними методами аналітичного контролю створює наукову основу для розроблення ефективних технологій очищення забруднених територій та відновлення екологічного стану ґрунтового покриву.

РОЗДІЛ 3

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ОЦІНКА АДСОРБЦІЙНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ nZVI

3.1 Методика проведення експериментальних досліджень

Для отримання композитних наночастинок на основі заліза у дослідженні використовувалися наночастинок магнетиту, синтезовані методом співосадження із розчинів двовалентного та тривалентного хлоридів заліза. Метод співосадження є одним із найбільш поширених способів синтезу магнітних наночастинок завдяки простоті виконання, високій ефективності та можливості отримання частинок із контрольованими фізико-хімічними властивостями. У процесі синтезу відбувалося утворення наночастинок оксидів заліза, які характеризуються високою реакційною здатністю, значною питомою поверхнею та здатністю до адсорбції важких металів. Отримані наночастинок використовувалися для дослідження процесів очищення ґрунтів від токсичних металів та оцінки їх адсорбційної ефективності. Основною перевагою наночастинок на основі заліза є поєднання адсорбційних, відновних та магнітних властивостей, що забезпечує ефективне зв'язування забруднювачів та можливість подальшого контролю процесу очищення[27].

Для оцінки фізико-хімічних характеристик синтезованих наноматеріалів використовувався комплекс сучасних аналітичних методів. Визначення елементного складу наночастинок та ґрунтових зразків проводилося методом рентгенофлуоресцентного аналізу (XRF). Даний метод дозволяє швидко та точно визначати вміст основних елементів і важких металів у досліджуваних матеріалах. За допомогою XRF-аналізу оцінювалися зміни концентрації токсичних металів у ґрунті до та після обробки наночастинками.

Для дослідження функціональних груп та хімічних зв'язків у структурі наночастинок використовувався метод інфрачервоної спектроскопії Фур'є (FTIR). Метод FTIR дозволив визначити наявність поверхневих функціональних груп, що беруть участь у процесах адсорбції важких металів, а також дослідити зміни хімічної структури матеріалу після взаємодії із

забруднювачами. Аналіз інфрачервоних спектрів давав можливість оцінити механізми зв'язування металів на поверхні наночастинок.

Морфологія та поверхнева структура синтезованих наночастинок досліджувалися методом сканувальної електронної мікроскопії (SEM). За допомогою SEM проводився аналіз форми, розміру та ступеня агрегації наночастинок, а також вивчалися особливості структури поверхні після процесів адсорбції. Метод дозволив отримати високодеталізовані мікрофотографії поверхні наночастинок та оцінити рівномірність розподілу частинок у досліджуваних зразках.

Додатково для визначення кристалічної структури та фазового складу наночастинок використовувався метод рентгеноструктурного аналізу (XRD). За допомогою XRD підтверджувалася наявність кристалічної фази магнетиту та визначалися можливі структурні зміни після взаємодії наночастинок із важкими металами. Метод дозволяв оцінити ступінь кристалічності матеріалу та ідентифікувати основні залізовмісні фази.

Для оцінки адсорбційної ефективності наночастинок проводилися експериментальні дослідження із використанням модельних ґрунтових систем, забруднених важкими металами. У ході експерименту досліджувався вплив кислотності середовища (pH), часу контакту та концентрації наночастинок на ефективність видалення забруднювачів. Після завершення процесу адсорбції проводився повторний аналіз вмісту важких металів у ґрунтових зразках[22].

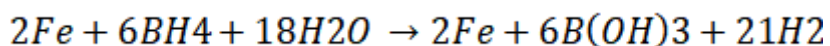
3.2 Методика синтезу композитних наночастинок на основі заліза

Методика синтезу композитних наночастинок на основі заліза передбачає проведення багатостадійного процесу отримання нанорозмірного матеріалу із заданими фізико-хімічними властивостями. Одним із найбільш поширених і ефективних способів синтезу є метод хімічного відновлення солей феруму у водному середовищі з подальшим формуванням композитної структури. Для синтезу використовують солі дво- та тривалентного заліза, найчастіше ферум(II) сульфат $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ та ферум(III) хлорид $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, які виступають

джерелом іонів Fe^{2+} та Fe^{3+} . Як відновник застосовують натрій борогідрид NaBH_4 , а стабілізатором і матрицею для формування композиту можуть бути полімерні речовини, активоване вугілля, кремнезем, бентоніт, цеоліт або органічні сполуки.

На початковому етапі готують водні розчини солей заліза необхідної концентрації. Для цього розраховану масу реагентів розчиняють у дистильованій воді при постійному перемішуванні магнітною мішалкою. З метою запобігання окисненню іонів Fe^{2+} процес проводять в інертному середовищі або за умов мінімального контакту з киснем повітря. Після отримання однорідного розчину до нього додають матеріал-носії або стабілізатор, який забезпечує рівномірний розподіл наночастинок і запобігає їх агрегації. Суміш перемішують до утворення стабільної суспензії[23].

Далі здійснюють процес відновлення іонів заліза. Для цього розчин NaBH_4 повільно додають крапельно до реакційної суміші при інтенсивному перемішуванні. Реакцію проводять при кімнатній температурі або в охолоджених умовах для контролю швидкості утворення наночастинок. У процесі відновлення спостерігається зміна кольору розчину від жовто-коричневого до чорного, що свідчить про формування наночастинок нульвалентного заліза. Основна реакція відновлення може бути описана рівнянням:



Для дослідження використовувались декілька зразків ґрунту які були дослідженні на XRF Expert 4L та за допомогою рентгено-флуоресцентного аналізатора Expert 4L Всі зразки були відібранні в полі з дотриманням всіх правил відбору ґрунтових проб. З результатами дослідження можна ознайомитись в таблиці 3.1[40].

Таблиця 31 –.Результати замірів проб ґрунту

Елемент	Масова частка%							
	Зразок 1.1	Зразок 1.2	Зразок 2.1	Зразок 2.2	Зразок 3.1	Зразок3.2	Зразок4.1	Зразок 4.2
O	47.301%	47.006	47.192	47.433	47.618	47.228	47.182	47.865
Mg	2.640	1.459	1.598	1.466	1.679	1.550	1.386	1.196
Al	3.685	4.176	4.074	4.464	4.459	5.291	5.285	3.961
Si	32.942	32.225	32.852	33.024	33.309	32.221	32.090	34.096
P	0.149	0.407	0.228	0.273	0.101	0.126	0.112	0.154
S	0.112	0.145	0.093	0.094	0.123	0.072	0.087	0.174
K	6.221	6.456	6.448	6.307	5.848	6.345	6.121	5.315
Ca	1.994	3.050	2.424	2.181	1.098	0.772	1.002	2.305
Ti	0.785	0.644	0.704	0.701	0.696	0.697	0.747	0.552
Mn	0.158	0.194	0.172	0.173	0.163	0.179	0.178	0.124
Fe	3.838	4.005	4.042	3.743	4.769	5.317	5.634	4.092
Zr	0.065	0.060	0.062	54	435	474	413	353
V (ppm)	0.00201	0.00218	0.00179	0	0	0.00205	0.00196	0
Cr (ppm)	0.00151	0.00150	0.00125	0.00103	0.00140	0.00117	0.00138	0.00143
Ni (ppm)	0.0061	0.0068	0.0063	0.0059	0.0078	0.0077	0.0087	0.0069
Cu (ppm)	0.0043	59	50	49	0.0056	0.0061	0.0067	0.0054
Zn (ppm)	0.00150	240	245	204	0.00179	0.00166	0.00186	0.00186
Ga (ppm)	0.0030	0.0022	0.0025	0.0025	0.0027	0.0038	0.0030	0.0019
As (ppm)	0	0	0.0025	0.0011	0	0	0	0.0011
Rb (ppm)	0.00104	0.00137	0.00136	0.00120	0.00133	0.00146	0.00150	0.00104
Sr (ppm)	0.00171	0.00310	0.00262	0.00193	0.00160	0.00213	0.00310	0.00133
Y (ppm)	0.0040	0.0030	0.0014	0.0031	0.0028	0.0042	0.0039	0.0029
Nb (ppm)	0	0.0025	0	0	0.0025	0	0.0029	0.0021
Ba (ppm)	0	0.00385	0	0	0	0.00388	0	0.00421
Pb (ppm)	0.0095	0.0084	0	0.0061	0.0097	0.00100	0.00115	0.0076
Pt (ppm)	0.0047	0	0	0	0	0	0	0.0034

В відповідності з відібраними зразками були визначені речовини вміст яких різко коливається в різних точках відбору , що свідчить про деяке перевищення

конкретних забруднювачів в визначених ділянках. На Рис.х 3.2. , 3.2. , 3.2., 3.2., 3.2. можна ознайомитись зтим на які саме зразки припадають піки вибраних забруднювачів

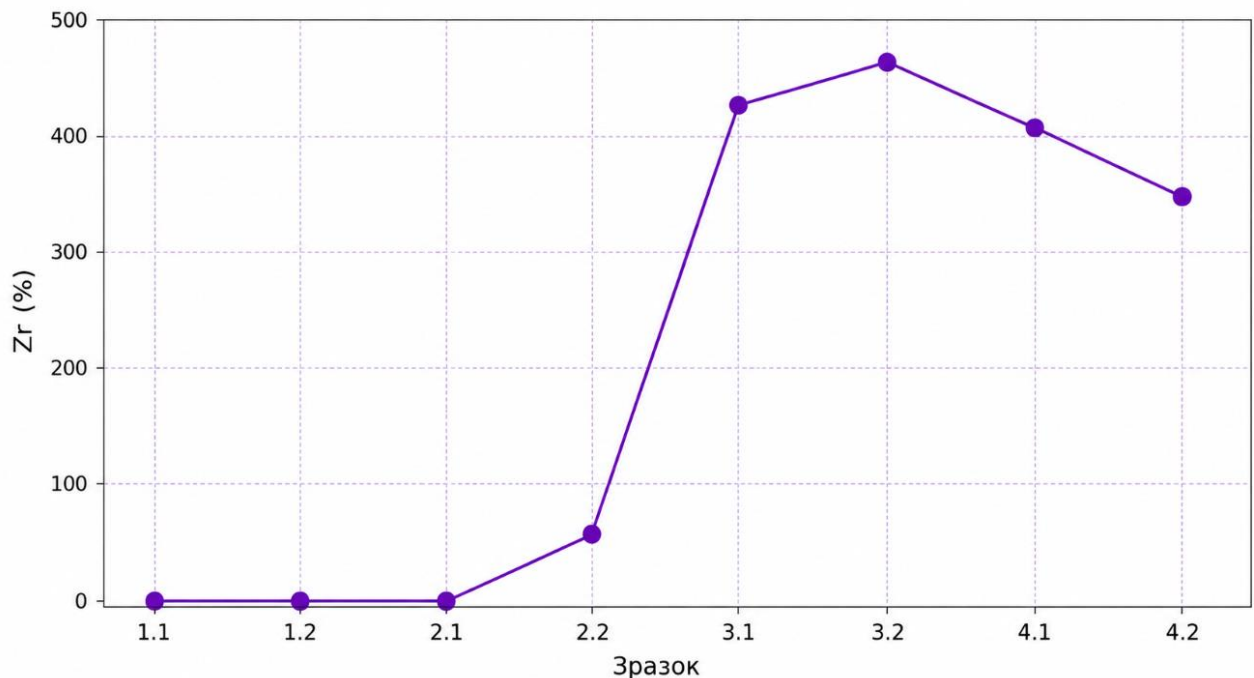


Рис. 3.1 – Порівняння вмісту Цирконію у зразках

Цирконій (Zr) є хімічним елементом IV групи періодичної системи, який широко використовується в металургії, керамічній промисловості, виробництві вогнетривких матеріалів та ядерній енергетиці завдяки високій корозійній стійкості та хімічній інертності. У природних умовах він переважно входить до складу мінералу циркону (ZrSiO_4). Відповідно до наказу МОЗ України №52 від 14.01.2020, цирконій та його неорганічні сполуки належать до 3 класу небезпеки, тобто є помірно небезпечними речовинами. Для атмосферного повітря встановлено максимальну разову гранично допустиму концентрацію $0,02 \text{ мг/м}^3$ та середньодобову – $0,01 \text{ мг/м}^3$. Для ґрунтів окремих нормативів ГДК цирконію не встановлено, тому оцінка його вмісту здійснюється шляхом порівняння з фоновими концентраціями. Незважаючи на відносно низьку токсичність, підвищений вміст цирконію може свідчити про накопичення важких мінералів у ґрунті та створювати ризик утворення пилу, який при тривалому вдиханні негативно впливає на органи дихання. Водночас через

низьку розчинність і слабку міграційну здатність цирконій вважається менш небезпечним для ґрунтових екосистем порівняно з такими важкими металами, як свинець, кадмій, нікель або хром. У досліджених зразках вміст цирконію перебуває в межах 353–650 ppm, що перевищує середній фоновий рівень для більшості ґрунтів, однак не свідчить про критичне забруднення і, ймовірно, пов'язане з природними особливостями мінералогічного складу досліджуваного субстрату.

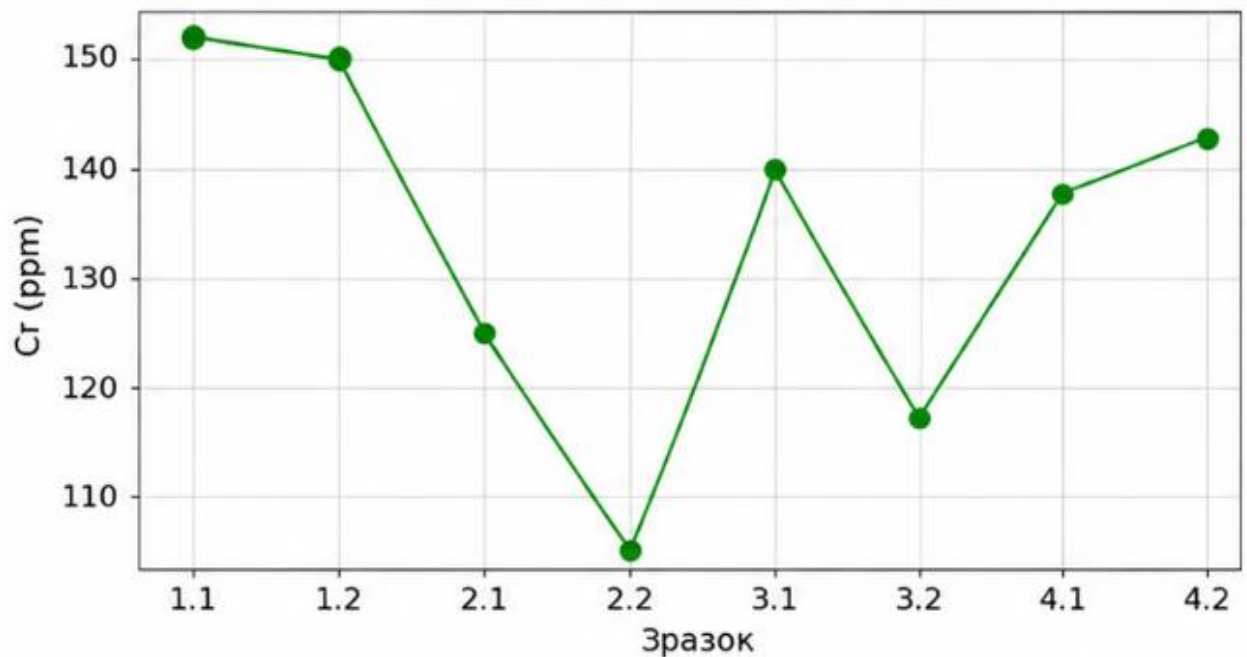


Рис. 3.2 –Порівняння вмісту Хрому у зразках

Хром (Cr) є перехідним металом, який широко використовується у металургії, машинобудуванні, гальванічному виробництві, хімічній промисловості та виробництві нержавіючих сталей. У навколишньому середовищі хром може перебувати переважно у двох формах: тривалентній Cr(III) та шестивалентній Cr(VI). Сполуки Cr(III) характеризуються відносно низькою токсичністю та є менш рухомими у ґрунті, тоді як Cr(VI) є значно токсичнішим, канцерогенним і здатним легко мігрувати в навколишньому середовищі. Відповідно до наказу МОЗ України №52 від 14.01.2020, сполуки шестивалентного хрому належать до 1 класу небезпеки надзвичайно небезпечних речовин. Потрапляючи у ґрунт, хром може пригнічувати активність ґрунтової мікрофлори, знижувати родючість, порушувати ріст і розвиток рослин, а також накопичуватися в

харчових ланцюгах. За результатами дослідження вміст хрому у зразках становить 103–151 ppm, причому максимальні концентрації зафіксовано у зразках 1.1 та 1.2 (151 і 150 ppm відповідно), а мінімальну у зразку 2.2 (103 ppm). Такі значення свідчать про помітне накопичення хрому в досліджуваному середовищі та потребують контролю, оскільки за тривалого надходження цього елемента можливий негативний вплив на ґрунтові екосистеми та здоров'я людини.

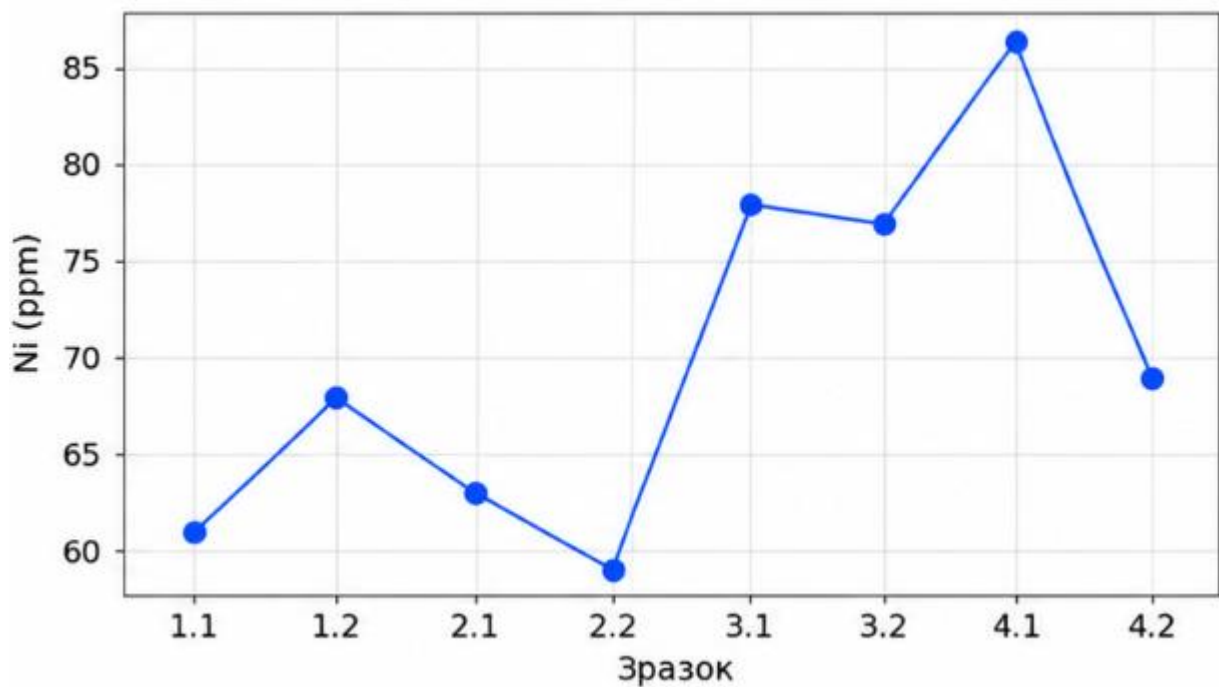


Рис. 3.3 – Порівняння вмісту Нікелю у зразках

Нікель (Ni) є важким металом, який широко використовується у металургії, машинобудуванні, електротехнічній та хімічній промисловості, зокрема для виробництва нержавіючих сталей, сплавів і акумуляторів. У природних умовах нікель присутній у ґрунтах у незначних концентраціях, проте його вміст може суттєво зростати внаслідок техногенного впливу. Відповідно до наказу МОЗ України №52 від 14.01.2020, нікель та його неорганічні сполуки належать до 2 класу небезпеки високонебезпечних речовин. Потрапляючи у ґрунт, нікель здатний накопичуватися в рослинах, пригнічувати розвиток ґрунтових мікроорганізмів, знижувати біологічну активність ґрунту та порушувати процеси живлення рослин. Надлишок нікелю може викликати токсичні ефекти у живих організмів, а при тривалому надходженні до організму людини

спричиняти алергічні реакції, ураження дихальної системи та підвищувати ризик розвитку онкологічних захворювань. За результатами проведеного аналізу вміст нікелю у досліджених зразках становить від 59 до 87 ppm. Найвищі концентрації зафіксовані у зразку 4.1 (87 ppm), а найнижчі у зразку 2.2 (59 ppm). Отримані значення свідчать про наявність нікелю в усіх досліджених зразках та можуть вказувати на його накопичення в ґрунтовому середовищі, що потребує подальшого екологічного контролю та оцінки можливих джерел надходження.

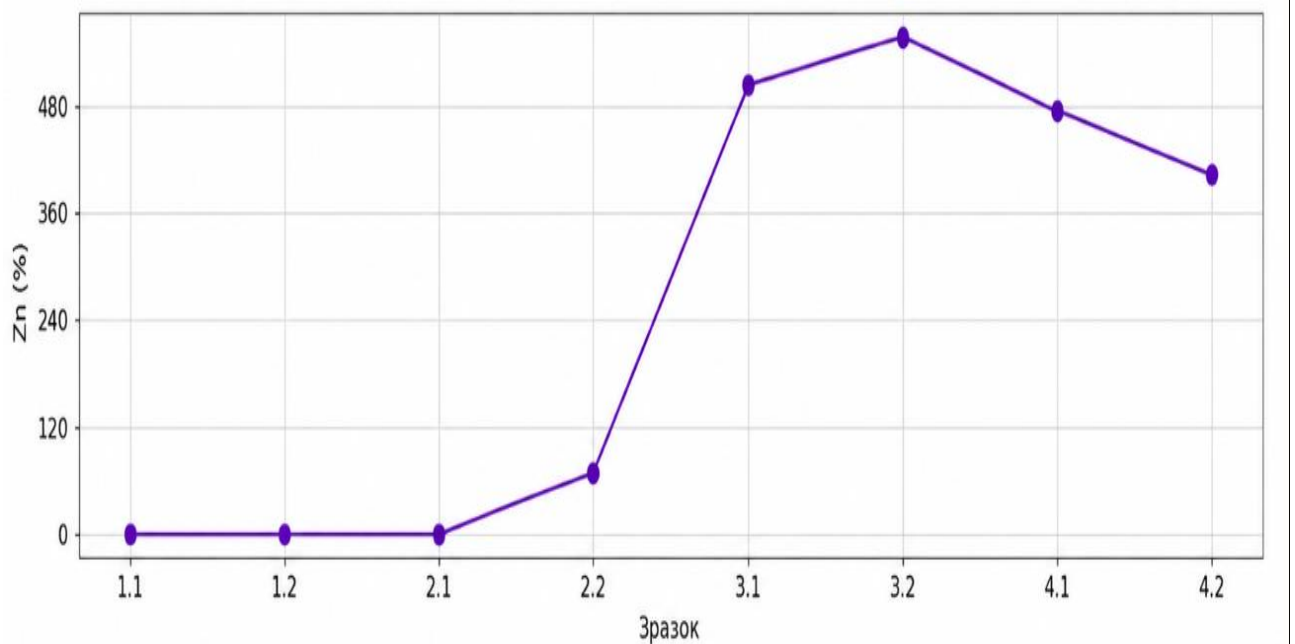


Рис. 3.4 – Порівняння вмісту Цинку у зразках

Цинк (Zn) є важливим мікроелементом, необхідним для нормального функціонування живих організмів, оскільки бере участь у роботі багатьох ферментних систем, процесах росту та обміну речовин. Він широко використовується в металургії, машинобудуванні, виробництві сплавів, акумуляторів, добрив і засобів захисту рослин. Відповідно до наказу МОЗ України №52 від 14.01.2020, цинк та його сполуки належать до 3 класу небезпеки помірно небезпечних речовин. У ґрунті цинк є одним із найпоширеніших мікроелементів, проте його надлишкове накопичення може негативно впливати на ґрунтові мікроорганізми, порушувати ферментативну активність, пригнічувати ріст рослин та знижувати їх продуктивність. За високих концентрацій цинк здатний накопичуватися в рослинній біомасі та

надходити до харчового ланцюга, створюючи ризик для здоров'я людини й тварин. За результатами проведених досліджень вміст цинку у зразках становить від 150 до 245 ppm. Найвищі концентрації зафіксовано у зразках 2.1 (245 ppm) та 1.2 (240 ppm), а найнижчу – у зразку 1.1 (150 ppm). Отримані значення свідчать про підвищений вміст цинку порівняно з типовими фоновими концентраціями багатьох ґрунтів, що може бути пов'язано як з природними особливостями ґрунтоутворюючих порід, так і з впливом антропогенних джерел забруднення, тому потребує подальшої екологічної оцінки.

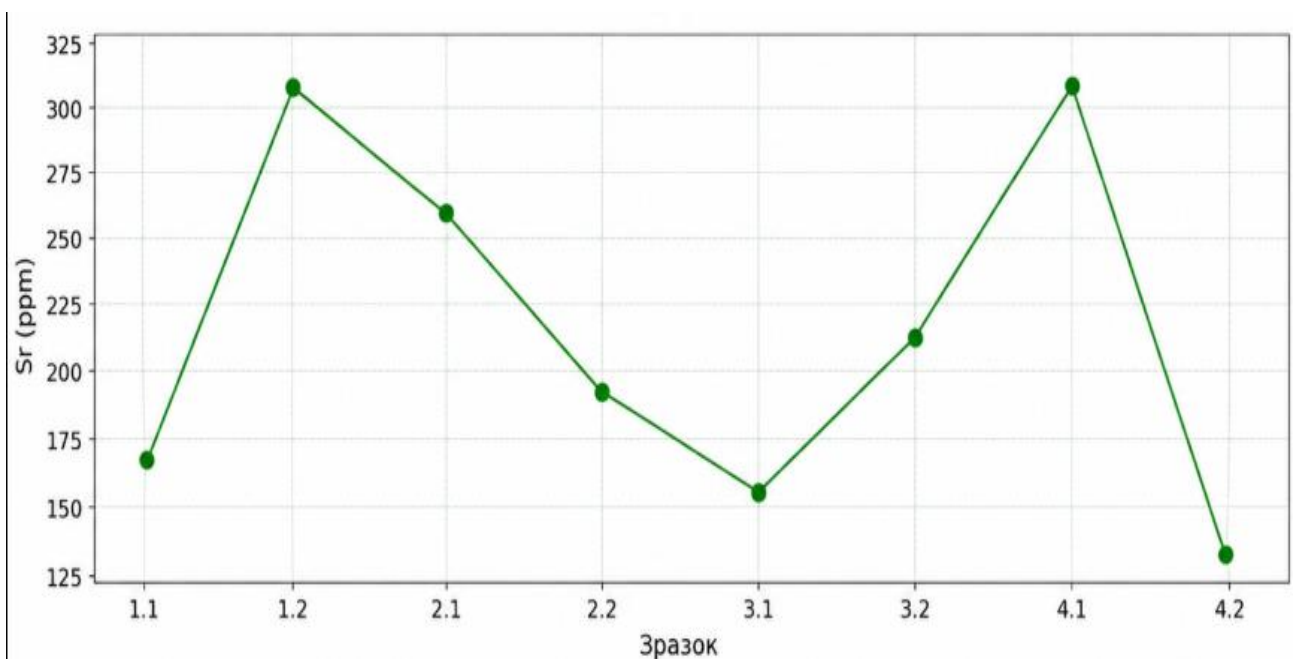


Рис. 3.5 – Порівняння вмісту Стронцію у зразках

Стронцій (Sr) є лужноземельним металом II групи періодичної системи, який за своїми хімічними властивостями подібний до кальцію. У природних умовах він входить до складу багатьох мінералів і є природним компонентом ґрунтів та гірських порід. Стронцій широко використовується у виробництві кераміки, скла, електронних компонентів, піротехнічних виробів та магнітних матеріалів. Відповідно до наказу МОЗ України №52 від 14.01.2020, сполуки стронцію належать до 3 класу небезпеки, тобто є помірно небезпечними речовинами. У ґрунті стронцій здатний поводитися подібно до кальцію та накопичуватися в рослинах, особливо за умов підвищеної кислотності середовища. Надлишковий вміст стронцію може порушувати кальцієвий обмін у рослин і тварин, впливати

на процеси формування кісткової тканини та знижувати біологічну активність ґрунту. За результатами проведеного аналізу вміст стронцію у досліджених зразках становить від 133 до 310 ppm. Найвищі концентрації встановлені у зразках 1.2 та 4.1 (310 ppm), тоді як найнижча концентрація зафіксована у зразку 4.2 (133 ppm). Отримані значення свідчать про підвищений вміст стронцію в окремих зразках порівняно з типовими фоновими концентраціями ґрунтів, що може бути зумовлено як природними геохімічними особливостями досліджуваної території, так і впливом техногенних факторів. Проте зафіксовані концентрації не свідчать про критичний рівень забруднення, хоча потребують подальшого моніторингу та оцінки можливих джерел надходження елемента до ґрунтового середовища.

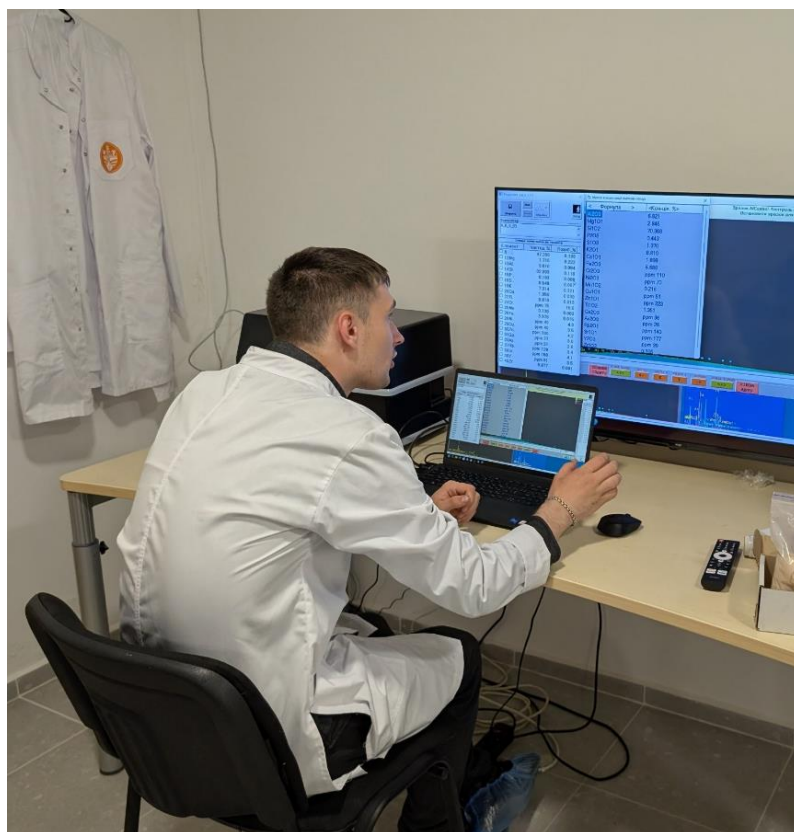


Рис. 3.6 – Робота над зразками

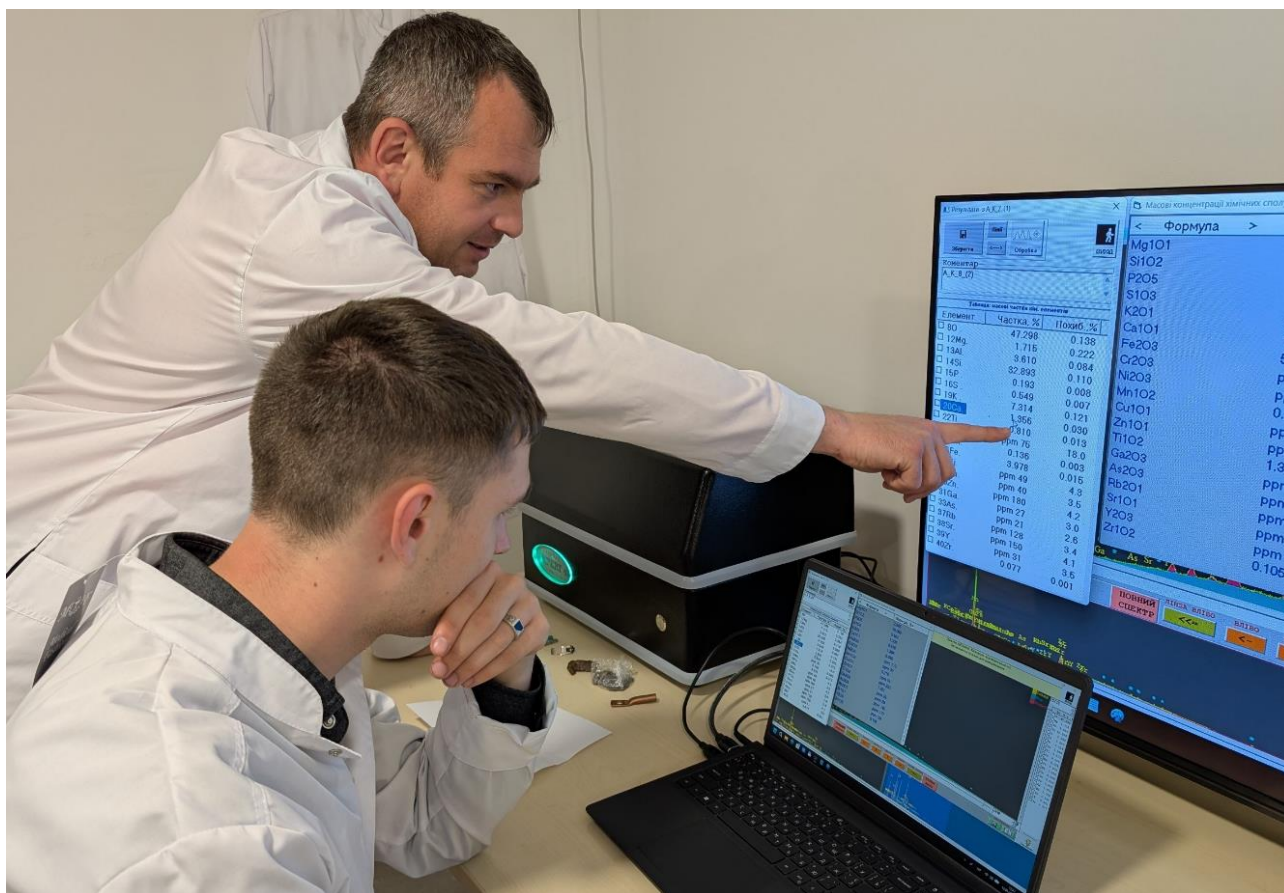


Рис. 3.6 – визначаємо елемент з найбільшим вмістом у нашому зразку дослідження

Висновки до розділу 3

За результатами рентгенофлуоресцентного аналізу встановлено, що досліджувані ґрунти характеризуються переважанням мінеральної складової, представленої переважно киснем (47,0–47,9 %), кремнієм (32,2–34,1 %), алюмінієм (3,7–5,3 %), калієм (5,3–6,5 %) та залізом (3,7–5,6 %). Такий елементний склад свідчить про домінування силікатних і алюмосилікатних мінералів та є характерним для мінеральних ґрунтів.

Серед важких металів найбільші концентрації зафіксовано для цинку, міді, нікелю, свинцю та хрому. Вміст цинку досягає 204–245 ppm у зразках 1.2, 2.1 та 2.2, що свідчить про його локальне накопичення в ґрунтовому середовищі. Концентрація міді у цих же зразках становить 49–59 ppm. Підвищений вміст цинку та міді може бути пов'язаний із техногенним навантаженням і є потенційним фактором погіршення екологічного стану ґрунтів. Вміст нікелю змінюється в межах 5,9–8,7 ppm, що свідчить про його

відносно рівномірний розподіл у досліджуваних зразках. Концентрація свинцю становить від 1,0 до 9,7 ppm, а максимальні значення зафіксовано у зразках 1.1 та 3.1. Вміст хрому перебуває в межах 1,03–1,51 ppm. Незважаючи на відносно невисокі концентрації, нікель, свинець і хром належать до токсичних елементів, які здатні накопичуватися у ґрунті та негативно впливати на його біологічну активність.

Підвищені концентрації цирконію встановлено у всіх досліджуваних зразках. Його вміст коливається від 353 до 474 ppm, а максимальні значення зафіксовано у зразках 3.1 та 3.2. Цирконій характеризується низькою рухливістю та переважно входить до складу стійких мінеральних фаз, тому його присутність пов'язана насамперед із природними особливостями мінералогічного складу ґрунтів. Концентрація стронцію становить 1,33–3,10 ppm. Найвищий вміст спостерігається у зразках 1.2 та 4.1. Наявність стронцію обумовлена як природними геохімічними процесами, так і можливим антропогенним впливом, а його поведінка в ґрунті значною мірою визначається взаємодією зі сполуками кальцію.

Отримані результати свідчать про наявність у досліджуваних ґрунтах комплексу потенційно небезпечних металів, серед яких найбільший інтерес для подальших досліджень становлять цинк, мідь, нікель, свинець та хром. Саме ці елементи можуть бути використані як основні індикатори оцінки ефективності очищення ґрунтів із застосуванням композитних наночастинок нульвалентного заліза. Водночас високий вміст феруму та мінеральних компонентів створює сприятливі умови для перебігу процесів адсорбції, осадження та іммобілізації важких металів у ґрунтовому середовищі.

РОЗДІЛ 4. ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО ЗАСТОСУВАННЯ КОМПОЗИТНИХ НАНОЧАСТИНОК НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ҐРУНТІВ

4.1 Обґрунтування доцільності використання наночастинок феруму для ремедіації забруднених ґрунтів

Забруднення ґрунтів важкими металами є однією з найбільш складних екологічних проблем, оскільки такі забруднювачі не розкладаються природним шляхом, здатні тривалий час зберігатися у ґрунтовому середовищі, накопичуватися у верхніх горизонтах ґрунту та переходити у рослини, підземні води і харчові ланцюги. На відміну від багатьох органічних речовин, важкі метали не піддаються повній мінералізації, тому основним завданням ремедіації є їх вилучення, зв'язування або переведення у менш рухомі та менш токсичні форми. Саме тому пошук ефективних, економічно доцільних і екологічно безпечних технологій очищення ґрунтів є важливим напрямом сучасних природоохоронних досліджень.

Традиційні методи очищення ґрунтів, такі як екскавація, промивання, термічна обробка, хімічне осадження або фіторемедіація, мають певні переваги, однак часто супроводжуються суттєвими обмеженнями. Механічне вилучення забрудненого шару ґрунту є ефективним, але потребує значних фінансових витрат, порушує природну структуру ґрунтового покриву та створює проблему подальшого зберігання або утилізації забрудненого матеріалу. Промивання ґрунту дозволяє зменшити концентрацію забруднювачів, проте потребує спеціального обладнання і супроводжується утворенням забруднених промивних розчинів. Біологічні методи є більш екологічно м'якими, але їх ефективність значною мірою залежить від кліматичних умов, типу ґрунту, виду забруднювача та може потребувати тривалого часу.

У цьому контексті використання композитних наночастинок на основі заліза є перспективним напрямом ремедіації ґрунтів, забруднених важкими металами. Наночастинки нульвалентного заліза мають високу реакційну

здатність, значну питому поверхню, сорбційні властивості та здатність вступати в окисно-відновні реакції. Завдяки цим властивостям вони можуть взаємодіяти з іонами важких металів, знижуючи їх рухливість, біодоступність і токсичність. Особливе значення має те, що наночастинки феруму можуть застосовуватися безпосередньо у ґрунтовому середовищі, тобто без необхідності повного вилучення забрудненого шару ґрунту.

Доцільність використання наночастинок феруму пояснюється насамперед їх здатністю до відновлення токсичних форм металів. Наприклад, шестивалентний хром Cr(VI), який є високотоксичним, рухомим і небезпечним для живих організмів, під впливом нульвалентного заліза може переходити у тривалентну форму Cr(III), що характеризується значно меншою токсичністю та нижчою рухливістю у ґрунті. Подібні процеси можуть відбуватися і з іншими металами, коли внаслідок взаємодії з поверхнею наночастинок або продуктами їх окиснення забруднювачі переходять у малорозчинні сполуки.

Важливим механізмом дії наночастинок феруму є адсорбція. Завдяки малому розміру частинок і великій площі активної поверхні вони здатні ефективно зв'язувати іони важких металів. У процесі контакту з ґрунтовим розчином на поверхні наночастинок утворюються оксиди та гідроксиди заліза, які додатково виконують роль сорбентів. Це сприяє закріпленню забруднювачів у твердій фазі ґрунту та зменшує ймовірність їх міграції у підземні води або надходження до рослин. [37]

Ще однією перевагою використання наночастинок феруму є можливість їх модифікації та створення композитних матеріалів. У чистому вигляді наночастинки нульвалентного заліза можуть швидко агрегуватися, що знижує їх активну поверхню та ефективність взаємодії із забруднювачами. Використання стабілізаторів або носіїв дозволяє покращити дисперсність частинок, підвищити їх стійкість у ґрунтовому середовищі та забезпечити більш рівномірний контакт із забрудненими ділянками. Саме композитні наночастинки є більш перспективними для практичного застосування, оскільки

поєднують реакційну здатність заліза з додатковими сорбційними або стабілізувальними властивостями матеріалу-носія.

З практичної точки зору застосування наночастинок феруму є доцільним для локального очищення ділянок із підвищеним вмістом важких металів, зокрема поблизу промислових підприємств, транспортних магістралей, місць накопичення відходів, територій колишньої виробничої діяльності або техногенно порушених земель. Така технологія може бути використана як самостійний метод ремедіації або у поєднанні з іншими підходами, наприклад фіторемедіацією, внесенням органічних сорбентів, регулюванням кислотності ґрунту чи створенням геохімічних бар'єрів.

Екологічна доцільність використання наночастинок феруму полягає у тому, що залізо є відносно поширеним елементом у природному середовищі, а продукти його окиснення оксиди та гідроксиди феруму можуть входити до складу природних ґрунтових мінералів. Це знижує потенційну небезпеку порівняно з деякими синтетичними реагентами. Водночас застосування наноматеріалів потребує обов'язкового контролю, оскільки їх поведінка у ґрунті залежить від рН, вологості, гранулометричного складу, вмісту органічної речовини та наявності інших іонів.

Використання наночастинок феруму має також економічне обґрунтування. Порівняно з методами, що передбачають повне вилучення і транспортування забрудненого ґрунту, технологія *in situ* дозволяє зменшити витрати на земляні роботи, перевезення та захоронення. Крім того, можливість локального внесення наночастинок безпосередньо у забруднену зону робить цей метод придатним для обробки окремих ділянок із підвищеною концентрацією металів. Це особливо важливо для територій, де повна заміна ґрунту є технічно складною або економічно недоцільною. [41]

Отже, доцільність використання композитних наночастинок на основі заліза для ремедіації забруднених ґрунтів визначається сукупністю їх фізико-хімічних, екологічних і технологічних переваг. Вони здатні знижувати токсичність і рухливість важких металів, працювати безпосередньо у

грунтовому середовищі, поєднувати механізми адсорбції, відновлення та іммобілізації, а також застосовуватися у складі комбінованих технологій очищення. Разом із тим практичне впровадження такого методу повинно супроводжуватися попереднім лабораторним тестуванням, оцінкою властивостей конкретного ґрунту, контролем концентрації наноматеріалу та подальшим екологічним моніторингом ділянки після проведення ремедіаційних заходів.

4.2 Технологічна схема застосування композитних наночастинок у ґрунтовому середовищі

Технологічна схема застосування композитних наночастинок на основі заліза у ґрунтовому середовищі передбачає послідовне виконання комплексу підготовчих, технологічних і контрольних операцій, спрямованих на зниження концентрації, рухливості та біодоступності важких металів у забрудненому ґрунті. Основною метою такої схеми є забезпечення ефективного контакту наночастинок із забруднювачами, створення умов для перебігу процесів адсорбції, відновлення, осадження та іммобілізації металів, а також подальший контроль екологічного стану ґрунту після обробки.

Застосування композитних наночастинок у ґрунті може здійснюватися двома основними способами: *in situ*, тобто безпосередньо на місці забруднення без вилучення ґрунту, та *ex situ*, коли забруднений ґрунт попередньо вилучають, обробляють наноматеріалом у спеціально підготовлених умовах, а потім повертають або передають на подальше використання чи утилізацію. Для практичного використання найбільш доцільним є метод *in situ*, оскільки він дозволяє зменшити витрати на транспортування ґрунту, зберегти структуру ґрунтового покриву та мінімізувати механічне порушення території. [26]

Загальна технологічна схема застосування композитних наночастинок на основі заліза у ґрунтовому середовищі може бути представлена у такій послідовності:

Обстеження забрудненої ділянки → Відбір і аналіз ґрунтових проб → Визначення типу забруднення та властивостей ґрунту → Підбір складу композитних наночастинок → Приготування робочої суспензії → Внесення наночастинок у ґрунт → Перемішування або ін'єкційне введення → Витримування та перебіг реакцій очищення → Контрольний аналіз ґрунту → Оцінка ефективності ремедіації → Подальший екологічний моніторинг.

На першому етапі проводиться попереднє обстеження території, під час якого визначають джерела забруднення, площу забрудненої ділянки, характер використання території та можливі шляхи міграції забруднювачів. Особливу увагу приділяють наявності промислових об'єктів, транспортних магістралей, складів відходів, місць несанкціонованого складування або зон техногенного навантаження. За результатами обстеження складають карту або схему ділянки із зазначенням потенційно найбільш забруднених зон. [22]

Наступним етапом є відбір ґрунтових проб. Проби доцільно відбирати з різних точок ділянки та з різних глибин, оскільки важкі метали можуть нерівномірно розподілятися у ґрунтовому профілі. Найчастіше забруднення концентрується у верхньому шарі ґрунту, однак у разі тривалого техногенного впливу або підвищеної кислотності можливе його проникнення у глибші горизонти. Відібрані зразки аналізують за вмістом важких металів, кислотністю, вологістю, гранулометричним складом, вмістом органічної речовини та іншими показниками, які впливають на ефективність застосування наночастинок.

Після проведення аналітичного контролю визначають тип забруднення та основні метали, які необхідно зв'язати або перевести у менш рухомі форми. Для ґрунтів, забруднених хромом, свинцем, кадмієм, нікелем, міддю або цинком, доцільним є використання композитних наночастинок на основі нульвалентного заліза, оскільки вони здатні брати участь в окисно-відновних процесах і виконувати функцію сорбенту. Особливо ефективним такий підхід є для зниження рухливості Cr(VI), який може відновлюватися до менш токсичної форми Cr(III). [17]

Важливим етапом технологічної схеми є підбір складу композитного матеріалу. У чистому вигляді наночастинки нульвалентного заліза можуть швидко агрегуватися, тобто злипатися між собою, що знижує площу їх активної поверхні та ефективність очищення. Тому доцільно використовувати композитні наночастинки, у складі яких залізо поєднується зі стабілізаторами або носіями. Як стабілізатори можуть застосовуватися органічні полімери, природні сорбенти, біовугілля, глинисті мінерали, цеоліти або інші матеріали, які покращують дисперсність частинок і підвищують їх стійкість у ґрунтовому середовищі.

Перед внесенням у ґрунт композитні наночастинки готують у вигляді робочої суспензії. Для цього необхідну кількість наноматеріалу диспергують у водному середовищі до утворення однорідної суміші. Концентрація суспензії залежить від рівня забруднення, типу ґрунту, площі обробки та очікуваного ефекту ремедіації. Важливо, щоб суспензія мала достатню стабільність і не втрачала активності до моменту внесення у ґрунт. У лабораторних умовах суспензію можна додатково перемішувати або обробляти ультразвуком для кращого розподілу частинок.

Внесення композитних наночастинок у ґрунт може здійснюватися кількома способами. Для поверхневого забруднення доцільним є рівномірне розпилення або полив робочою суспензією з подальшим перемішуванням верхнього шару ґрунту. Такий спосіб забезпечує контакт наночастинок із забруднювачами, які зосереджені у верхньому горизонті. Якщо забруднення розташоване на більшій глибині, ефективнішим є ін'єкційне введення суспензії через свердловини або спеціальні інжектори. У цьому випадку наночастинки надходять безпосередньо у забруднений шар і можуть взаємодіяти з металами в зоні їх найбільшої концентрації.

Після внесення наночастинок у ґрунт необхідно забезпечити їх рівномірний розподіл і достатній час контакту із забруднювачами. У разі поверхневої обробки це може бути досягнуто шляхом механічного перемішування ґрунту. У разі ін'єкційного введення важливу роль відіграють

вологість, пористість і проникність ґрунту, які визначають здатність суспензії переміщуватися у ґрунтовому середовищі. Оптимальна вологість сприяє кращому контакту між наночастинками і забруднювачами, тоді як надмірне зволоження може підвищити ризик міграції частинок за межі обробленої зони. [16]

У процесі взаємодії композитних наночастинок із важкими металами відбуваються кілька основних механізмів очищення. Перший механізм адсорбція, за якої іони металів закріплюються на поверхні наночастинок або продуктів їх окиснення. Другий механізм відновлення, характерне для металів, які можуть змінювати ступінь окиснення. Третій механізм осадження, унаслідок якого забруднювачі переходять у малорозчинні сполуки. Четвертий механізм іммобілізація, тобто закріплення металів у ґрунті в менш рухомій і менш біодоступній формі.

Після завершення періоду взаємодії необхідно провести контрольний відбір проб ґрунту. Контрольні проби відбирають з тих самих точок і глибин, що й до обробки, для можливості порівняння результатів. У пробах визначають залишковий вміст важких металів, зміну їх рухомих форм, рН ґрунту, вологість і загальний стан ґрунтового середовища. Ефективність очищення оцінюють шляхом порівняння початкових і кінцевих концентрацій забруднювачів.

Для оцінки результативності застосування композитних наночастинок може використовуватися показник ефективності очищення, який визначається у відсотках за формулою:

$$E = ((C_0 - C_1) / C_0) \times 100 \%,$$

де E ефективність очищення, %;

C₀ початкова концентрація важкого металу у ґрунті, мг/кг;

C₁ концентрація важкого металу після обробки, мг/кг.

Якщо після першого циклу обробки концентрація важких металів залишається підвищеною, технологічна схема може передбачати повторне внесення наночастинок або поєднання цього методу з іншими заходами. Наприклад, для підвищення ефективності очищення можна додатково

застосовувати фіторемедіацію, внесення органічних сорбентів, вапнування кислих ґрунтів або створення геохімічних бар'єрів. Комбінований підхід дозволяє підвищити стабільність результату та зменшити ризик повторної мобілізації металів.

Окреме значення має екологічний моніторинг після проведення ремедіаційних заходів. Він повинен включати періодичний контроль вмісту важких металів, оцінку стану рослинності, аналіз ґрунтової біоти та контроль можливого переміщення забруднювачів у підземні води. Такий моніторинг дозволяє оцінити довготривалу ефективність застосування наночастинок і своєчасно виявити можливі негативні зміни у ґрунтовому середовищі.

Отже, технологічна схема застосування композитних наночастинок на основі заліза у ґрунтовому середовищі повинна включати попереднє обстеження ділянки, лабораторний аналіз ґрунту, підбір складу наноматеріалу, приготування робочої суспензії, її внесення у забруднений ґрунт, забезпечення контакту з важкими металами, контроль ефективності очищення та подальший екологічний моніторинг. Такий підхід дозволяє не лише зменшити концентрацію та рухливість важких металів, але й забезпечити більш безпечне використання забруднених територій у майбутньому. [37]

4.3 Екологічні ризики та обмеження використання nZVI

Незважаючи на значні переваги наночастинок нульвалентного заліза у процесах очищення ґрунтів від важких металів, їх використання потребує обережного підходу та попередньої екологічної оцінки. nZVI характеризуються високою реакційною здатністю, здатністю до адсорбції, відновлення та іммобілізації забруднювачів, однак саме ці властивості можуть зумовлювати певні ризики для ґрунтового середовища. Тому під час практичного застосування таких матеріалів необхідно враховувати не лише ефективність очищення, а й можливий вплив наночастинок на ґрунтову біоту, рослини, водне середовище та загальну стабільність екосистеми.

Одним із основних екологічних ризиків є можливий вплив nZVI на ґрунтові мікроорганізми. Ґрунт є складною біологічною системою, у якій бактерії, гриби, актиноміцети та інші мікроорганізми беруть участь у розкладі органічної речовини, кругообігу азоту, фосфору, сірки та формуванні родючості. Надмірне внесення наночастинок заліза може змінювати умови існування мікробних угруповань, впливати на активність ферментів і порушувати природні біохімічні процеси. Особливо чутливими можуть бути мікроорганізми, які беруть участь у процесах нітрифікації, денітрифікації та гумусоутворення. [33]

Іншим ризиком є можливе накопичення наночастинок або продуктів їх перетворення у ґрунті. Після потрапляння у ґрунтове середовище nZVI поступово окиснюються з утворенням оксидів і гідроксидів заліза. У помірних кількостях такі сполуки не є небезпечними, оскільки залізо є природним компонентом ґрунту. Однак надмірне накопичення продуктів окиснення може змінювати фізико-хімічні властивості ґрунту, впливати на його кислотність, окисно-відновний потенціал, сорбційну здатність і доступність поживних елементів для рослин.

Важливим обмеженням використання nZVI є їх нестабільність у природному середовищі. Наночастинки нульвалентного заліза мають високу хімічну активність, тому швидко реагують з киснем, водою та іншими компонентами ґрунтового розчину. Унаслідок цього вони можуть втрачати активність ще до повної взаємодії із забруднювачами. Крім того, частинки здатні агрегуватися, тобто злипатися між собою, що зменшує площу активної поверхні та знижує ефективність очищення. Саме тому для практичного застосування доцільно використовувати не чисті nZVI, а композитні або стабілізовані наночастинки.

Ще одним екологічним ризиком є можлива міграція наночастинок у ґрунтовому профілі. У піщаних, малогумусних або добре проникних ґрунтах частинки можуть переміщуватися разом із водою у глибші горизонти. Це створює ризик їх потрапляння у підземні води, особливо якщо обробка

проводиться на ділянках із високим рівнем ґрунтових вод. Такий ризик є нижчим у важких глинистих ґрунтах, де частинки краще затримуються, але у будь-якому випадку перед застосуванням технології необхідно враховувати гранулометричний склад, пористість, вологість і гідрогеологічні умови території.

Окремої уваги потребує можливість вторинної мобілізації важких металів. Основна мета використання $nZVI$ полягає у зменшенні рухливості та токсичності металів. Проте за зміни умов середовища, наприклад при зниженні pH , зміні вологості або окисно-відновного потенціалу, частина раніше зв'язаних металів може знову перейти у більш рухомі форми. Це означає, що одноразове внесення наночастинок не завжди гарантує довготривалу стабільність результату. Саме тому після ремедіації необхідний систематичний моніторинг стану ґрунту[21].

Використання $nZVI$ також має технологічні обмеження. Ефективність очищення залежить від типу забруднювача, його початкової концентрації, форми перебування у ґрунті, pH , вологості, вмісту органічної речовини та наявності інших іонів. Наприклад, у ґрунтах із високим вмістом органічної речовини метали можуть бути міцно зв'язані з гумусовими сполуками, що ускладнює їх контакт із наночастинками. У кислих ґрунтах може підвищуватися рухливість деяких металів, а в лужних умовах змінюється характер осадження та адсорбції. Тому універсальної дози $nZVI$ для всіх типів ґрунтів не існує.

До обмежень слід віднести і складність рівномірного розподілу наночастинок у ґрунтовому середовищі. У лабораторних умовах контакт між наночастинками і забруднювачами можна забезпечити шляхом перемішування, однак у польових умовах це зробити значно складніше. При поверхневому внесенні частинки можуть залишатися переважно у верхньому шарі ґрунту, тоді як забруднення може бути розташоване глибше. При ін'єкційному введенні ефективність залежить від проникності ґрунту, тиску подачі суспензії та рівномірності її поширення у забрудненому горизонті.

Окремим питанням є вплив $nZVI$ на рослини. З одного боку, зменшення рухливості важких металів сприяє зниженню їх надходження у рослинні організми. З іншого боку, надлишок заліза або зміна властивостей ґрунтового середовища може впливати на доступність інших елементів живлення, зокрема фосфору, марганцю, цинку та міді. Це може відображатися на рості, розвитку та фізіологічному стані рослин. Тому після внесення наночастинок доцільно проводити фітотестування або спостереження за станом рослинності на обробленій ділянці[19].

Потенційним ризиком є також недостатня вивченість довгострокової поведінки наноматеріалів у природних ґрунтових системах. У лабораторних дослідженнях можна отримати високі показники ефективності очищення, однак у реальних умовах на процес впливають сезонні зміни температури, вологості, діяльність ґрунтових організмів, опади, міграція води та інші фактори. Тому результати лабораторних експериментів не завжди можна безпосередньо переносити на польові умови без додаткової перевірки.

Для мінімізації екологічних ризиків застосування $nZVI$ необхідно дотримуватися кількох важливих вимог. Перед внесенням наночастинок слід проводити детальний аналіз ґрунту, визначати вміст важких металів, рН, вологість, гранулометричний склад, вміст гумусу та глибину забруднення. Дозу наноматеріалу потрібно підбирати експериментально з урахуванням властивостей конкретного ґрунту. Доцільно використовувати стабілізовані або композитні форми наночастинок, які мають меншу схильність до агрегації та контрольованішу поведінку у ґрунті.

Узагальнено основні ризики та обмеження використання $nZVI$ подано в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Екологічні ризики та обмеження використання nZVI у ґрунтовому середовищі

Ризик або обмеження	Можливий прояв	Заходи мінімізації
Вплив на ґрунтову мікрофлору	Зміна активності мікроорганізмів і ферментативних процесів	Контроль дози, біотестування, моніторинг ґрунтової біоти
Агрегація наночастинок	Зменшення активної поверхні та ефективності очищення	Використання стабілізаторів і композитних матеріалів
Міграція у ґрунтовому профілі	Потрапляння частинок у глибші горизонти або підземні води	Урахування типу ґрунту, вологості та гідрогеологічних умов
Вторинна мобілізація металів	Повторний перехід металів у рухомі форми	Контроль рН, окисно-відновного потенціалу та регулярний моніторинг
Вплив на рослини	Зміна доступності елементів живлення, пригнічення росту	Фітотестування та оцінка стану рослинності
Нерівномірний розподіл у ґрунті	Неповний контакт із забруднювачами	Оптимізація способу внесення: перемішування або ін'єкційне введення
Недостатня вивченість довгострокової дії	Невизначеність поведінки наноматеріалу з часом	Проведення польових випробувань і довготривалого спостереження

Отже, використання $nZVI$ для очищення ґрунтів від важких металів є перспективним, але потребує науково обґрунтованого та контрольованого підходу. Основними обмеженнями цієї технології є можлива агрегація частинок, їх міграція у ґрунті, вплив на мікроорганізми та рослини, а також ризик повторної мобілізації забруднювачів за зміни умов середовища. Тому практичне застосування композитних наночастинок на основі заліза повинно супроводжуватися попередніми лабораторними дослідженнями, вибором оптимальної дози, контролем властивостей ґрунту та систематичним екологічним моніторингом після проведення ремедіаційних заходів.

4.4 Заходи безпеки під час синтезу та використання наночастинок

Синтез і практичне використання композитних наночастинок на основі заліза потребують дотримання комплексу заходів безпеки, оскільки робота з наноматеріалами, хімічними реагентами та забрудненими ґрунтовими зразками може супроводжуватися певними ризиками для здоров'я людини та навколишнього середовища. Наночастинки нульвалентного заліза характеризуються високою реакційною здатністю, здатністю до окиснення, агрегації та утворення дрібнодисперсних суспензій. Тому під час їх одержання, зберігання, транспортування і внесення у ґрунт необхідно забезпечити контроль умов роботи та мінімізувати можливість неконтрольованого поширення наноматеріалів.

Основними потенційними небезпеками під час синтезу наночастинок є контакт із хімічними речовинами, вдихання дрібнодисперсних частинок або аерозолів, потрапляння реагентів на шкіру чи слизові оболонки, утворення побічних продуктів реакції, а також можливе забруднення робочих поверхонь. Особливу увагу слід приділяти тому, що наночастинки мають дуже малий розмір і можуть легко переноситися повітряними потоками або залишатися у вигляді тонкого шару на лабораторному обладнанні. Саме тому робота з ними

повинна проводитися у спеціально підготовленому приміщенні з належною вентиляцією та дотриманням правил лабораторної безпеки.

Під час лабораторного синтезу композитних наночастинок на основі заліза необхідно використовувати засоби індивідуального захисту: лабораторний халат, захисні рукавички, окуляри або захисний щиток, а за потреби респіратор або маску для захисту від аерозолів. Робоче місце повинно бути чистим, сухим і обладнаним витяжною шафою або локальною вентиляцією. Усі операції, пов'язані з утворенням суспензій, перемішуванням або перенесенням наноматеріалів, доцільно виконувати таким чином, щоб уникати розбризкування, пиління або випадкового потрапляння частинок у повітря[34].

Важливою умовою безпечної роботи є правильне зберігання реагентів і готових наночастинок. Хімічні речовини повинні зберігатися у щільно закритій тарі з відповідним маркуванням. На етикетці слід зазначати назву речовини, дату приготування, концентрацію, відповідальну особу та основні застереження щодо поводження. Готові суспензії наночастинок необхідно зберігати в герметичних ємностях, запобігаючи їх висиханню, оскільки сухі наноматеріали мають вищий ризик потрапляння у повітря у вигляді пилу.

Окрему увагу потрібно приділяти роботі із забрудненими ґрунтовими пробами. Ґрунт, який містить важкі метали, слід розглядати як потенційно небезпечний матеріал. Під час його відбору, висушування, подрібнення, просіювання та змішування з наночастинками необхідно запобігати утворенню пилу. Усі маніпуляції з такими пробами бажано проводити у закритому посуді або під витяжною шафою. Після завершення роботи поверхні потрібно очищати, а використані матеріали передавати на утилізацію відповідно до вимог поводження з хімічними відходами[32].

Під час застосування наночастинок у ґрунтовому середовищі в польових умовах також необхідно дотримуватися правил безпеки. Роботи слід проводити у захисному одязі та рукавичках, уникаючи прямого контакту суспензії з шкірою. Не допускається внесення наноматеріалів під час сильного вітру,

інтенсивних опадів або за умов, коли існує ризик їх неконтрольованого змиву у поверхневі води. Територія, на якій проводиться обробка, повинна бути попередньо обмежена, а сторонні особи не повинні перебувати у зоні виконання робіт.

Для зменшення ризику міграції наночастинок за межі обробленої ділянки необхідно дотримуватися розрахованої дози внесення та враховувати властивості ґрунту. Надмірне внесення nZVI може призвести до небажаної зміни фізико-хімічних властивостей ґрунту, впливу на мікроорганізми або рослини. Тому перед використанням у польових умовах доцільно провести лабораторне тестування на невеликій кількості ґрунту, визначити ефективність очищення, оптимальну дозу наноматеріалу та можливий вплив на рН і біологічну активність ґрунту.

Важливим елементом безпеки є контроль відходів, що утворюються під час синтезу та експериментального використання наночастинок. Залишки розчинів, промивні води, фільтри, рукавички, серветки та інші матеріали, які контактували з наночастинками або важкими металами, не можна викидати разом із побутовими відходами. Їх необхідно збирати у спеціально марковані ємності та передавати на подальше знешкодження або утилізацію. Це дозволяє запобігти вторинному забрудненню ґрунту, води та робочого середовища.

Після завершення роботи з наночастинками необхідно провести прибирання робочого місця, перевірити герметичність ємностей із реагентами, вимити руки та за потреби провести знезараження або очищення обладнання. У лабораторному журналі слід фіксувати дату проведення робіт, використані речовини, кількість отриманого матеріалу, умови синтезу, особливості поводження з відходами та результати контролю безпеки. [38]

Узагальнені заходи безпеки під час синтезу та використання наночастинок наведено в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Основні заходи безпеки під час роботи з композитними наночастинками на основі заліза

Етап роботи	Потенційний ризик	Заходи безпеки
Підготовка реагентів	Контакт із хімічними речовинами	Використання рукавичок, окулярів, халата; робота у провітрюваному приміщенні
Синтез наночастинок	Утворення аерозолів, розбризкування суспензії	Проведення робіт під витяжкою, повільне перемішування, герметизація посуду
Робота з порошками або сухими зразками	Потрапляння дрібних частинок у повітря	Уникнення пиління, використання респіратора, робота в закритому посуді
Обробка забрудненого ґрунту	Контакт із важкими металами	Захисний одяг, рукавички, мінімізація утворення пилу
Польове внесення суспензії	Неконтрольоване поширення наноматеріалу	Обмеження зони робіт, недопущення внесення під час вітру чи опадів
Зберігання наночастинок	Втрата стабільності, випадкове розливання	Герметичні ємності, маркування, контроль умов зберігання
Утилізація залишків	Вторинне забруднення довкілля	Збір відходів у спеціальні ємності, передача на безпечну утилізацію

Отже, безпечне використання композитних наночастинок на основі заліза можливе лише за умови дотримання правил лабораторної та екологічної

безпеки. Основними вимогами є використання засобів індивідуального захисту, контроль утворення пилу й аерозолів, правильне зберігання реагентів, обмеження поширення наночастинок у довкіллі, безпечне поводження із забрудненими ґрунтовими пробами та належна утилізація відходів. Дотримання цих заходів дозволяє зменшити ризики для людини і навколишнього середовища під час синтезу та практичного застосування nZVI.

4.5 Рекомендації щодо впровадження технології очищення ґрунтів від важких металів

Впровадження технології очищення ґрунтів від важких металів із використанням композитних наночастинок на основі заліза повинно здійснюватися поетапно, з урахуванням екологічних, технологічних, економічних і санітарно-гігієнічних вимог. Такий підхід дозволяє забезпечити ефективність ремедіації, зменшити ризики для довкілля та обґрунтувати доцільність практичного використання наноматеріалів на конкретній забрудненій території.

Першим етапом впровадження технології є попереднє екологічне обстеження ділянки. На цьому етапі необхідно визначити джерела забруднення, площу поширення важких металів, глибину їх проникнення у ґрунтовий профіль, характер використання території та можливі шляхи міграції забруднювачів. Обстеження повинно включати візуальну оцінку території, аналіз наявності промислових або транспортних джерел впливу, вивчення історії використання ділянки та складання схеми розташування точок відбору проб.

Другим етапом є лабораторний аналіз ґрунтових зразків. Доцільно визначати не лише загальний вміст важких металів, але й фізико-хімічні властивості ґрунту, які впливають на ефективність очищення. До таких показників належать рН, вологість, гранулометричний склад, вміст органічної речовини, окисно-відновний потенціал, ємність катіонного обміну та наявність

конкуруючих іонів. Саме ці параметри визначають рухливість металів, їх біодоступність і здатність взаємодіяти з наночастинками заліза.

Після отримання результатів аналізу необхідно провести вибір оптимального складу композитного наноматеріалу. Для підвищення ефективності доцільно використовувати стабілізовані форми nZVI, які мають меншу схильність до агрегації та краще розподіляються у ґрунтовому середовищі. Як носії або стабілізатори можуть застосовуватися природні сорбенти, біовугілля, цеоліти, глинисті мінерали або інші матеріали, які покращують сорбційні властивості системи та підвищують екологічну безпеку технології.

Важливою рекомендацією є проведення попереднього лабораторного моделювання процесу очищення. Слід зазначити, що вибір конкретного типу композитних наночастинок є одним із визначальних чинників успішності ремедіації. Наночастинки нульвалентного заліза (nZVI) демонструють високу реакційну здатність щодо широкого спектру важких металів, проте їх стабільність у ґрунтовому середовищі може бути обмеженою через схильність до окиснення. Модифіковані форми — зокрема, частинки, покриті полімерними стабілізаторами або поєднані з оксидами заліза — забезпечують тривалішу активність і кращу розподіленість у ґрунтовій товщі. Вибір між різними формами наночастинок повинен ґрунтуватися на результатах лабораторного тестування із зразками ґрунту з конкретної ділянки.

Перед масштабним внесенням наночастинок у ґрунт слід виконати дослід у лабораторних умовах із використанням проб, відібраних саме з тієї ділянки, де планується ремедіація. Це дозволить визначити оптимальну дозу наноматеріалу, тривалість контакту, очікувану ефективність очищення та можливий вплив на властивості ґрунту. Лабораторне тестування дає змогу уникнути надмірного внесення наночастинок і зменшити екологічні ризики[28].

Наступним етапом є вибір способу внесення наночастинок. Якщо забруднення зосереджене у верхньому шарі ґрунту, доцільно використовувати поверхневе внесення суспензії з подальшим перемішуванням ґрунту. Якщо

важкі метали поширені на більшу глибину, ефективнішим може бути ін'єкційне введення наночастинок через свердловини або спеціальні інжектори. Спосіб внесення необхідно обирати з урахуванням глибини забруднення, типу ґрунту, проникності, вологості та рівня ґрунтових вод.

Під час практичного впровадження технології важливо дотримуватися принципу локальності. Наночастинки слід вносити лише у ті зони, де підтверджено перевищення вмісту важких металів або підвищену рухливість забруднювачів. Це дозволяє зменшити витрати матеріалу, обмежити вплив на незабруднені ділянки та підвищити екологічну безпеку технології. Доцільним є створення карти забруднення з виділенням ділянок високого, середнього та низького рівня ризику.

Особливе значення має контроль ефективності очищення. Після внесення наночастинок необхідно провести повторний відбір проб ґрунту з тих самих точок, що й до обробки. Аналіз повинен включати визначення залишкового вмісту важких металів, зміну їх рухомих форм, рН ґрунту та показників біологічної активності. Ефективність технології доцільно оцінювати за відсотком зниження концентрації або рухливості металів, а також за зменшенням їх надходження у рослини чи ґрунтовий розчин [30].

Для підвищення результативності очищення рекомендується використовувати комбіновані технології. Композитні наночастинки на основі заліза можуть поєднуватися з фіторе mediaцією, внесенням органічних сорбентів, біовугілля, вапнуванням кислих ґрунтів або створенням геохімічних бар'єрів. Такий підхід дозволяє не лише зменшити рухливість важких металів, але й поступово відновити властивості ґрунту, покращити його структуру та умови для розвитку рослинності.

Окремою рекомендацією є обов'язковий післяре mediaційний моніторинг. Очищення ґрунту не повинно завершуватися лише разовим внесенням наночастинок. Необхідно здійснювати періодичний контроль стану ділянки протягом певного часу після обробки. Моніторинг має включати аналіз важких металів у ґрунті, контроль рН, оцінку стану рослинності, спостереження за

грунтовою біотою та, за потреби, перевірку якості підземних або поверхневих вод. Це дозволить своєчасно виявити можливу повторну мобілізацію металів або інші небажані зміни.

Впровадження технології також повинно враховувати економічні аспекти. Перед початком робіт необхідно оцінити вартість наноматеріалів, підготовки суспензії, лабораторного аналізу, внесення у ґрунт, контролю ефективності та подальшого моніторингу. Порівняно з повною заміною або вивезенням забрудненого ґрунту, технологія *in situ* може бути економічно вигіднішою, особливо для локальних ділянок із підвищеним рівнем забруднення.

Для практичного використання технології рекомендовано дотримуватися такої послідовності впровадження:

1. Провести попереднє обстеження забрудненої території.
2. Відібрати ґрунтові проби з різних точок і глибин.
3. Визначити вміст важких металів і основні властивості ґрунту.
4. Підібрати склад композитних наночастинок і стабілізатор.
5. Провести лабораторне моделювання очищення.
6. Визначити оптимальну дозу наноматеріалу.
7. Обрати спосіб внесення: поверхневий або ін'єкційний.
8. Провести обробку забрудненої ділянки.
9. Виконати контрольний аналіз ґрунту після ремедіації.
10. Організувати довгостроковий екологічний моніторинг.

Узагальнені рекомендації щодо впровадження технології очищення ґрунтів від важких металів наведено в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3 – Рекомендації щодо впровадження технології очищення ґрунтів із використанням композитних наночастинок на основі заліза

Етап впровадження	Основні дії	Очікуваний результат
Обстеження ділянки	Визначення джерел, площі та глибини забруднення	Формування загальної характеристики проблемної території
Відбір проб	Відбір ґрунту з різних точок і горизонтів	Отримання репрезентативних даних
Лабораторний аналіз	Визначення важких металів, рН, гумусу, вологості	Оцінка умов для застосування nZVI
Підбір наноматеріалу	Вибір стабілізованих або композитних наночастинок	Підвищення ефективності та безпеки очищення
Лабораторне тестування	Моделювання процесу ремедіації	Визначення оптимальної дози та часу контакту
Польове внесення	Поверхнєве або ін'єкційне введення суспензії	Контакт наночастинок із забруднювачами
Контроль ефективності	Повторний аналіз ґрунту після обробки	Оцінка зниження концентрації або рухливості металів
Моніторинг	Періодичне спостереження за ґрунтом, рослинами та водами	Підтвердження довготривалої екологічної безпеки

Отже, впровадження технології очищення ґрунтів від важких металів із використанням композитних наночастинок на основі заліза є доцільним за умови попереднього дослідження властивостей ґрунту, правильного підбору складу наноматеріалу, визначення оптимальної дози та організації системного

контролю після обробки. Найбільш перспективним є використання цієї технології для локально забруднених ділянок, де традиційні методи очищення є дорогими, тривалими або технічно складними. Композитні наночастинки на основі заліза можуть стати ефективним елементом сучасних комбінованих технологій ремедіації, спрямованих на зменшення екологічних ризиків і відновлення безпечного стану ґрунтового середовища.

ВИСНОВКИ

У бакалаврській роботі розглянуто актуальну екологічну проблему забруднення ґрунтів важкими металами та обґрунтовано перспективність застосування композитних наночастинок на основі заліза для їх очищення. Встановлено, що важкі метали, зокрема свинець, кадмій, хром, нікель, мідь, цинк і ртуть, є небезпечними забруднювачами, оскільки здатні накопичуватися у ґрунті, змінювати його фізико-хімічні властивості, пригнічувати ґрунтову мікрофлору, знижувати родючість і потрапляти у рослини та харчові ланцюги.

У процесі виконання роботи проаналізовано основні джерела надходження важких металів у ґрунтове середовище. До них належать промислові викиди, транспорт, гірничодобувна та металургійна діяльність, стічні води, побутові й промислові відходи, а також техногенно порушені території. Показано, що поведінка важких металів у ґрунті залежить від кислотності, вологості, гранулометричного складу, вмісту органічної речовини та форми перебування забруднювачів.

Розглянуто сучасні методи очищення ґрунтів від важких металів, серед яких фізичні, хімічні, біологічні та інноваційні нанотехнологічні підходи. Встановлено, що традиційні методи ремедіації мають певні обмеження: високу вартість, тривалість процесу, необхідність вилучення ґрунту, утворення вторинних відходів або недостатню ефективність у разі складного забруднення. Це підтверджує необхідність пошуку більш ефективних, керованих і менш руйнівних для ґрунтового середовища технологій.

Обґрунтовано, що наночастинок нульвалентного заліза є перспективним матеріалом для очищення ґрунтів, забруднених важкими металами. Їх ефективність пояснюється малою дисперсністю, великою питомою поверхнею, високою реакційною здатністю, здатністю до адсорбції, відновлення, осадження та іммобілізації забруднювачів. Особливо важливим є те, що $nZVI$ можуть переводити токсичні й рухомі форми металів у менш токсичні та менш біодоступні сполуки.

У роботі розглянуто особливості одержання та застосування композитних наночастинок на основі заліза. Встановлено, що використання композитних або стабілізованих форм nZVI є доцільнішим порівняно з чистими наночастинками, оскільки це зменшує їх агрегацію, підвищує стабільність у ґрунтовому середовищі та забезпечує кращий контакт із забруднювачами. Композитні матеріали дають змогу поєднати відновні властивості заліза із сорбційними властивостями носія або стабілізатора.

Експериментальна частина роботи дала змогу обґрунтувати підхід до оцінювання ефективності застосування nZVI для очищення ґрунтових зразків. Запропоновано методику підготовки проб, синтезу композитних наночастинок, проведення модельного досліду та оцінювання результатів за допомогою аналітичних методів, зокрема XRF-аналізу. Такий підхід дозволяє визначати початковий і залишковий вміст важких металів у ґрунті та розраховувати ефективність їх зв'язування або зниження рухливості.

Встановлено, що ефективність очищення ґрунтів із використанням композитних наночастинок на основі заліза залежить від низки факторів: типу ґрунту, рівня забруднення, концентрації наноматеріалу, тривалості контакту, рН середовища, вологості та рівномірності розподілу частинок у ґрунтовій масі. Тому перед практичним застосуванням технології необхідно проводити лабораторне тестування для конкретного типу ґрунту й конкретного забруднювача.

У практичній частині роботи запропоновано технологічну схему застосування композитних наночастинок у ґрунтовому середовищі. Вона включає попереднє обстеження території, відбір і аналіз ґрунтових проб, визначення типу забруднення, підбір складу наноматеріалу, приготування робочої суспензії, внесення її у ґрунт, забезпечення контакту із забруднювачами, контрольну оцінку ефективності та подальший екологічний моніторинг.

Окрему увагу приділено екологічним ризикам і обмеженням використання nZVI. Встановлено, що можливими ризиками є вплив

наночастинок на ґрунтову мікрофлору, їх міграція у ґрунтовому профілі, агрегація, зміна фізико-хімічних властивостей ґрунту та ймовірність повторної мобілізації важких металів за зміни умов середовища. Тому застосування наночастинок повинно бути контрольованим, із дотриманням оптимальної дози та обов'язковим післяремедаційним моніторингом.

Розроблено рекомендації щодо безпечного синтезу та використання композитних наночастинок на основі заліза. Під час роботи з наноматеріалами необхідно застосовувати засоби індивідуального захисту, працювати у провітрюваному приміщенні або під витяжною шафою, уникати утворення пилу й аерозолів, правильно зберігати реагенти та готові суспензії, а також забезпечувати безпечну утилізацію залишків наноматеріалів і забруднених ґрунтових проб.

Застосування композитних наночастинок на основі заліза є перспективним напрямом сучасних технологій очищення ґрунтів від важких металів. Такий підхід дозволяє зменшити рухливість і біодоступність забруднювачів, знизити екологічні ризики, зберегти структуру ґрунтового покриву та використовувати технологію безпосередньо на місці забруднення. Найбільш доцільним є впровадження цієї технології для локально забруднених ділянок у поєднанні з лабораторним контролем, фіторемедацією, внесенням сорбентів та системним екологічним моніторингом.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Про охорону навколишнього природного середовища : Закон України від 25.06.1991 № 1264-XII // База даних «Законодавство України» / Верховна Рада України.
2. Про охорону земель : Закон України від 19.06.2003 № 962-IV // База даних «Законодавство України» / Верховна Рада України.
3. Земельний кодекс України : Закон України від 25.10.2001 № 2768-III // База даних «Законодавство України» / Верховна Рада України.
4. Про оцінку впливу на довкілля : Закон України від 23.05.2017 № 2059-VIII // База даних «Законодавство України» / Верховна Рада України.
5. Про управління відходами : Закон України від 20.06.2022 № 2320-IX // База даних «Законодавство України» / Верховна Рада України.
6. Про затвердження Методики визначення розмірів шкоди, зумовленої забрудненням і засміченням земельних ресурсів через порушення природоохоронного законодавства : наказ Мінекобезпеки України від 27.10.1997 № 171.
7. ДСТУ 8302:2015. Інформація та документація. Бібліографічне посилання. Загальні положення та правила складання. Київ : ДП «УкрНДНЦ», 2016.
8. ISO 11074:2015. Soil quality Vocabulary. Geneva : International Organization for Standardization, 2015.
9. ISO 18400-104:2018. Soil quality Sampling Part 104: Strategies. Geneva : International Organization for Standardization, 2018.
10. ISO 11466:1995. Soil quality Extraction of trace elements soluble in aqua regia. Geneva : International Organization for Standardization, 1995.
11. United States Environmental Protection Agency. Method 6200: Field Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry for the Determination of Elemental Concentrations in Soil and Sediment. Washington, DC : USEPA, 2007.
12. FAO, UNEP. Global Assessment of Soil Pollution: Report. Rome : Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2021. DOI: 10.4060/cb4894en.

- 13.FAO. Assessing Soil Contamination: A Reference Manual. Rome : Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2000.
- 14.Kabata-Pendias A. Trace Elements in Soils and Plants. 4th ed. Boca Raton : CRC Press, 2011. 548 p.
- 15.Alloway B. J. Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. 3rd ed. Dordrecht : Springer, 2013. 614 p.
- 16.Adriano D. C. Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals. 2nd ed. New York : Springer, 2001. 867 p.
- 17.Sparks D. L. Environmental Soil Chemistry. 2nd ed. San Diego : Academic Press, 2003. 352 p.
- 18.Hooda P. S. Trace Elements in Soils. Chichester : Wiley-Blackwell, 2010. 616 p.
- 19.Bradl H. B. Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation. Amsterdam : Elsevier Academic Press, 2005. 269 p.
- 20.Wuana R. A., Okieimen F. E. Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. ISRN Ecology. 2011. Article ID 402647. DOI: 10.5402/2011/402647.
- 21.Bolan N., Kunhikrishnan A., Thangarajan R., Kumpiene J., Park J., Makino T., Kirkham M. B., Scheckel K. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils to mobilize or to immobilize? Journal of Hazardous Materials. 2014. Vol. 266. P. 141–166. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.12.018.
- 22.Kumpiene J., Lagerkvist A., Maurice C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments a review. Waste Management. 2008. Vol. 28, No. 1. P. 215–225. DOI: 10.1016/j.wasman.2006.12.012.
- 23.Ali H., Khan E., Sajad M. A. Phytoremediation of heavy metals concepts and applications. Chemosphere. 2013. Vol. 91, No. 7. P. 869–881. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.01.075.

24. Salt D. E., Smith R. D., Raskin I. Phytoremediation. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*. 1998. Vol. 49. P. 643–668. DOI: 10.1146/annurev.arplant.49.1.643.
25. Sharma S., Nagpal A. K., Kaur I. Heavy metal contamination in soil, food crops and associated health risks for residents of Ropar wetland, Punjab, India and its environs. *Food Chemistry*. 2018. Vol. 255. P. 15–22. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.02.037.
26. Sharma S., Tiwari S., Hasan A., Saxena V., Pandey L. M. Recent advances in conventional and contemporary methods for remediation of heavy metal-contaminated soils. *3 Biotech*. 2018. Vol. 8. Article 216. DOI: 10.1007/s13205-018-1237-8.
27. Zhang W. X. Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview. *Journal of Nanoparticle Research*. 2003. Vol. 5. P. 323–332. DOI: 10.1023/A:1025520116015.
28. Li X. Q., Elliott D. W., Zhang W. X. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2006. Vol. 31, No. 4. P. 111–122. DOI: 10.1080/10408430601057611.
29. Crane R. A., Scott T. B. Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment technology. *Journal of Hazardous Materials*. 2012. Vol. 211–212. P. 112–125. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.11.073.
30. O'Carroll D., Sleep B., Krol M., Boparai H., Kocur C. Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. *Advances in Water Resources*. 2013. Vol. 51. P. 104–122. DOI: 10.1016/j.advwatres.2012.02.005.
31. Tosco T., Petrangeli Papini M., Cruz Viggi C., Sethi R. Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: a review. *Journal of Cleaner Production*. 2014. Vol. 77. P. 10–21. DOI: 10.1016/j.jclepro.2013.12.026.

32. Mueller N. C., Nowack B. Nanoparticles for remediation: solving big problems with little particles. *Elements*. 2010. Vol. 6, No. 6. P. 395–400. DOI: 10.2113/gselements.6.6.395.
33. Yan W., Lien H. L., Koel B. E., Zhang W. X. Iron nanoparticles for environmental clean-up: recent developments and future outlook. *Environmental Science: Processes & Impacts*. 2013. Vol. 15. P. 63–77. DOI: 10.1039/C2EM30691C.
34. Zou Y., Wang X., Khan A., Wang P., Liu Y., Alsaedi A., Hayat T., Wang X. Environmental remediation and application of nanoscale zero-valent iron and its composites for the removal of heavy metal ions: a review. *Environmental Science & Technology*. 2016. Vol. 50, No. 14. P. 7290–7304. DOI: 10.1021/acs.est.6b01897.
35. Galdames A., Mendoza A., Orueta M., de Soto García I. S., Sánchez M., Virto I., Vilas J. L. Zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2020. Vol. 17, No. 16. Article 5817. DOI: 10.3390/ijerph17165817.
36. Pasinszki T., Krebsz M. Synthesis and application of zero-valent iron nanoparticles in water treatment, environmental remediation, catalysis, and their biological effects. *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10, No. 5. Article 917. DOI: 10.3390/nano10050917.
37. Jiang D., Zeng G., Huang D., Chen M., Zhang C., Huang C., Wan J. Remediation of contaminated soils by enhanced nanoscale zero valent iron. *Environmental Research*. 2018. Vol. 163. P. 217–227. DOI: 10.1016/j.envres.2018.01.030.
38. Xue W., Huang D., Zeng G., Wan J., Cheng M., Zhang C., Hu C., Li J. Performance and toxicity assessment of nanoscale zero valent iron particles in the remediation of contaminated soil: a review. *Chemosphere*. 2018. Vol. 210. P. 1145–1156. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.07.118.
39. Sun Y., Zheng F., Wang W., Zhang Y., Yang X., Li X., Gao B. Remediation of Cr(VI)-contaminated soil by nano-zero-valent iron in combination with biochar

- or humic acid and the consequences for plant performance. *Toxics*. 2020. Vol. 8, No. 2. Article 26. DOI: 10.3390/toxics8020026.
40. Anza M., Salazar O., Epelde L., Alkorta I., Garbisu C. The application of nanoscale zero-valent iron promotes soil remediation while negatively affecting soil microbial biomass and activity. *Frontiers in Environmental Science*. 2019. Vol. 7. Article 19. DOI: 10.3389/fenvs.2019.00019.
41. Wang S., Zhao M., Zhou M., Li Y. C., Wang J., Gao B., Sato S., Feng K., Yin W., Igalavithana A. D., Oleszczuk P., Wang X., Ok Y. S. Biochar-supported nZVI (nZVI/BC) for contaminant removal from soil and water: a critical review. *Journal of Hazardous Materials*. 2019. Vol. 373. P. 820–834. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.03.080.
42. Zeng G., Liu X., Xu P., Liu Y., Zhang C., Cheng M. Toxicity of nanoscale zero-valent iron to soil microorganisms and related defense mechanisms: a review. *Toxics*. 2023. Vol. 11, No. 6. Article 514. DOI: 10.3390/toxics11060514.