

ІНСТИТУТ ГЕОХІМІЇ, МІНЕРАЛОГІЇ ТА РУДОУТВОРЕННЯ
ім. М.П. СЕМЕНЕНКА
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ВОВК КАТЕРИНА В'ЯЧЕСЛАВІВНА

УДК 550.42:504 (477)

ДИСЕРТАЦІЯ
ГЕОХІМІЯ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ В ОБ'ЄКТАХ ДОВКІЛЛЯ КИЇВСЬКОЇ
АГЛОМЕРАЦІЇ

04.00.02 – геохімія
геологічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата геологічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Науковий керівник: Самчук Анатолій Іванович, доктор хімічних наук, старший науковий співробітник

Київ-2018

АНОТАЦІЯ

Вовк К.В. Геохімія мікроелементів в об'єктах довкілля Київської агломерації. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата геологічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 04.00.02 - геохімія. - Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, Київ, 2018.

Проблема забруднення довкілля важкими металами є однією з найважливіших проблем сучасності та найближчого майбутнього. Сполуки цих елементів характеризуються високою токсичністю, рухомістю і здатністю до біоаккумуляції, що складає небезпеку не тільки для людини, а і для всього живого на Землі.

Еколого-геохімічні дослідження урбанізованих територій та оцінка стану міського середовища є одним з пріоритетних напрямків наук про Землю. Адже на їх території відбувається скупчення населення, промисловості, автотранспорту, що спричинює інтенсивний техногенний тиск на навколишнє середовище. В той же час проблема забруднення мегаполісів на сьогодні є недостатньо вивченою. Зважаючи на це, комплексне вивчення ореолів міграції важких металів у об'єктах довкілля мегаполісів є актуальним для розробки ефективних природоохоронних заходів і створення сприятливого середовища проживання.

Метою даної дисертаційної роботи було встановлення основних закономірностей розподілу мікроелементів на техногенно забруднених та умовно чистих територіях Київської агломерації, визначення показників їх рухомості для оцінки стану довкілля.

У роботі були використані наступні методи дослідження: атомно-абсорбційний метод (спектрографи С-115, «Сатурн-3»), емісійний спектральний аналіз (спектрограф «ЕСТ-1»), хімічні методи (силікатний аналіз, метод постадійних витяжок), метод масс-спектрометрії з індукційно-зв'язаною плазмою (ICP-MS аналіз). Для інтерпретації фактичного матеріалу застосовувалися програми MS Excel, пакети статистичного аналізу STATISTICA 6.0, та програми із застосуванням ГІС технологій Surfer 7.0.

Виявлено особливості розподілу мікроелементів у ґрунтах умовно чистих та техногенно забруднених територій Київської агломерації. Встановлено ступінь забруднення поверхневих відкладів навколо техногенних об'єктів (за методикою Ю.Ю. Саста, 1990): надзвичайно небезпечний - завод «Радикал» ($Z_c = 366$); небезпечний - Дарницька ТЕЦ ($Z_c = 40$), сміттєспалювальний завод «Енергія» ($Z_c = 35$); помірно небезпечний - ДП «Захід» ($Z_c = 30$), ТЕЦ-5 ($Z_c = 23$); допустимий рівень забруднення зафіксований вздовж автошляхів ($Z_c = 12$). Під впливом кожного об'єкту у ґрунтах сформувалися наступні геохімічні асоціації: завод «Радикал» - $Hg_{333}-Zn_{13}-Cu_{11}-Cd_{10}-Cr_6-Ni_3-Se, Pb_{2,5}$, завод «Енергія» - $Cd_{12}-Cr_7-Cu_{6,5}-Hg_6-Ni_4-Zn, Pb_3$, Дарницька ТЕЦ - $Hg_{20}-Zn_8-Cd_{7,5}-Cu_6-Pb_5-Cr_{3,5}-Ni_{2,5}$, ТЕЦ-5 - $Hg_9-Pb_6-Cu, Cd_5-Cr, Zn, Se_3$, автомагістралі - Zn, Pb_5-Hg_3-Cr, Ni_2 , підприємство «Захід» - $Pb_{14}-Cr_{11}-Hg_{10}-Zn_{9,5}-Be_5-Cu_{3,5}-V_{2,5}$.

На території ДП «Захід» середній вміст берилію перевищує фонові значення у 5 разів. Відмічаються локальні окремі точки ($<1\%$), головним чином біля виробничого комплексу, де вміст берилію перевищує фонові показники більше ніж в 10 разів. Головним забруднювачем заводу «Радикал» виступає ртуть, середній коефіцієнт концентрації якої становить 333. Її вміст у ґрунтах навколо виробничого комплексу заводу коливається в межах 10-60 мг/кг, знижуючись до 0,04-0,08 мг/кг біля м. Лісова. Вплив автомагістралей на еколого-геохімічні показники ґрунтів та рослинності залежить від інтенсивності автомобільного потоку, складу ґрунтового покриву, наявності зелених насаджень. Придорожні ґрунти м. Києва найбільш забруднені в центральній частині та на кільцевих дорогах навколо міста. Виявлено, що інтенсивне накопичення у ґрунтах токсичних мікроелементів припадає на відрізок 0-15 м від автостради. Встановлено, що вугільні електростанції (до яких належить Дарницька ТЕЦ) є найбільш екологічно небезпечними серед інших видів електростанцій. Головний вклад в забруднення ґрунтів поблизу досліджених ТЕЦ наступних мікроелементів (мг/кг): ртуть – 0,27-0,6; цинк – 127-334; кадмій – 0,29-0,45; мідь – 86-113. Еколого-геохімічне дослідження ґрунтів зони впливу сміттєспалювального заводу «Енергія» виявило сильне збагачення на Cd, Cu, Hg. Вивчення просторового

розподілу вмістів важких металів виявило два основних джерела забруднення на даній території: викиди заводу «Енергія» та емісії транспортних засобів. Серед лісопаркових зон міста найбільші вмісти важких металів зафіксовані в Голосіївському парку, найменші значення - у Пуща-Водицькому лісопарку (окрім цинку, вміст якого становить 42 мг/кг). Збільшення кількості важких металів у ґрунтах лісопаркових зон виявлено в місцях несанкціонованих смітників.

Для встановлення геохімічних відмінностей між крупними геоморфологічними ділянками м. Києва - моренно-зандрової рівнини та лесового плато було досліджено ґрунти правобережної частини м. Києва по лінійному профілю, який перетинає обидві структури. Аналіз даних ґрунтово-поглинального комплексу виявив помітну відмінність моренно-зандрового типу ландшафту (північна частина профілю) від лесового, що розвинутий південніше. Сорбційна ємність ґрунтів менша на верхній частині профілю (10,32-19,26 мг*екв/100 г) та збільшується у південній (11,74-31,54 мг*екв/100 г), що узгоджується зі складом розвинених там ґрунтів. Залежності концентрації мікроелементів у ґрунтах від типу ландшафту не виявлено. Вмісти важких металів підвищуються поблизу техногенних об'єктів (автопідприємств, гаражів, ремонтних майстерень та ін.). Застосування профільних досліджень підтвердило, що на розподіл мікроелементів у поверхневих відкладах в межах території міста Києва впливає головним чином господарська діяльність людини. Вплив ґрунтоутворювальних порід та природних геохімічних чинників проявляється менш чітко і лише в окремих випадках.

Серед властивостей ґрунту, що в значній мірі впливають на міграцію та акумуляцію мікроелементів найважливішими вважаються фізико-хімічні властивості ґрунтово-поглинального комплексу (ГПК). Ґрунти Київської агломерації характеризуються низьким вмістом органічної речовини ($C_{\text{орг}}$ – 0,86-5,13 %) та слабо-кислими і близькими до нейтральних кислотно-лужними умовами. Ємність катіонного обміну для ґрунтів, на яких розташовані техногенні об'єкти коливається в межах 10,20 – 13,26 мг-екв/100 г ґрунту; лісопаркової зони – 16,95 – 31,4 мг-екв/100 г з переважанням обмінного кальцію. Все це, у поєднанні

з низькою глинистістю та переважно піщаним і супіщаним складом, спричиняє низьку здатність ґрунтів м. Києва виконувати свою санітарну функцію.

За допомогою методу постадійних витяжок (Самчук А.І. (1998)) досліджено форми знаходження мікроелементів у ґрунтах. Найбільша частка металів концентрується в органічній формі (34-44% на техногенно забруднених територіях, в парковій зоні збільшується до 52 %). Виявлено, що у ґрунтах, зайнятих техногенними об'єктами, збільшується частка обмінних форм важких металів (10-18 %) порівняно з лісопарковими зонами (6-12 %). Встановлено, що для більшості важких металів характерне підвищення вмісту водорозчинних (рухомих) форм поблизу об'єктів промисловості та енергетики. Виключенням є вміст хрому та цинку у ґрунтах Парку Партизанської слави. Високі концентрації цинку порівняно з іншими досліджуваними мікроелементами у всіх водних витяжках ґрунтів (10-42 мкг/кг) пояснюються рухомістю даного металу у близьких до нейтральних умовах. Найбільші вмісти водорозчинних форм важких металів 1 та 2 класу небезпеки (кадмій, мідь, нікель, цинк) виявлені у ґрунтах поблизу ТЕЦ-5. На основі наявних даних побудовані ряди рухомості важких металів для техногенних об'єктів м. Києва: завод «Радикал» $Cd > Hg = Zn > Cu > Pb > Ni$, сміттєспалювальний завод «Енергія» - $Cu > Zn > Pb > Ni$, Дарницька ТЕЦ – $Zn > Pb > Cu > Ni$, завод Арсенал $Ni > Zn = Cu > Pb$, автошляхи – $Cu > Zn > Pb > Ni$; та для Парку Партизанської слави – $Zn > Cu > Pb > Ni$. Нікель та свинець мають меншу рухомість, ніж мідь і цинк.

Досліджувалися розчинність та комплексоутворення важких металів з фульвовою кислотою, яка переважає у складі органічної речовини в умовах Українського Полісся, до якого належить північна частина м. Києва. Для цього використовувався метод розчинності, згідно методики, розробленої К.Б. Яцимирським (1953). Експериментальними дослідженнями підтверджено, що фульвова кислота утворює міцні комплекси з важкими металами та вперше встановлено константи стійкості цих комплексів: $\lg K_{PbФК} = 19,95$, $\lg K_{CdФК} = 13,6$, $\lg K_{ZnФК} = 17,6$, $\lg K_{ZrФК} = 21,7$. Співставлення з даними по комплексоутворенню важких металів з іншими неорганічними лігандами показують, що фульватні

комплекси є найбільш вірогідною формою міграції важких металів у ґрунтових розчинах поліського ландшафтно-геохімічного району з рН 5,5-6,5.

Розроблений і запатентований спосіб визначення кадмію, нікелю, свинцю та берилію в природних водах при заданих значеннях рН методом мас-спектрометрії з індукційно-зв'язаною плазмою (ICP-MS) після їх концентрування за допомогою композиційного хелатного сорбенту фосфатцелюлози (КХС-3). Цей спосіб дозволяє збільшити точність, межу виявлення елементів та зменшити тривалість аналізу.

Концентрація важких металів у газонній траві м. Києва змінюється у широких межах, що пояснюється різноманіттям типів ґрунтів території міста, а також різним ступенем техногенного впливу. Значне накопичення міді та свинцю характерне для рослин, що проростають вздовж автошляхів та на території автостанцій: Cu – 20-200 мг/кг, Pb – 30-80 мг/кг, Ni – 8-30 мг/кг. Порівняно з фоновими значеннями, пирій Київської агломерації збагачений на свинець (Кк – 4-40), в меншій мірі – нікель (Кк – 1,2-11,5).

Вміст мікроелементів специфічний для кожного виду дерев. Найбільше концентрують Mn, Ti, Zr види родів дуб, каштан, горіх у порівнянні з березою та вільхою. Види р. *Береза* є концентраторами Cu (180 мг/кг), Pb (20 мг/кг), Zn (280 мг/кг), р. *Горіх* – Se (18 мкг/кг), р. *Дуб* – Mn (3110 мг/кг), V (12 мг/кг), р. *Калина* – Zr (300 мг/кг). Мо та Cr виявлено майже в однакових кількостях у всіх досліджуваних породах дерев, окрім вільхи та калини. Розраховані коефіцієнти біологічного накопичення свідчать, що в листі дерев інтенсивно накопичуються Cu ($K_n=11$), Zn ($K_n=9$), Mn, V ($K_n=4-12$), низькі коефіцієнти характерні для Ti, Zr, Cr, Se ($K_n = 0,07-0,86$). Встановлено наступні ряди інтенсивності накопичення мікроелементів деревними породами м. Києва: тополя - V>Mo>Zn>Cu>Pb>Mn>Cr>Se; береза - Cu>Zn>V>Mo>Mn>Pb>Cr>Se; вільха - V>Zn>Mn>Pb>Cu>Mo; калина - V>Mo>Cu>Zn>Mn>Pb; дуб - V>Mn>Mo>Zn>Cu>Pb>Cr>Se; каштан - Mn>V>Mo>Zn>Pb>Cu>Cr; горіх - Mn>V>Mo>Zn>Pb>Cu>Cr>Se; клен - Mn>V>Mo>Pb>Cu>Zn>Cr>Se. Порівнюючи отримані дані з коефіцієнтами накопичення для рослинності Українського

Полісся, можна відмітити, що для Київської рослинності спостерігається більш інтенсивне поглинання мікроелементів, що пов'язане з особливостями умов навколишнього середовища у місті.

Для визначення інтенсивності процесу вилугування елементів з опалого листя в процесі його розкладу було досліджено вмісти мікроелементів у листках, зібраних у осінній та весняний періоди. Встановлено, що концентрація Ti, Zr, Mo, V в опалому листі, яке пролежало зиму змінюється слабо (~3-5 %). На противагу цьому, концентрація Cu, Zn, Mn, Pb, Se суттєво зменшується (~25-30 %) після зимівлі опалого листя. Отже останні елементи швидше надходять до ґрунту і стають доступними для рослин. Ti, Zr, Mo, V мають довший цикл перетворення, що з часом може призвести до збіднення ґрунтів цими елементами. Вивчення процесів відновлення елементного складу ґрунтів необхідне для вирішення питання про внесення відповідних добрив.

Вперше гриби-макроміцети використані у якості біогеохімічних індикаторів забруднення навколишнього середовища Київської агломерації важкими металами. Наприклад, найвищі вмісти елементів 1 та 2 класу небезпеки у плодових тілах білого гриба виявлені в зразках, зібраних поблизу ТЕЦ та автомагістралей. У цих грибах зафіксовані значні концентрації миш'яку (0,6-1,2 мг/кг), ртуті (0,2-0,4 мг/кг), міді (70-200 мг/кг), що на порядок вищі, ніж в лісопарку та заказнику. Вміст інших досліджених важких металів також підвищений (в середньому у 2-5 разів). Серед досліджених грибів Київської агломерації в печерицях та мухоморах зафіксований найвищий вміст кадмію (5-50), ртуті (1-20), миш'яку (1,0-2,1) та селену (10-50 мг/кг сухої ваги).

Інтенсивне забруднення ґрунтів в умовах міста спричинює пригнічення зелених насаджень, а вони грають важливу роль в покращенні екологічної ситуації, поглинаючи небезпечні викиди, тому підтримання зелених насаджень міста є вкрай необхідним. Для покращення росту та розвитку рослинності урбанізованих територій, сумісно з співробітниками Національного університету харчових технологій вперше одержано біологічно активну суміш на основі дефекату цукрового виробництва (91,2-75,0 мас.%), сільвініту (1,7-8,3 мас.%) та

фосфатної кислоти (7,1-16,7 мас.%) Ця суміш посилює ріст та покращує якість рослин та може, завдяки своєму складу мати детоксикуючий ефект при підвищених концентраціях важких металів у ґрунтах. Практика свідчить, що внесення вапна, органічної речовини та фосфатів знижує надходження важких металів з ґрунтів у рослини завдяки їх зв'язуванню цими компонентами.

Отримані результати щодо вмісту та розподілу мікроелементів у ґрунтах та біологічних об'єктах м. Києва мають важливе значення для обґрунтування розміщення мережі комплексного геохімічного моніторингу та санітарно-захисних зон, сприяють підвищенню ефективності заходів, спрямованих на поліпшення стану довкілля та покращення умов проживання населення. Застосування штучних сорбентів покращують якість геохімічного моніторингу довкілля. Одержані біологічно активні суміші можуть бути використані для покращення росту та якості зелених насаджень міста.

Ключові слова: екологічна геохімія, мікроелементи, важкі метали, ґрунти, Київ, форми знаходження.

SUMMARY

Vovk K.V. Geochemistry of microelements in the environmental objects of Kyiv agglomeration. – On the rights of the manuscript.

Thesis for candidate's degree (the doctor of philosophy) by speciality 04.00.02 – geochemistry (geological sciences). – M. P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, 2018.

The problem of environmental pollution by heavy metals is one of the most important problems of the present and the near future. The compounds of these elements are characterized by high toxicity, mobility and ability to bio-accumulation that constitutes danger not only to humans, but also to all live on Earth.

Ecological and geochemical studies of urban areas and assessment of the urban environment is one of the priority areas of the Earth sciences. On their territory there is a congestion of the population, the industry, motor transport that causes the intensive

technogenic pressure upon the environment. At the same time the problem of pollution of megalopolises is insufficiently studied for today. Complex studying of auras of migration of heavy metals in objects of the environment of megalopolises is relevant for development of effective nature protection actions and creation of the favorable habitat.

The purpose of this dissertation work was to establish the main regularities of trace elements distribution in technogenically contaminated and conventionally clean territories of the Kiev agglomeration, to determine the indicators of their mobility for assessment of state of environment.

In work the following methods of a research have been used: atomic absorption method (S-115, Saturn-3 spectrographs), the issue spectral analysis (EST-1 spectrograph), chemical methods (the silicate analysis, a method of phasic extracts), a method of mass of spectrometry with the induction coupled plasma (ICP-MS analysis). The Excel MS programs, packages of the statistical analysis STATISTICA 6.0, and the program Surfer 7.0 were applied to interpretation of the actual material.

The features of distribution of trace elements in soils of conditionally clean and technogenically contaminated territories of the Kiev agglomeration are revealed. The degree of contamination of surface deposits around technogenic objects has been established (by Yu.Yu. Saet technique, 1990): it is extremely dangerous - the Radikal plant ($Z_c = 366$); it is dangerous - the Darnytsia combined heat and power plant ($Z_c = 40$), Energiya incineration plant ($Z_c = 35$); it is moderately dangerous – subsidiary "West" ($Z_c = 30$), CHPP-5 ($Z_c = 23$); admissible level of pollution is recorded along roads ($Z_c = 12$). Under the influence of each object in soils the following geochemical associations were created: the Radikal plant - $Hg_{333}-Zn_{13}-Cu_{11}-Cd_{10}-Cr_6-Ni_3-Se, Pb_{2,5}$, the Energy plant - $Cd_{12}-Cr_7-Cu_{6,5}-Hg_6-Ni_4-Zn, Pb_3$, the Darnytsia combined heat and power plant - $Hg_{20}-Zn_8-Cd_{7,5}-Cu_6-Pb_5-Cr_{3,5}-Ni_{2,5}$, CHPP-5 - $Hg_9-Pb_6-Cu, Cd_5-Cr, Zn, Se_3$, highways – Zn, Pb_5-Hg_3-Cr, Ni_2 , subsidiary "West" - $Pb_{14}-Cr_{11}-Hg_{10}-Zn_{9,5}-Be_5-Cu_{3,5}-V_{2,5}$.

On the territory of subsidiary "West" the average content of beryllium exceeds the background value by 5 times. Local separate points ($<1\%$) are noted, mainly near the production complex, where the content of beryllium exceeds the background values more than 10 times. The main pollutant of the Radikal plant is mercury, the average

concentration factor of which is 333. Its content in the soils around industrial complex of the plant fluctuates within 10-60 mg/kg, decreasing to 0,04-0,08 mg/kg at the Lisova subway. The impact of highways on ecological and geochemical indicators of soils and vegetation depends on the intensity of the traffic flow, the composition of the soil, the presence of green plantations. The roadside soils in Kyiv are the most polluted in the central part and on belt roads around the city. It was found that intensive accumulation of toxic microelements in soils falls on a segment 0-15 m from the highway. It was established that coal power plants (Darnytsia CHPP) are the most ecologically dangerous among other types of power plants. The main contribution to soil contamination near the studied combined heat and power plants of the following trace elements (mg/kg): mercury - 0,27-0,6; zinc - 127-334; cadmium - 0,29-0,45; copper - 86-113. The ecological and geochemical study of the soils of the Energy incineration plant zone influence has revealed a strong enrichment on Cd, Cu, Hg. The study of the spatial distribution of heavy metal content has revealed two main sources of pollution in the territory: emissions of the Energiya plant and emissions of vehicles. Among the forest park areas of the city, the largest amounts of heavy metals are recorded in the Golosievo park, and the smallest value is in Pushcha-Vodytsa forest park (except zinc, which content is 42 mg/kg). Increase in amount of heavy metals in soils of forest park areas was detected in places of unauthorized dumping.

To establish the geochemical differences between the major geomorphological sites of Kyiv - the moraine-sandr plain and the loessial plateau, soils of a right-bank part of the city on linear a profile which crosses both structures have been explored. The analysis of data of the soil absorbing complex has found noticeable difference of moraine-sandr type of a landscape (a northern part of a profile) from loessial which is developed to the south. Sorption capacity of soils is lower on the upper part of the profile (10,32-19,26 mg-ekv/100 g) and increases in the southern (11,74-31,54 mg-ekv/100 g), which is consistent with the composition of the soils developed there. The dependence of concentration of trace elements in soils from type of a landscape isn't revealed. The content of heavy metals rises near man-made objects (auto enterprises, garages, repair shops, etc.). Content of heavy metals increases near technogenic objects

(the autoenterprises, garages, repair shops, etc.). Application of profile researches has confirmed that distribution of minerals in superficial deposits within the territory of the city of Kiev is influenced mainly by economic activity of the person. The influence of soil forming rocks and natural geochemical factors is shown less accurately and only in some cases.

Among the properties of the soil substantially influencing migration and accumulation of trace elements physical and chemical properties of the soil absorbing complex are considered as the major. The soils of the Kiev agglomeration are characterized by low content of organic matter (C_{org} - 0,86-5,13 %) and both subacidic and close to neutral acid-base conditions. Capacity of cation exchange for soils, where technogenic objects are located fluctuates within 10,20 - 13,26 mg-ekv/100 g of the soil; the green space - 16,95 - 31,4 mg-ekv/100 g with prevalence of exchange calcium. All this in combination with low clay content and mainly sandy texture, causes low soil ability in Kiev to perform the sanitary function.

With the help of the method of phasic extracts (Samchuk A.I. (1998)) the forms of trace elements were found in soils. The greatest share of metals concentrates in an organic form (34-44% in technogenically polluted territories territories, in a park zone increase to 52%). It is revealed that in the soils occupied with technogenic objects the share of exchange forms of heavy metals (10-18%) in comparison with the green space (6-12%) increases. It is established that increase in maintenance of water-soluble (mobile) forms near objects of the industry and power is characteristic of the majority of heavy metals. An exception is the content of chrome and zinc in soils the Partisan Glory Park. High concentrations of zinc in comparison with other studied minerals in all water extracts of soils (10-42 $\mu\text{g/kg}$) are explained by mobility of this metal in near-neutral conditions. The largest content of water-soluble forms of heavy metals of danger classes 1 and 2 (cadmium, copper, nickel, zinc) are found in soils near CHPP-5. On the basis of the available data ranks of mobility of heavy metals for technogenic objects of Kyiv were constructed: the Radikal plant $\text{Cd} > \text{Hg} = \text{Zn} = \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni}$, Energy incineration plant - $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Ni}$, the Darnytsia CHPP - $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni}$, the Arsenal plant $\text{Ni} >$

Zn = Cu > Pb, highways - Cu > Zn > Pb > Ni; and for Partisan Glory Park - Zn > Cu > Pb > Ni. Nickel and lead have smaller mobility, than copper and zinc.

The solubility and complex formations of heavy metals with fulvic acid which prevails as a part of organic substance in the conditions of the Ukrainian Polesia to which the northern part of Kyiv belongs were investigated. The solubility method was for this purpose used, according to the technique developed by K.B. Yatsimirsky (1953). With pilot studies it is confirmed that fulvic acid forms strong complexes with heavy metals and constants of stability of these complexes are for the first time established: $\lg K_{\text{PbFA}} = 19,95$, $\lg K_{\text{CdFA}} = 13,6$, $\lg K_{\text{ZnFA}} = 17,6$, $\lg K_{\text{ZrFA}} = 21,7$. Comparison to data on complex formation of heavy metals to other inorganic ligands is shown that fulvate complexes are the most probable form of migration of heavy metals in soil solutions of the Polesia landscape and geochemical district with pH 5,5-6,5.

The way of definition of cadmium, nickel, lead and beryllium in natural waters at given pH values by a mass spectrometry method with the induction and connected plasma (ICP-MS) after their concentration with the help of a composite chelate phosphate cellulose sorbent is developed and patented. This way allows to increase the accuracy, a limit of detection of elements and to reduce analysis duration.

Concentration of heavy metals in a lawn grass of Kiev changes over a wide range that is explained by variety of types of soils of the territory of the city and also different extent of technogenic influence. Considerable accumulation of copper and lead is characteristic of the plants sprouting along highways and in the territory of bus stations: Cu - 20-200 mg/kg, Pb - 30-80 mg/kg, Ni - 8-30 mg/kg. In comparison with background values, the lawn grass of the Kiev agglomeration is enriched on lead (Kk - 4-40), to a lesser extent - nickel (Kk - 1,2-11,5).

Maintenance of trace elements specific to each species of trees. Mn, Ti, Zr concentrate most of the species of oak, chestnut, and nut compared to birch and alder. The birch is the concentrator of Cu (180 mg/kg), Pb (20 mg/kg), Zn (280 mg/kg), Nut - Se (18 mg/kg), the Oak - Mn (3110 mg/kg), V (12 mg/kg), Guelder rose - Zr (300 mg/kg). Mo and Cr are revealed almost in identical quantities in all studied breeds of

trees, except an alder and a guelder-rose. Coefficients of biological accumulation (K_a) are calculated demonstrate the leaves of trees intensively accumulate Cu ($K_a = 11$), Zn ($K_a = 9$), Mn, V ($K_a = 4-12$), low coefficients are characteristic for Ti, Zr, Cr, Se ($K_a = 0.07-0.86$). The following ranks of intensity of trace elements accumulation are established by tree species of Kiev: poplar - V > Mo > Zn > Cu > Pb > Mn > Cr > Se; birch - Cu > Zn > V > Mo > Mn > Pb > Cr > Se; alder - V > Zn > Mn > Pb > Cu > Mo; guelder rose - V > Mo > Cu > Zn > Mn > Pb; Oak - V > Mn > Mo > Zn > Cu > Pb > Cr > Se; chestnut - Mn > V > Mo > Zn > Pb > Cu > Cr; walnut - Mn > V > Mo > Zn > Pb > Cu > Cr > Se; maple - Mn > V > Mo > Pb > Cu > Zn > Cr > Se. Comparing the obtained data with accumulation coefficients for vegetation of the Ukrainian Polesie, it is possible to note that for the Kiev vegetation more intensive absorption of minerals is observed that it is connected with features of conditions of the environment in the city.

For determination of intensity of process of elements leaching from fallen leaves in the course of their decomposition the content of trace elements in leaves collected during the autumn and spring periods was investigated. It is established that concentration of Ti, Zr, Mo, V in fallen leaves which have lain winter changes poorly (3-5%). Contrary to it, concentration of Cu, Zn, Mn, Pb, Se significantly decreases (25-30%) after the wintering of fallen leaves. Therefore, the last elements come to the soil quicker and become available to plants. Ti, Zr, Mo, V have a long cycle of transformation that can lead over time to depletion of soils by these elements. Studying of processes of element structure of soils recovery is necessary to address the question of the introduction of the corresponding fertilizers.

For the first time mushrooms-macromycetes are used as biogeochemical indicators of environmental pollution of the Kiev agglomeration by heavy metals. For example, the high content of elements 1 and 2 of classes of danger in fruit bodies of cepe are found in the samples which are brought together close thermal power plant and highways. In these mushrooms considerable concentration of arsenic (0,6-1,2 mg/kg), mercury (0,2-0,4 mg/kg), copper (70-200 mg/kg) are recorded that 10 times more, than in a forest park and the wildlife area. Content of other studied heavy metals is also increased (on average by 2-5 times). Among the studied mushrooms of the Kiev

agglomeration in champignons and fly agarics the high content of cadmium (5-50), mercury (1-20), arsenic (1,0-2,1) and selenium (10-50 mg/kg of dry weight) is recorded.

Intensive pollution of soils in the conditions of the city causes inhibition of green space, and they play an important role in improving the environment by absorbing dangerous emissions as keeping the city green space is essential. For improvement of growth and development of vegetation of the urbanized territories biologically active mix on the basis of the defekat of sugar production (91,2-75,0 wt.%), Sylvinite (1,7-8,3 weight. %) and phosphoric acid (7,1-16,7 wt.%) is for the first time received together with the staff of the National university of food technologies. This mix strengthens growth and improves quality of plants and can, thanks to the structure to have detoxifying effect at the increased concentration of heavy metals in soils. Practice shows that introduction of lime, organic substance and phosphates reduces intake of heavy metals from the soil in plants thanks to their binding by these components.

The received results on contents and distributions of trace elements in soils and biological objects of Kiev are important for justification of complex geochemical placement network monitoring and sanitary protection zones, promote increase in efficiency of the actions directed to improvement of environment state and improvement of conditions of the population accommodation. Application of artificial sorbents improve quality of geochemical monitoring of the environment. The received biologically active mixes can be used for improvement of growth and quality of green plantings of the city.

Keywords: ecological geochemistry, microelements, heavy metals, soils, Kiev, stay forms.

Список публікацій здобувача

1. Важкі метали у поверхневих відкладах Київського мегаполісу / **Вовк К.В.**, Самчук А.І., Попенко Е.С., Огар Т.В., Манічев В.І. // Геохімія та рудоутворення. 2014. № 34. С. 92–97.

2. Селен та його асоціації з важкими металами в об'єктах довкілля / Самчук А.І., Огар Т.В., Попенко Е.С., **Вовк К.В.** // Геохімія та рудоутворення. 2014. № 34. С. 85-91.
3. Геохімічний моніторинг забруднення довкілля в зонах ризику агломерації Київського мегаполісу / Самчук А.І., Огар Т.В., **Вовк К.В.**, Стадник В.О., Манічев В.Й. // Геолого-мінералогічний вісник Криворізького національного університету. 2014. № 1-2 (31-32). С. 79-84.
4. Хіміко-аналітичні особливості визначення рідкісноземельних елементів методом мас-спектрометрії в базит-ультрабазитах / Самчук А.І., Сукач В.В., Огар Т.В., **Вовк К.В.** // Збірник наукових праць УкрДГРІ. 2014. № 3-4. С. 168-177.
5. Самчук А.І., **Вовк К.В.**, Акімова О.Р. Форми знаходження важких металів у ґрунтах зон екологічного ризику м. Києва // Геохімія та рудоутворення. 2015. Вип. 35. С. 63-68.
6. Форми знаходження важких металів у техногенно забруднених ґрунтах міських агломерацій / Самчук А.І., Кураєва І.В., Войтюк Ю.Ю., Матвієнко О.В., **Вовк К.В.** // Мінералогічний журнал. 2016. 38 (4). С. 66-74.
7. Самчук А., **Вовк Е.** Эколого-геохимические особенности распределения тяжелых металлов в почве и растениях Киевского мегаполиса // Modern Science-Moderní věda. 2015. № 1. С. 142-149.
8. Литогеохимические особенности донных отложений г. Киева и формы нахождения в них тяжелых металлов / Акімова О.Р., Кураева И.В., Самчук А.І., **Вовк Е.В.** // Техногенно-екологічна безпека та цивільний захист. 2014. Вип. 7. С. 72-81.
9. Самчук А.І., Гродзинська Г.А., **Вовк К.В.** Акумуляція макро- і мікроелементів у листках різних деревних порід в умовах Київського мегаполісу // Екологія та ноосферологія. 2015. 26 (1-2). С. 34-43.
10. Накопление макро- и микроэлементов в листьях различных древесных пород, произрастающих в Киевском мегаполисе / Самчук А.І., **Вовк К.В.**, Гродзинская А.А., Стадник В.А. // Современные проблемы состояния и

- эволюции таксонов биосферы: Тр. Биогеохим. лаб. - М.: ГЕОХИ РАН, 2017. Т. 26. С. 433-439.
11. Важкі метали в ґрунтах Київського мегаполісу / Самчук А.І., Попенко Е.С., Огар Т.В., **Вовк К.В.** // Актуальні проблеми пошукової та екологічної геохімії: зб. тез Міжнар. наук. конф. (Київ, 1-2 липня 2014 р.) – К.: Інтерсервіс, 2014. С.97-98
 12. **Вовк К.**, Самчук А., Кураєва І. Екоаналітичні дослідження форм знаходження важких металів у ґрунтах Київського мегаполісу // Екологія і природокористування в системі оптимізації відносин природи і суспільства: матер. II міжнар. наук.-практ. інтернет-конф. – Тернопіль: Крок, 2015. С. 43-45.
 13. **Вовк Е.В.**, Самчук А.И. Эколого-геохимические особенности распределения тяжелых металлов в почве и растениях Киевского мегаполиса // Якість та безпека життя і діяльності людини: стандарти, орієнтири та перспективи: Зб. тез I Всеукр. конф. молодих вчених, студентів та аспірантів (Миколаїв, 15-20 травня 2015 р.) – С. 54-56.
 14. **Вовк Е.В.**, Огарь Т.В. Геохимический мониторинг загрязнения почв Киевской городской агломерации // Международная научно-практическая конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности в рамках первой всероссийской Недели охраны труда: матер. конф. – М.: РХТУ им Д. И. Менделеева, 2015. С. 193-196.
 15. Важкі метали в ґрунтах Українського Полісся / Самчук А.І., Кураєва І.В., Огар Т.В., **Вовк К.В.**, Матвієнко О.В. // Природные ресурсы Полесья: оценка, использование, охрана: матер. Междунар. науч.-практ. конф., Пинск: УО «Полесский государственный университет», 2015. Ч. 2. С. 67-69.
 16. **Вовк К.В.**, Самчук А.И. Влияние физико-химических процессов в почвах на образование мобильных форм тяжелых металлов // Сучасні напрямки геологічних досліджень в Україні: Зб. матер. молодіжної наук. конф. – К., 2015. С.16.

17. Самчук А.І., **Вовк Е.В.** Растворимость и комплексообразование в системе «гидроксид металла-фульвовая кислота-вода» // Сучасна геологічна наука і практика в дослідженнях студентів і молодих фахівців: Матер. XIII Всеукр. наук.-практ. конф. - Кривий Ріг: Видавничий центр Криворізького національного університету, 2017. С.14-17.
18. Закономірності розподілу важких металів у ґрунтах урбанізованих територій / Войтюк Ю.Ю., Злобіна К.С., **Вовк К.В.**, Матвієнко О.В. // Сучасна геологічна наука і практика в дослідженнях студентів і молодих фахівців: Матер. XIII Всеукр. наук.-практ. конф. - Кривий Ріг: Видавничий центр Криворізького національного університету, 2017. С.61-64.
19. Тяжелые металлы в почвах Киевского мегаполиса / Самчук А.І., **Вовк К.В.**, Кураева И.В., Стадник В.А., Красюк О.П. // Современные проблемы геохимии, геологии и поисков месторождений полезных ископаемых: матер. Междунар. науч. конф.— Минск: Право и экономика, 2017. Ч. 2. С. 114-116.
20. Самчук А.І., **Вовк К.В.**, Попенко Е.С. Есенціальні елементи в рослинах і грибах // Ідеї та інновації в системі наук про Землю: Зб. матер. VII Всеукр. молодіжної наук. конф. – К., 2017. С. 84-85.
21. Склад біологічно активної суміші: пат. на корисну модель 101668, Україна. № 201502954 / Перепелиця О.П., Самчук А.І., Петренко Т.В., Іщенко В.М., Вовк К.В.; заявник та власник патенту Україна, Національний університет харчових технологій; заявка 31.03.2015; опубл. 25.09.2015, Бюл. № 18.
22. Спосіб визначення токсичних металів у природних водах: пат. на корисну модель 119387, Україна. № 2017 03095 / Самчук А.І., Петренко Т.В., Іщенко В.М., Вовк К.В.; заявник та власник патенту Україна, Національний університет харчових технологій; заявка 31.03.2017; опубл. 25.09.2017, Бюл. № 18.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	21
РОЗДІЛ 1 Історія еколого-геохімічних досліджень мікроелементів у Київській агломерації.....	26
РОЗДІЛ 2 Геохімічні умови міграції хімічних елементів в поверхневих відкладах Київської агломерації.....	32
2.1. Природні умови міграції хімічних елементів	32
2.2. Техногенні умови міграції хімічних елементів	43
2.3. Геохімічні та біологічні властивості мікроелементів.....	48
РОЗДІЛ 3 Об'єкти і методи дослідження.....	58
3.1. Хіміко-аналітичні методи дослідження мікроелементів.....	62
3.2. Визначення форм знаходження мікроелементів.....	65
3.3. Методика визначення фізико-хімічних характеристик ґрунтово-поглинального комплексу (ГПК)	67
РОЗДІЛ 4 Основні геохімічні закономірності розподілу мікроелементів в умовно чистих та техногенно забруднених полігонах Київської агломерації.....	69
4.1. Просторовий розподіл мікроелементів у ґрунтах Київської агломерації.....	69
4.2. Основні геохімічні закономірності розподілу мікроелементів у техногенно забруднених ґрунтах Київської агломерації	75
4.2.1. Мікроелементи в зоні впливу об'єктів промисловості.....	77
4.4.2. Мікроелементи в зоні впливу об'єктів енергетики	86
4.4.3 Мікроелементи в зоні впливу автомагістралей	99
4.3. Основні геохімічні закономірності розподілу мікроелементів в лісопаркових зонах Київської агломерації	106
4.4. Фізико-хімічна характеристика та гранулометричний склад ґрунтів Київської агломерації.....	111

<i>4.5. Форми знаходження та рухомість мікроелементів у ґрунтах Київської агломерації.....</i>	<i>118</i>
<i>4.5.1. Форми знаходження мікроелементів у ґрунтах Київської агломерації.....</i>	<i>118</i>
<i>4.5.2. Мікроелементи у ґрунтових розчинах</i>	<i>123</i>
<i>4.5.3. Дослідження розчинності та комплексоутворення гідроксидів металів у фульвових кислотах</i>	<i>127</i>
<i>4.6. Застосування штучних хелатних сорбентів при еколого-геохімічних дослідженнях</i>	<i>131</i>
<i>Висновки.....</i>	<i>136</i>
РОЗДІЛ 5 Біогеохімічні особливості накопичення мікроелементів рослинністю та дикорослими грибами в умовах Київської агломерації.....	139
<i>5.1. Біогеохімічні особливості накопичення мікроелементів рослинністю в умовах Київської агломерації.....</i>	<i>139</i>
<i>5.2. Біогеохімічні особливості накопичення мікроелементів дикорослими грибами в умовах Київської агломерації.....</i>	<i>152</i>
<i>5.3. Способи покращення якості та захисту зелених насаджень міста від негативного впливу важких металів</i>	<i>157</i>
<i>Висновок.....</i>	<i>160</i>
ВИСНОВКИ	162
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	165

Перелік умовних позначень

ВМ – важкі метали

ГДК – гранично допустима концентрація елемента

ГДКв – гранично допустима концентрація елемента у воді

ГДКг - гранично допустима концентрація елемента у ґрунті

ГК – гумінова кислота

Кк – коефіцієнт концентрації елемента відносно фонового значення

СЄ – сорбційна ємність ґрунту (сума обмінних катіонів)

ТЕС – теплова електростанція

ТЕЦ – теплова електроцентрально

ТПВ – тверді побутові відходи

ФК – фульвова кислота

УЩ – Український щит

ВСТУП

Актуальність теми. Проблема забруднення довкілля мікроелементами, особливо важкими металами, є однією з найважливіших проблем сучасності та найближчого майбутнього. Сполуки цих елементів характеризуються високою токсичністю, рухомістю і здатністю до біоаккумуляції, що складає небезпеку не тільки для людини, а і для всього живого на Землі. Особливістю важких металів є також те, що вони, на відміну від органічних токсикантів, не розкладаються, один раз включившись в біогеохімічні цикли, можуть зберігати свою біологічну активність необмежений час. Зважаючи на те, що важкі метали виступають одними з головних забруднювачів навколишнього середовища, комплексне вивчення їх ореолів міграції в об'єктах довкілля є необхідним для розробки ефективних природоохоронних заходів і створення сприятливого середовища для проживання.

Еколого-геохімічні дослідження урбанізованих територій та оцінка стану міського середовища є одним з пріоритетних напрямків наук про Землю. Адже на їх території відбувається скупчення населення, промисловості, автотранспорту, що спричинює інтенсивний техногенний тиск на навколишнє середовище. В той же час, незважаючи на накопичений в літературі матеріал, недостатньо вивченими на територіях мегаполісів залишаються процеси міграції та трансформації сполук важких металів, що включають їх формоутворення у поверхневих відкладах, показники рухомості, форми міграції з органічними та неорганічними компонентами ґрунтових розчинів. Все це визначає актуальність теми кандидатської дисертації.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота відповідає напрямкам наукових досліджень відділу геохімії техногенних металів та аналітичної хімії Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України. Робота виконувалася в рамках науково-дослідних тем: «Геохімічні закономірності розподілу мікроелементів в об'єктах навколишнього середовища м. Києва» (2012-2016 рр., ДР № 0111U008698), «Фізико-хімічні умови утворення техногенних геохімічних

аномалій в зоні впливу підприємств чорної та кольорової металургії» (2013-2017 рр., ДР № 0112U006804).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є встановлення основних закономірностей розподілу мікроелементів на техногенно забруднених та умовно чистих територіях Київської агломерації, визначення показників їх рухомості та біогеохімічних індикаторів для оцінки стану довкілля.

Для досягнення цієї мети були поставлені наступні задачі дослідження:

1. Виявлення особливостей розподілу мікроелементів у поверхневих відкладах умовно чистих і техногенно забруднених територій Київської агломерації.
2. Визначення показників рухомості хімічних елементів у ґрунтах Київської агломерації та вплив на них фізико-хімічних характеристик ґрунтів.
3. Дослідження розчинності та комплексоутворення важких металів з фульвовою кислотою.
4. Виявлення особливостей розподілу мікроелементів в рослинності та грибах в умовах Київської агломерації.

Об'єкт дослідження – закономірності розподілу мікроелементів у об'єктах довкілля Київської агломерації.

Предмет дослідження – вміст, форми знаходження та форми міграції мікроелементів в об'єктах довкілля умовно чистих і техногенно забруднених територій Київської агломерації.

Методи дослідження. У роботі були використані наступні методи дослідження: атомно-абсорбційний метод (спектрографи С-115, «Сатурн-3»), емісійний спектральний аналіз (спектрограф «ЕСТ-1»), хімічні методи (силікатний аналіз, метод постадійних витяжок), метод масс-спектрометрії з індукційно-зв'язаною плазмою (ICP-MS аналіз).

Для інтерпретації фактичного матеріалу застосовувалися програми MS Excel, пакети статистичного аналізу STATISTICA 6.0 та програма із застосуванням ГІС технологій Surfer 7.0.

Наукова новизна одержаних результатів. У дисертації вперше:

1. Для екологічно небезпечних об'єктів міста (ДП «Захід», ВАТ «Завод по переробці відходів «Енергія», завод «Радикал», Дарницька ТЕЦ та ТЕЦ-5) визначені геохімічні асоціації та форми знаходження мікроелементів у поверхневих утвореннях та побудовані ряди їх рухомості.
2. Визначені константи стійкості комплексних сполук свинцю, кадмію, цинку та цирконію з фульвовою кислотою: $\lg K_{PbFK}=19,95$, $\lg K_{CdFK}=13,6$, $\lg K_{ZnFK}=17,6$, $\lg K_{ZrFK}=21,7$. На основі дослідження розчинності та комплексоутворення важких металів з фульвовою кислотою виявлено, що фульватні комплекси є найбільш вірогідною формою міграції важких металів у ґрунтових розчинах поліського ландшафтно-геохімічного району.
3. У якості біогеохімічних індикаторів забруднення навколишнього середовища Київської агломерації важкими металами використані гриби-макроміцети. В печерицях та мухоморах зафіксований найвищий вміст кадмію (5-50), ртуті (1-20), миш'яку (1,0-2,1) та селену (10-50 мг/кг сухої ваги). Концентрація важких металів у грибах техногенно забруднених територій на порядок вища ніж в лісових та лісопаркових зонах.
4. Одержано біологічно активну суміш на основі дефекату цукрового виробництва (91,2-75,0 мас %), сильвініту (1,7-8,3 мас %) та фосфатної кислоти (7,1-16,7 мас %), що сприяє покращенню росту рослин та може бути використана для захисту зелених насаджень міста від надлишку важких металів.

Практичне значення одержаних результатів. Отримані результати щодо вмісту та розподілу мікроелементів в об'єктах довкілля м. Києва мають важливе значення для обґрунтування розміщення мережі комплексного геохімічного моніторингу та санітарно-захисних зон, сприяють підвищенню ефективності заходів, спрямованих на поліпшення стану довкілля та покращення умов проживання населення. Визначення констант стійкості комплексних сполук металів з органічними кислотами необхідне для встановлення форм їх міграції. Розроблений спосіб визначення кадмію, нікелю, свинцю та берилію при заданих значеннях pH методом ICP-MS після їх концентрування за допомогою

композиційного халатного сорбенту може знайти широке і якісне практичне застосування для контролю забруднення природних вод токсичними елементами. Одержані біологічно активні суміші можуть бути використані для покращення росту та якості зелених насаджень міста, а також у сільському господарстві.

Особистий внесок здобувача. Основні результати дисертаційної роботи отримані автором особисто. Автор опрацювала літературні та фондові матеріали, брала участь у польових роботах, займалася систематизацією та інтерпретацією отриманих даних. Автором проведена статистична обробка одержаної інформації щодо вмісту та форм знаходження важких металів, отримано розрахункові характеристики та надана графічна інтерпретація результатів дослідження.

Наукові положення і висновки дисертації ґрунтуються на статистично достовірній інформації: дисертантом відібрано 400 проб ґрунтів, 153 проби рослинності, 40 проб грибів.

Аналізи проведено в сертифікованих лабораторіях Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України.

Основні результати дослідження та висновки опубліковані у наукових фахових виданнях та оприлюднені на наукових конференціях. Особистий внесок здобувача у роботах, виконаних у співавторстві – збір фактичного матеріалу, обробка аналітичної бази та інтерпретація результатів дослідження, участь у формулюванні мети та висновків, у дослідних роботах.

Апробація результатів дисертації. Результати дослідження, основні положення й висновки дисертаційної роботи були викладені та обговорені на Міжнародній науковій конференції «Актуальні проблеми пошукової та екологічної геохімії» (Київ, 2014 р), II міжнародній науково-практичній інтернет-конференції «Екологія і природокористування в системі оптимізації відносин природи і суспільства» (Тернопіль, 2015), I Всеукраїнській конференції молодих вчених, студентів та аспірантів «Якість та безпека життя і діяльності людини: стандарти, орієнтири та перспективи» (Миколаїв, 2015), Міжнародній науково-практичній конференції молодих вчених по проблемам техносферної безпеки в рамках «Первой всероссийской Недели охраны труда» (Москва, 2015),

Міжнародній науково-практичній конференції «Природные ресурсы Полесья: оценка, использование, охрана» (Пінськ, 2015), VI Всеукраїнській конференції молодих вчених (Київ, 2015), XIII Всеукраїнській науково-практичній конференції «Сучасна геологічна наука і практика в дослідженнях студентів і молодих фахівців» (Кривий Ріг, 2017), Всеукраїнської науково-практичної конференції «Екологічна безпека: сучасні проблеми та пропозиції» (Харків, 2017), Міжнародній науковій конференції «Современные проблемы геохимии, геологии и поисков месторождений полезных ископаемых» (Мінськ, 2017), VII Всеукраїнській молодіжній науковій конференції «Ідеї та інновації в системі наук про Землю» (Київ, 2017).

Публікації. За результатами дисертації опубліковано 22 наукові праці, у тому числі: 6 статей у фахових наукових виданнях України, з яких 1 в науковому фаховому виданні, яке включене до міжнародних наукометричних баз; 2 патенти на корисну модель, 4 статті у наукових виданнях, 10 - у матеріалах і тезах конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота викладена на 180 сторінках; включає анотацію, вступ, п'ять розділів, висновки та список використаних джерел, який складається з 173 найменувань, містить 29 рисунків та 43 таблиці.

Автор дисертації щиро вдячна науковому керівнику д.х.н. Самчуку А.І. за допомогу, цінні поради та консультації. Особлива подяка за сприяння у підготовці дисертації д.г.н., академіку НАН України Пономаренку О.М. та д.г.-м.н., чл.-кор. НАНУ Жовинському Е.Я. Автор висловлює подяку за наукові консультації д.г.н. Кураєвій І.В., за всебічну допомогу у підготовці к.біол.н. Гродзинській Г.А., у проведенні польових робіт - н. с. Стаднику В.О., к.г.н. Огар Т.В.; за допомогу при виконанні хімічних аналізів н. с. Красюк О.П., пр. інж. Котько А.Г.

РОЗДІЛ 1

Історія еколого-геохімічних досліджень мікроелементів у Київській агломерації

В процесі життєдіяльності людина постійно впливає на оточуюче середовище. Останнє прожите століття показало величину потенціалу людських можливостей та масштаб впливу людства на довкілля. Суттєве погіршення умов проживання змусило вчених, а також і осіб, що приймають політичні та економічні рішення, звернутися до проблем екології.

Хімічна і біохімічна антропогенна зміна довкілля та її глобальний характер вперше помічені і оцінені В.І. Вернадським. Сьогодення показує, наскільки актуальним є вислів вченого: «человек изменяет геохимическую историю всех металлов». Він розробив основи сучасного вчення про біосферу Землі [19, 20]. Перші дослідження впливу техногенезу на довкілля зустрічаються також в роботах таких видатних геохіміків як О.Є. Ферсман [140], В.М. Гольдшміт [45], О.І. Перельман [106], О.О. Сауков [126], В.В. Щербина [148] та ін. О.П. Виноградов встановив геохімічні особливості розподілу рідкісних, розсіяних та кольорових металів у ґрунтах [22]. На Україні вперше дослідженнями літохімії, гідрохімії, біогеохімії порід осадового чохла Українського щита та ґрунтів займався Є.С. Бурксер [14].

Серед наук геохімічного циклу екологічного спрямування набула геохімія ландшафтів, предметом вивчення якої є міграція хімічних елементів у ландшафтах [42, 44, 88, 97, 106, 111 та ін.]. Засновником цього напрямку вважається видатний ґрунтознавець, географ і геохімік, академік Б.Б. Полинов. Він використав синтез вчення про зони природи В.В. Докучаєва і геохімію, основи якої до цього часу були закладені В.І. Вернадським, О.Є. Ферсманом і В.М. Гольдшмітом. Ідея побудови геохімічних карт вмісту мікроелементів у ґрунтах колишнього Радянського Союзу належить В.А. Ковді [75]

З 70-х рр. XX ст. почався швидкий розвиток геохімії ландшафтів і становлення важливого на сьогодні її розділу – геохімії техногенних ландшафтів чи екогеохімії ландшафтів [6, 38, 70 та ін.]. Важливими в цьому напрямку є

напрацювання М.А. Глазовської щодо еколого-геохімічної стійкості ґрунтів, під якою розуміється здатність ґрунтів нейтралізувати негативний вплив техногенних речовин чи потенціал збереження даною природною системою режиму функціонування [43]. Дослідження впливу діяльності людини на вмісти, розподіл та поведінку мікроелементів у ґрунтах проводяться по всьому світу [160, 161, 165, 167, 170].

На розподіл мікроелементів у ґрунтах суттєвий вплив має вміст і компонентний склад органічної речовини. Ці взаємодії детально вивчалися М. Шнітцером [169], В.Б. Ільїним [66], Г.В. Войткевичем зі співавторами [29], А.І. Карпуніним [69] та іншими.

Концентрацією хімічних елементів у оточуючому середовищі (ґрунт, вода, атмосфера, продукти харчування) багато в чому визначається і здоров'я людини. Існують оптимальні вмісти, відхилення від яких призводить до різного роду захворювань. Праці О.П. Виноградова [22, 23], В.В. Ковальського [74], В.В. Іванова [64], О.П. Авцина [3, 94], Е.Я. Жовинського [59] та інших присвячені дослідженням мікроелементів на територіях ендемічних захворювань (мікроелементозів і фітопатологій) та обґрунтуванню висновків про захворюваність населення як інтегрованого показника впливу довкілля на здоров'я людини. Зокрема, В.В. Ковальський склав карту біогеохімічних зон і провінцій колишнього Радянського Союзу і виділив на ній райони розповсюдження низки захворювань людей і тварин, що обумовлені біогеохімічними особливостями ґрунтів і вод.

У 60-70-х роках дослідженню розподілу токсичних елементів та їх рухомих форм у різних регіонах України присвячені роботи М.К. Крупського [77], Л.М. Александрової [4], Р.М. Бендерського [12], та ін. Б.Ф. Міцкевичем були досліджені закономірності розподілу хімічних елементів в ґрунтах України та виділені на її території ландшафтно-геохімічні райони [97].

Із 80-х років проводилось багато досліджень по вивченню форм знаходження важких металів (ВМ) у ґрунтах України під керівництвом А.І. Самчука, Е.Я. Жовинського, І.В. Кураєвої, та багатьох інших [60, 82, 110].

Зокрема, А.І. Самчуком зі співавторами створено модифіковану фізико-хімічну модель утворення рухомих форм ВМ та опрацьовано методику визначення коефіцієнту буферності ґрунтів [117, 123].

Зростаючі темпи урбанізації, концентрації населення, промислових і транспортних об'єктів на невеликих територіях в поєднанні зі значними об'ємами викидів шкідливих речовин виводять на передній план проблеми забруднення міст. Геохімічному вивченню міських ландшафтів присвячені роботи О.П. Сорокіної [132], М.В. Касимова [70], Л.С. Галецького, Т.М. Егорової [33] та інших. В роботі [38] Ю.Ю. Саєт зі співавторами доводить, що визначальним фактором екологічного стану міста є забруднення його природного середовища і біологічних об'єктів ВМ та їх сполуками, а головне джерело такого забруднення – відходи промисловості, енергетики та комунальних підприємств.

Опубліковано ряд робіт, присвячених проблемі оцінки стану міського середовища [70, 76, 133, 157, 159]. Важливим джерелом забруднення міських територій виступає автотранспорт. Дослідженням його впливу присвячені роботи [1, 2, 30, 112, 147, 159].

На залежність хімічного складу організмів від вмісту хімічних елементів в земній корі вперше вказав академік В.І. Вернадський. На думку О.П. Виноградова [23], всі хімічні елементи беруть участь у життєдіяльності рослин. Він же розробив і вчення про біогеохімічні провінції, яке ґрунтується на визнанні того, що в деяких регіонах компоненти ландшафту, перш за все ґрунти, не містять зовсім чи містять недостатню кількість деяких мікроелементів, або навпаки, мають їх забагато, що і зумовлює виникнення і розповсюдження масових, властивих даній місцевості ендемічних захворювань.

Так як рослини відображають геохімічну спеціалізацію місця зростання, то можуть виступати індикатором його стану. На цій властивості рослин уже в ХІХ ст. був заснований метод біоіндикації та біогеохімічних пошуків [23, 74].

Механізм надходження хімічних елементів у рослини, в тому числі мікроелементів, пояснює система бар'єрно-безбар'єрного накопичення, науково обґрунтована А.Л. Ковалевським [73]. Сутність її полягає в тому, що рослини

поглинають хімічні елементи вибірково у відповідності до їх біологічних особливостей, вироблених тривалою еволюцією і закріплених біохімічними механізмами.

В Києві вже в 70-х роках був проведений ряд досліджень змін екологічної ситуації під впливом техногенезу. Встановленню закономірностей міграції вологи і мінеральних компонентів в зоні аерації при техногенному тиску на довкілля були присвячені роботи співробітників Інституту геологічних наук АНУ К.Д. Ткаченко і Л.Г. Руденко (1978). В Інституті загальної і комунальної гігієни ім. Марзеєва проводилися вивчення впливу промислових відходів на санітарно-гігієнічний склад ґрунтів, рослинності та водойм (Г.Я. Черчинец, Р.Н. Никула та ін., 1972).

В 1981 році Київською геолого-розвідувальною експедицією ГГП «Північукргеологія» розпочато вивчення і картування забруднення геологічного середовища на території м. Києва і прилеглих районів. В звітах М.М. Лисяного, І.В. Саніної приведені дані про забруднення важкими металами ґрунтів, донних відкладів, підземних і поверхневих вод, складені карти забруднення основних компонентів навколишнього середовища Києва. Спираючись на дані багаторічних досліджень (1987-2000 рр), Н.Г. Люта створила групу карт вмісту ВМ в поверхневому шарі ґрунту [90].

Подібними дослідженнями займався і Бистряков І.К. [15]. Він розробив методику оцінки стану міських ґрунтів та провів комплексну екологічну оцінку території міста Києва з визначенням ступеню забруднення по відношенню до гранично допустимих концентрацій (ГДК). Автором була також виконана інвентаризація джерел забруднення та дослідження характеру взаємодії забруднювачів з ґрунтом.

Інтенсивне дослідження Київського мегаполісу як частини Українського Полісся почалося після аварії на Чорнобильський АЕС. Було встановлено закономірності просторового розподілу радіоактивних елементів, на основі чого побудовані карти різних масштабів та оцінено еколого-геохімічний стан

територій. Значний вклад в такого роду дослідження Е.В. Соботовича [130], В.В. Доліна [51], В.Г. Лисника [85], Л.Л. Малишевої [92], В.А. Крюченко [79].

У 90-х роках ХХ ст. розпочато більш детальні дослідження еколого-геологічного та геохімічного стану середовища міста Києва та його околиць.

В 1991 році була опублікована робота колективу авторів ІГФМ під керівництвом Е.Я. Жовинського [150], в якій приведені результати першого етапу досліджень по вивченню основних природних середовищ урбанізованих територій – ґрунтів, природних, а також стічних вод.

У 1991 році у «Геологічному журналі» опубліковано ряд праць, присвячених екологічним дослідженням м. Києва [10, 36, 50]. А.І. Зарицький та ін. провели еколого-геохімічні дослідження території міста і встановили закономірності розподілу різноманітних компонентів-забруднювачів ґрунтів, донних відкладів та вод перших від поверхні водоносних горизонтів. М.Є. Барщевський зі співавторами охарактеризували інтенсивність забрудненості ґрунтів важкими металами, особливо в зонах впливу об'єктів промисловості, прослідковували взаємозв'язок між рельєфом, геологічним середовищем і екологічною обстановкою.

Багато проведених досліджень висвітлювали дані про еколого-геохімічний стан навколишнього середовища Мінського (Оболонського) [92], Святошинського (Ленінградського) районів [57, 164].

Вагомий внесок у еколого-геохімічні дослідження м. Києва зробили українські вчені: Е.Я. Жовинський, І.В. Кураєва, А.І. Самчук та ін. [57, 61, 81, 122, 150], які розробили статистичні моделі залежності вмісту рухомих форм мікроелементів від властивостей ґрунтів. З використанням цих моделей визначені інтенсивні та екстенсивні показники рухомості металів, на основі чого встановлено рівні забрудненості ґрунтів Київської міської агломерації. Дослідження розподілу мікроелементів в урболандшафтах м. Києва, гідрогеохімічні дослідження ґрунтових та підземних вод у промислових районах Києва, що були проведені А.І. Самчуком та іншими, представлені в роботі [17]. Фізико-хімічні властивості ґрунтів м. Києва досліджував також О.Г. Луцишин

[141]. Він вивчив структуру сучасного ґрунтового покриву вулиць Києва та виявив, що в ньому переважають штучні ґрунтоподібні утворення, які виникли внаслідок механічного перемішування привнесеного родючого шару ґрунту із залишками будівельного сміття. Детальними дослідженнями снігового покриву, донних відкладів та поверхневих вод м. Києва займався В.Р. Клос

Міста, особливо крупні мегаполіси, впливають на навколишнє середовище прилеглих до них територій. Для виявлення величини і масштабів цього впливу проводяться ландшафтно-геохімічні дослідження рекреаційних зон, прилеглих до Київської агломерації. Такого роду дослідження проведені В.М. Галицьким зі співавторами [34]. Особливості розподілу важких металів та їх рухомих форм у різних ландшафтно-геохімічних зонах Києва та оцінка впливу мегаполісу на прилеглі території, де збережена зональність ґрунтів приведена в роботі [62].

Інтенсивне забруднення педосфери, гідросфери і біосфери внаслідок росту масштабів техногенезу – одна з актуальних проблем екологічної геохімії. Хоча історія еколого-геохімічних досліджень має довгий шлях, але багато запитань ще досі не вирішені. Залишаються недостатньо дослідженими форми знаходження і рухомості важких металів у ґрунтах, вплив органічної речовини на рухомість мікроелементів та роль біологічних об'єктів як геохімічного фактору перерозподілу мікроелементів у ґрунтах. Потребують детального вивчення механізми міграції мікроелементів у екосистемі ґрунт-розчин.

РОЗДІЛ 2

Геохімічні умови міграції хімічних елементів в поверхневих відкладах Київської агломерації

На міграцію та акумуляцію мікроелементів в умовах м. Києва впливають дві групи факторів: природні та техногенні. До природних відносяться кліматичні, геолого-геоморфологічні (геологічна будова, рельєф), ландшафтно-геохімічні (грунти, рослинний покрив) фактори. Техногенні включають соціально-економічні фактори, що відповідають за кількість та розміщення підприємств, інтенсивність транспортного потоку, розвиток інфраструктури міста. Антропогенні процеси накладаються на наявні природні умови території, формуючи своєрідність селітебних ландшафтів.

2.1. Природні умови міграції хімічних елементів

Кліматичні умови. Клімат є основним фактором, від якого залежить просторовий розподіл багатьох компонентів природних ландшафтів і особливості міграції хімічних елементів, зокрема мікроелементів, у екзогенних процесах. Вплив клімату на геохімічний розподіл може бути прямим, що виражається в температурному контролі екзогенних процесів, інтенсивності і періодичності зволоження; та опосередкованим - через життєдіяльність організмів і процеси ґрунтоутворення [106]. Інтенсивність включення хімічних елементів в процеси гіпергенної міграції і концентрації прямо пропорційні інтенсивності біологічного кругообігу.

Київ розташований у зоні помірно-континентального, м'якого та достатньо вологого клімату. Взимку у місті переважають холодні і сухі вітри східних та південно-східних напрямків, з червня до вересня - західні та північно-західні. Середня швидкість вітру – 2,7 м/с.

Середня температура повітря найтеплішого місяця становить +19,5 °С, найхолоднішого - 5,8 °С, середньорічна сягає +8,9 °С - +11,9 °С. Кількість опадів складає 600-700 мм. Відносна вологість повітря висока і становить близько 84 %, знижуючись влітку до 73-60 % і підвищуючись взимку до 91 %.

Особливістю міст, включаючи і м. Київ, є значна запиленість атмосфери та велика вологість повітря, внаслідок чого показники інтенсивності сонячної радіації значно послаблюються. Також на території Києва спостерігається парниковий ефект - температура у ньому на 0,5-1,5 °С вища, ніж на околицях. Окрім того, суттєвий вплив на сучасний клімат міста, зокрема, вологість повітря, справляє наявність водосховищ на Дніпрі.

Рельєф території. Рельєф безпосередньо впливає на міграцію мікроелементів у результаті дії гравітаційних сил. Геоморфологічні особливості рельєфу, в одному випадку, сприяють локалізації забруднення, в іншому – переносу на значні відстані. Він також визначає просторовий розподіл і характер ґрунтів, поверхневих і підземних вод, рослинного покриву. Наприклад, при сильно розчленованому рельєфі збільшується інтенсивність водообміну, що сприяє розвитку окисного середовища.

Київ розташований на обох берегах річки Дніпро, нижче впадіння його приток - Прип'яті та Десни. Територія міста знаходиться на границі фізико-географічних зон (змішаний ліс і лісостеп) та на стику трьох орографічних зон, що і обумовлює специфічність йому рельєфу.

Центральна, південна і південно-західна частини міста знаходяться в межах Придніпровської пластової височини (170-197 м), яка полого нахилена на схід. Її поверхня складена породами лесової формації. Найбільш підняті місця сягають відміток від 170-175 м (Вишгород, район Лук'янівки) до 190-198 м (Батієва гора, Печерськ, Звіринець). Для поверхні цієї території характерне глибоке (до 80 м і більше) і густе (1-2 км/км²) ерозійне розчленування.

Значне вертикальне розчленування властиве правому берегу Дніпра біля Вишгороду і в Києві на ділянці від Вітряних гір до Телички, а також в районі Совків та на Теремках. З віддаленням від Дніпра на захід ступінь розчленування поверхні зменшується, збільшується площа плоских слабо розчленованих ділянок рівнини.

Північна (північніше струмка Сирець) і північно-західна частини міста розташовані в межах Поліської низовини і представляють собою слабо горбисту

моренно-зандрову рівнину. Поверхня її характеризується відмітками 140-190 м, незначним горизонтальним ($0,25-1,0 \text{ км/км}^2$) і вертикальним (20-30 м) розчленуванням. Має загальний нахил північно-східного напрямку.

В Київському Поліссі розповсюджений комплекс переважно акумулятивних форм рельєфу областей древніх материкових зледенінь, змінених подальшою ерозійною діяльністю постійних водотоків. Границя між Поліською низовиною і Придніпровською височиною не завжди чітко орографічно виражена і часто проводиться по північній межі розповсюдження лесів.

Східна (лівобережна) частина міста знаходиться в межах Придніпровської низовини, яка являє собою акумулятивну алювіальну рівнину, складену потужною (до 62 м) серією різновікових накладених чи притулених алювіальних терас. Третя надзаплавна тераса має відносну висоту 30-45 м над рівнем заплави (ділянка Бортничі-Вишенки). Друга тераса, відносна висота якої 15-25 м, з поверхні покрита алювіально-делювіальним лесом, але на значних площах алювіальні піски виходять безпосередньо під ґрунтовий шар. Перша тераса має відносну висоту 5-12 м і складена переважно пісками фракції розмиву і русла, що залягають на давньому додніпровському алювію.

На території Києва широко проявлений антропогенний морфогенез, в результаті якого створюються техногенні форми рельєфу: сплановані поверхні, терасовані схили, рови, насипи, дамби, кар'єри, відвали, що впливає на характер розподілу і міграції мікроелементів. Вони мають різні розміри і концентрацію на досліджуваній території. Значний вплив на стан гірських порід і має також підземне будівництво, особливо метрополітену, з утворенням на поверхні плоскостей осідання, а іноді провальних воронок.

Ґрунтовий покрив. За визначенням В.І. Вернадського, ґрунти – це область найбільшої геохімічної діяльності живої речовини [20]. Вони утворюються за рахунок підстеляючих порід під дією атмосферних агентів та відмиряючих залишків органічного походження. В межах Київської агломерації підстеляючими породами є лесовидні суглинки, моренно-зандрові утворення та алювіальні

відклади Дніпра, які формувалися з гранітоїдного матеріалу, привнесеного останнім зледенінням.

Ґрунтовий покрив м. Києва є досить строкатим, зважаючи на різноманітність природних умов та інтенсивний вплив людини. Північним околицям міста, що тяжіють до Полісся, властиві дерново-середньо-підзолисті супіщані ґрунти, сформовані переважно під хвойними лісами, в заплавах річок – торф'яно-болотні. На правобережній високій частині міста панують темно-сірі опідзолені та сірі лісові ґрунти, а також лесові утворення. Ґрунти Придніпровської лівобережної низовини переважно дерново-оглеєні, дерново-слабо-підзолисті піщані та глинисто-піщані, зустрічаються слабо гумусові піски, торф'яно-болотні ґрунти та торф'яники. Природний ґрунтовий покрив на території Києва збережений лише частково в лісопаркових зонах та в незабудованих частинах заплав річок та островах. Характерними є значна кількість привозних чорноземів і торф'яників для формування газонів та паркових зон. При забудові низьких лівобережних частин міста створювалися значні площі намівних ґрунтів.

Ландшафтно-геохімічні умови. Згідно Перельману О.І. [106], на території м. Києва спостерігається зчленування двох великих природних біогенних ландшафтних зон – зони поліських ландшафтів кислого класу південно-тайгового сімейства тайгового типу та зони перехідних ландшафтів Н-Са класу східноєвропейського сімейства типу широколистяних лісів. На природні біогенні ландшафтні зони накладаються культурні ландшафти – урбанізовані та сільськогосподарські площі та промислові зони.

Водні об'єкти. Гідрографічна мережа району представлена р. Дніпро, річками його басейну (Десна, Либідь, Сирець, Нивка, Горенка, Віта, струмок Пляховий), озерами (Вирлиця, Тельбін, Нижній Тельбін, Голосіївські озера, Алмазне та ін.), болотами, штучними ставками і каналами (Дарницький, Русанівський). Дніпро і його долина мають вирішальний вплив на природні умови Києва і дислокацію елементів його житлово-промислової агломерації.

Водні об'єкти території міста займають 6,7 тис. га, або 8 % території, з них річки та струмки становлять 5,1 тис. га, озера – 0,9 тис. га, канали та колектори –

0,06 тис. га, ставки – 0,19 тис. га, штучні водосховища – 0,4 тис.га. Гідрографічна сітка на досліджуваній території досить густа – від 0,28 до 0,45 км/км². Нахили водної поверхні річок невеликі – від 0,1-0,15% на Дніпрі до 0,55-1,22 % на малих річках. Швидкість течії в межень становить 0,1-1,7 л/сек. Річки рівнинні. Характерним для їх режиму є чітко виражена весняна повінь, низька літня межень, дещо підвищені рівні восени через сезонні дощі. Живлення річок змішане з переважаючим живленням ґрунтовими водами.

Рослинний та тваринний світ. Природний рослинний та тваринний світ Києва суттєво змінений діяльністю людини. Внаслідок інтенсивної забудови і асфальтування території відбулося значне збіднення видового складу рослинності та тварин, домінують зовсім інші види, ніж в природних угрупованнях.

Широколистяні грабово-дубові ліси з кленом гостролистим, ясенем високим, липою серцелистою найкраще збереглися в урочищах Феофанія, на Лисій горі, гірше – в Голосіївському парку. Залишки дубово-соснових лісів можна побачити серед житлових масивів Дарниці, Святошин, Біличів. У більшості парків, на схилах крутого берега Дніпра деревостани формують як природні види (клен гостролистий, липа серцелиста, ясен високий, тополя біла, тополя чорна), так і інтродуковані (гірकोкаштан кінський, дуб північний, тополя срібляста, клен пенсільванський, робінія, псевдоакація, ялини, туї).

В межах міста ліси і інші лісовкриті площі займають 33,9 тис. га або 40,6 % від загальної площі міста. Переважна більшість із них входить до складу 3-х лісопаркових господарств – Дарницького, Святошинського та «Конча-Заспа». Але на жаль, простежується тенденція до зменшення кількості зелених насаджень міста за рахунок інтенсивної забудови міста.

Корисні копалини. На території Києва розвідані родовища будівельних матеріалів (піски, глини), підземних і мінеральних вод. На сьогодні будівельні глини в межах міста не розробляються (Нижньоюрківське і Пироговське родовища). Добуток піску проводиться на о. Безіменний. Для водозабезпечення міста розвідано і експлуатується Київське родовище прісних підземних вод. Основні експлуатаційні горизонти: сеноман-келовейський водоносний комплекс і

середньоюрський водоносний горизонт. Родовища мінеральних природно-столових вод на території міста експлуатується ЗАТ «Орлан», яке проводить їх добуток і розлив (мінеральна вода «Каліпсо»).

Геологічна будова. Геологічна будова є одним із важливих природних факторів, що впливає на нерівномірність розподілу мікроелементів у ґрунтах. Значення геологічної будови пов'язане з тектонічним режимом, що визначає основні риси геолого-структурного положення і геоморфології району, потужністю чохла осадових і четвертинних відкладів та з мінеральним і хімічним складом цих порід як причин геохімічної неоднорідності ландшафту. Роль тектоніки в безпосередній міграції хімічних елементів в результаті дії гравітаційних сил проявляється опосередковано через рельєф, обумовлюючи зональну диференціацію тепла і вологи, що веде до значних змін зональних особливостей стоку, ґрунтово-рослинного покриву і тваринного світу.

Місто Київ розташоване у центральній частині Східно-Європейської платформи. У геологічному відношенні досліджувана територія потрапляє у зону стику двох регіональних тектонічних структур: північно-східного схилу Українського кристалічного щита (УЩ) та південно-західного борту Дніпровсько-Донецької западини (ДДЗ). Межею між ними слугує Дніпровська зона розломів, яка простягається в північно-західному напрямку.

Особливості геологічної будови м. Києва розглянуті в [10, 50], а також детально описані в геологічних звітах співробітників Геоінформу, Північгеології, Кіровгеології та інших геологічних структур.

В геологічній будові м. Києва виділяється 2 структурних поверхи. Нижній складають інтенсивно дислоковані кристалічні утворення архей-протерозою, а верхній – слабо дислоковані осадові утворення палеозой-кайнозою (рис. 2.1.).

Поверхня докембрію, що полого занурюється на схід під кутом 1-6°, розбита розломами на ряд дрібних блоків [10]. Кристалічний фундамент в межах міста залягає на глибинах 220-400 м і більше. Для верхнього структурного поверху властиве практично горизонтальне залягання зі слабким нахилом шарів в сторону ДДЗ. Потужність осадових утворень сягає 500 м і більше.

В західній і південно-західній частині Києва в осадовому чохлі поширені породи палеогенової, неогенової та четвертинної систем. Юрські та крейдяні відклади зустрічаються лише в депресійних зниженнях кристалічного фундаменту.

В центральній і північно-східній частинах регіону потужність осадових утворень збільшується до 500 м і більше, представлена пермською, тріасовою, юрською, крейдяною, палеогеновою, неогеновою і четвертинною системами.

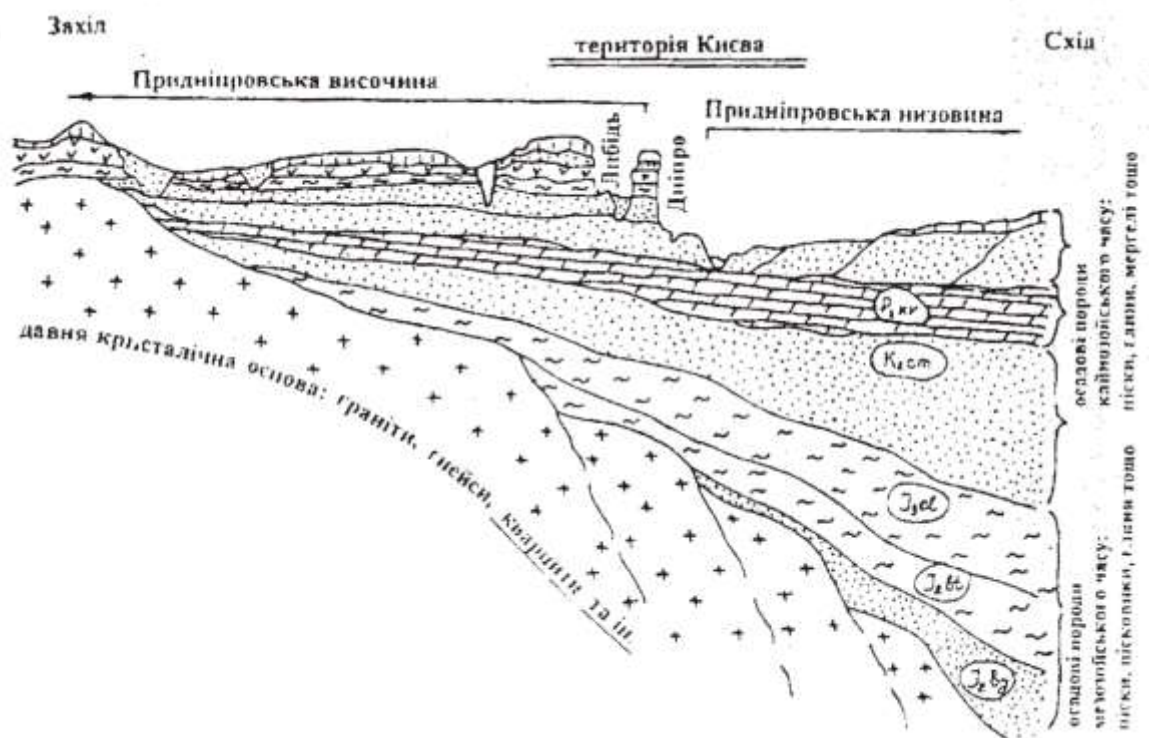


Рис. 2.1. Спрощений геологічний розріз міста Києва та прилеглих територій із заходу на схід

Далі подана коротка характеристика основних стратиграфічних підрозділів, які представлені в зведеному геологічному розрізі м. Києва. В табл. 2.1 виділені основні компоненти геологічного середовища міста, вказано як вони використовуються людиною та характер їх змінності під впливом техногенезу.

Таблиця 2.1

Основні компоненти геологічного середовища території Києва [50]

Компонент, вік	Потужність, м	Положення і розповсюдження	Вид використання	Характер змінності
Лес	5-20	Правий берег, водорозділ, схили	ОС, СР, КК	У, ПС, СП, Х, З
Алювій	3-70	Русло, заплава, надзаплавні тераси Дніпра і приток	ОС, СР, КК	ПС, ПВ, НМ, З
Дельовий схилів	0-20	Схили долини Дніпра і його приток	СР	ПС, ПВ, РУ
Льодовикові відклади	2-26	Правий берег	ОС, СР	У, НС, СП, Х, З
Бурі глини	0-15	Те саме	ОС, СР	У, ПС, СП
Строкаті глини	5-20	«	СР	РУ, СГ
Полтавські піски	5-30	«	ОС, СР, КК	ПВ
Харківські піски	4-12	«	ВЗ	СГ
Київські глини (мергелі)	7-42	По всій території за виключенням долини Дніпра	ОС, СР, КК	ПС, СП
Бучаксько-канівські відклади	7-45	Повсюдно	ВЗ	СГ
Крейдяні відклади	0-100	Виклинюються в сторону УЩ	ВЗ	СГ
Юрські утворення	0-150	Те саме	ВЗ	СГ
Тріасові відклади	0-76	«	-	-
Пермські утворення	0-140	«	-	-
Архей-протерозой	-	Вся площа	-	Змін не відмічено

Примітка: ОС – основа споруд, СР – середовище для підземних споруд, ВЗ – водозабір, КК – корисна копалина, У – ущільнені, РУ – розущільнені, ПС – порушення суцільності, СП – створення пустот, ПВ – перевідкладення, НМ – налив, Х – зміна хімічного складу, З – забруднення, СГ – зміна структури і гранулометричного складу, «-» - дані відсутні

Архейська акрогема (AR) представлена плагіогранітами, мігматитами, біотитовими і амфібол-біотитовими гнейсами звенигородського комплексу, що містять останці амфіболітів, біотит-амфіболових гнейсів і сланців, рідше метабазитів та порфіритів росинсько-тікецької серії.

Протерозойська акрогема (PR) розповсюджена на північно-східному схилі УЩ і представлена гранітами та мігматитами біотитовими кіровоград-житомирського комплексу.

Юрська система починається піщано-глинистими утвореннями байського ярусу (J_2b). Вздовж південно-західного борту ДДЗ широкою смугою розвинуті піски різнозернисті, крупнозернисті, інколи гравелітові потужністю 20-40 м. Вони утворюють колектори горизонту підземних вод. Батський ярус (J_2bt) представлений товщею глин і алевроїтів сірого кольору, які чергуються один з одним. Потужність його складає від перших метрів до 40-90 метрів. Вище розташовані келовей-оксфордські відклади (J_3k+o), складені переважно глинисто-вапняковими породами. З ними в м. Києві пов'язаний так званий «газовий» горизонт підземних вод.

Крейдяна система починається піщаними, переважно середньозернистими відкладами нижнього відділу потужністю 30-40 м. Вони широко представлені на досліджуваній території, відсутні лише на південному-заході, де виклинюються. Верхня крейда складена сеноманськими морськими дрібнозернистими пісками, які змінюються товщею крейдяно-мергелевих відкладів сеноман-туронського ярусу (K_2s+t). На правобережжі р. Дніпро це малопотужні досить тріщинуваті породи. На схід і північний схід їх потужність збільшується.

Палеогенова система починає рельєфоутворювальні відклади (знаходяться на або вище сучасного базису ерозії). Загальна потужність порід палеогенової системи на території міста змінюється від 40 (в місцях розмиву) до 125 м.

Канівська світа нижнього еоцену складена переважно глауконітовими дрібнозернистими, часто глинистими пісками, вуглистими алевроїтами потужністю 20-50 м., що виходять на денну поверхню в урочищі Наталка, Конча-Заспа та ін.

Бучацька світа представлена морськими, прибережно-морськими і континентальними утвореннями. Морські піщані дрібнозернисті породи розповсюджені в основному на лівобережній і частково на правобережній частині м. Києва. Їх потужність складає 20-50 м, зменшуючись в області дніпровського розмиву до 10-15 м. Континентальні утворення залягають в порівняно невеликих депресіях кристалічного фундаменту і мають у своїй будові піщаний, вугільний і піщано-глинистий горизонти. Потужність змінюється від 2-3 до 30 м.

Київська світа залягає повсюдно, окрім заплави р. Дніпро. Нижній горизонт піщаний, середній - мергелястий, а верхній - глинистий. Потужність 10-30 м.

Харківська світа відсутня лише в долинах струмків та балок. Складена дрібнозернистими кварц-глауконітовими пісками потужністю до 15 м.

Неогенова система (N) розвинута тільки в межах правобережжя Києва.

Полтавська світа нижнього міоцену складена білими і світло-жовтими тонкозернистими сипучими пісками потужністю 10-15 м, які містять прошарки малопотужних дрібнозернистих залізистих пісковиків та вторинних каолінів. Ця світа часто зв'язана поступовими переходами з підстеляючими її глауконітовими пісковиками палеогену. Зазвичай ці відклади розмиті в долинах струмків і балок.

Нерозчленовані неогенова і четвертинна системи (N_2+Q_1) на правобережжі Києва представлені горизонтом червоно-бурих і бурих пластичних глин, карбонатних, рідко піщанистих, часто зустрічаються залізисті дрібні конкреції, потужністю до 5 м.

Четвертинна система (Q) представлена різними генетичними типами. Загальна потужність відкладів у межах міста змінюється від декількох десятків сантиметрів до 40 м, інколи досягаючи 50-62 м (в ранньо- та середньочетвертинних похованих річкових долинах).

Нижньочетвертинні відклади розповсюджені на плато і представлені елювіальними і еолово-делювіальними (e, vd I) червоно-бурими і коричнево-бурими суглинками, карбонатами. Вони важкі, в'язкі, поступово переходять в червоно-бурі глини загальною потужністю 5-10 м.

Середньочетвертинні відклади мають широке розповсюдження. До них відносяться:

- Елювіальні відклади III надзаплавної тераси – важкі і середні, рідше дрібні пілуваті бурі і червоно-бурі гумусовані суглинки потужністю 1-2 м.

- Дніпровський горизонт, що розповсюджений в межах надзаплавних терас, а на плато – в давніх зниженнях рельєфу, в його розрізі виділяють:

1. надморенні (2-5 м) і підморенні (10-14 м до 20 м) водно-льодовикові і озерно-льодникові суглинки (lg, fg II dn).

2. морена (g II dn), що представлена грубими піщаними суглинками з прошарками піску потужністю 0,1-0,5 м до 2 м.

3. надморенні алювіально-флювіогляціальні відклади (a,fgII dn), приурочені до найбільш глибоких ділянок водно-льодовикових долин. Представлені пісками нерівномірно зернистими, часто глинистими з прошарками піщаних суглинків

4. алювіальні відклади (aII dn), що розповсюджені в межах III надзаплавної тераси, представлені різнозернистими, шаруватими, кварцовими, місцями глинистими пісками потужністю 28-35 м.

Нерозчленовані середньо-верхньочетвертинні елювіальні і еолово-делювіальні відклади (e, vdII-III) розповсюджені на плато і його схилах. До них відносяться палево-жовті пористі дрібні лесовидні суглинки з декількома прошарками викопних ґрунтів (0-20 м). Розріз завершують бугські шари.

Верхньочетвертинні відклади широко розповсюджені в долині р. Дніпро і його притоків. До них входять: елювіальні і еолово-делювіальні відклади (покривають алювій III надзаплавної тераси - лесовидні суглинки з малопотужними проявами викопних ґрунтів); алювіальні відклади II надзаплавної тераси (a III₁) (кварцові піски з прошарками піщаних суглинків потужністю 15-30 м); алювіальні відклади I надзаплавної тераси (a III₂) (кварцові піски з прошарками жовто-бурих і озалізнених потужністю 10-30 м).

Нерозчленовані алювіально-делювіальні і пролювіальні відклади верхньочетвертинного періоду і сучасних відділів (aId, pr III-IV) розвинуті вздовж

схилів яружно-балкової сітки плато і складені суглинками, супісками і пісками потужністю 4-5 м.

Сучасний відділ. Сучасні відклади (голоцен) складають 2 горизонти. До нижнього відноситься алювій високої заплави Дніпра та інших річок, а також частина алювію, що залягає під шаром похованого торфу в межах низької заплави р. Либідь. Верхньоголоценовий горизонт представлений алювієм низької заплави, захороненим торфом в заплавах малих річок і залягаючим вище алювієм, техногенними утвореннями, а також еоловими, болотними і пролювіальними відкладами.

Широко розповсюджені в межах міста також насипні відклади (техногенні ґрунти) (f Н), що представлені в основному піщано-суглинисто-глинистими відмінами з включенням щебеню та уламків будівельного матеріалу потужністю від 1 м до 18,5 м і більше.

2.2. Техногенні умови міграції хімічних елементів

Особливістю м. Києва, як і будь-якого великого міста, є велика кількість людей, підприємств, ліній сполучення та житлової забудови, розміщених компактно на обмеженій території. В межах міста, таким чином, формуються локальні джерела забруднення, пов'язані з діяльністю підприємств різного профілю, та лінійні, які утворюють транспортні магістралі. Викиди відходів (повітряних, водних, твердих) кожним підприємством, транспортом та житлово-комунальним сектором створюють складну картину розподілу великої кількості забруднюючих речовин.

В пиловатих фракціях атмосферних аерозолів природних ландшафтів переважають літофільні елементи. Асоціації хімічних елементів у межах міста характеризуються значним різноманіттям [99]. Найбільш типові техногенні асоціації представлені Zn, Cu, Pb, Ni, зустрічаються часто Sn, Cr, Mo, W, Sr, Ag [6, 133]. В промислових центрах запиленість повітря зростає в 5-10 разів і більше. Техногенний пил містить Hg, Zn, Sn, Cd, As та інші елементи в кількостях, на порядки перевищуючих природний рівень.

Особливістю техногенного розподілу є накопичення як катіоногенних, так і аніоногенних елементів, тобто в міських комплексах формуються техногенні асоціації, що вважаються забороненим в природних умовах. Багато дослідників зазначають, що в містах техногенні фактори міграції елементів переважають над природними [99]. Суттєвий вплив на розподіл елементів у містах має наявність твердого покриття (асфальт, бетон). При цьому забруднення потрапляє не безпосередньо у ґрунт, а на поверхню покриття і змивається дощовими водами.

Головними забруднювачами будь-якого промислового підприємства є SO_2 і NO_x . Ці оксиди, вступаючи в реакцію з молекулами води атмосфери, утворюють кислоти і у вигляді атмосферних опадів потрапляють у ґрунти. У зв'язку з цим навколо промислових підприємств утворюються техногенні поліелементні ареали, де разом із забрудненням важкими металами відбувається зниження рН, що не може знівелюватися буферними властивостями ґрунту [84].

Київ –мегаполіс із загальною площею $835,6 \text{ км}^2$. Забудовані землі міста – $364,0 \text{ км}^2$ або 43,5 %, із них під житловою та громадською забудовою знаходиться $115,0 \text{ км}^2$. Значна кількість земель зайнята промисловими об'єктами ($56,0 \text{ км}^2$), об'єктами транспорту та зв'язку ($22,0 \text{ км}^2$).

Державним управлінням охорони навколишнього природного середовища в м. Києві видається звіт - екологічний паспорт міста, де вказуються головні забруднювачі, характер їх викидів, об'єми та екологічні заходи, що проводяться у місті [54, 55].

Позитивно на екологію міста вплинув спад промислового виробництва після розпаду Радянського Союзу. Але внаслідок постійного розширення території за рахунок активного будівництва, деякі підприємства, які знаходилися за межами міста, опинилися серед житлових забудов, що негативно впливає на здоров'я проживаючого там населення. Екологічні проблеми пов'язані також зі стихійними смітниками ТПВ (твердих побутових відходів), особливо в межах лісових екосистем. Також на екологічні показники все більший вплив має ріст автопарка та наявність на території столиці аеропорту; рівень викидів від пересувних джерел значно перевищує викиди промисловості, не зважаючи на те,

що останніми роками, у зв'язку з політичною ситуацією, ТЕЦ перейшли на тверде паливо і мазут, що збільшило рівень викидів стаціонарними джерелами (особливо сполуками сірки, сажею, формальдегідом, важкими металами) (рис. 2.2). Наприклад, у 2014 році викиди забруднюючих речовин у повітря від пересувних джерел склали 183,6 тис. т. (85 % від загальних викидів за рік), з них на автомобільний транспорт припадає 82 % від загальних викидів за рік.

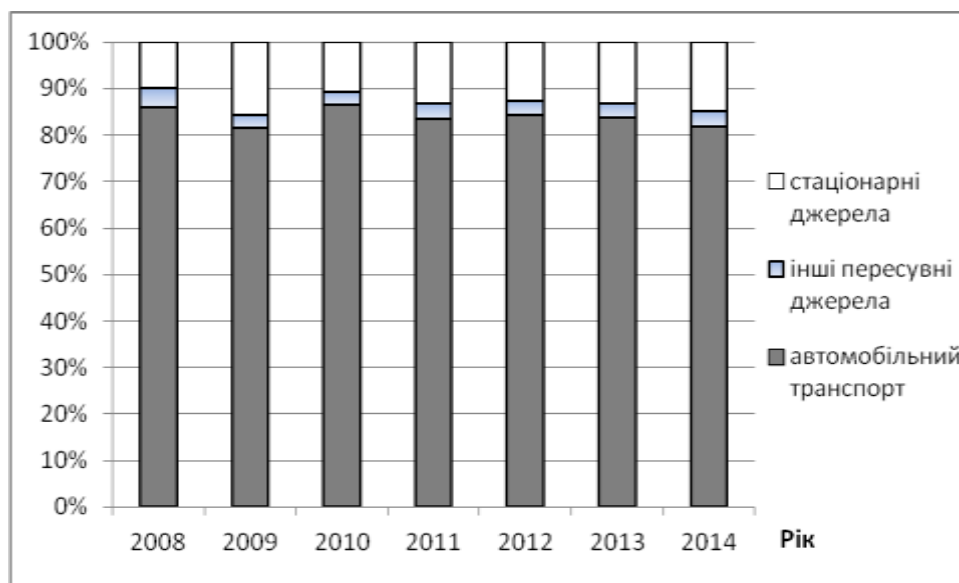


Рис. 2.2. Внесок пересувних та стаціонарних джерел у загальний об'єм викидів у м. Києві (за даними [55])

Обсяги викидів від автотранспорту мають тенденцію до зростання, що обумовлено постійним збільшенням кількості автотранспорту в місті, незадовільним технічним станом автомобільного парку, відставанням темпів розвитку вулично-шляхової мережі, незадовільною якістю палива та недостатньо розвиненою законодавчою та юридичною базою у галузі ефективного управління автотранспортом.

Максимум викидів забруднюючих речовин у повітря зафіксований у 2008-2009 роках, в період економічного підйому. Зараз намічається тенденція до зменшення загальної кількості викидів у атмосферу м. Києва.

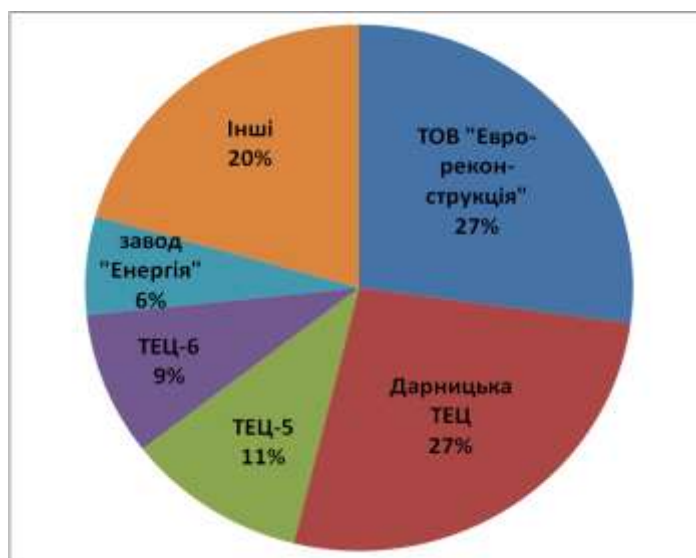


Рис. 2.3. Частка окремих підприємств у викидах забруднюючих речовин в атмосферне повітря від стаціонарних джерел (за даними [55])

Найбільша кількість забруднюючих речовин від стаціонарних джерел надходить у повітря Дніпровського (45,2%), Голосіївського (18,7%) та Деснянського (10,1 %) районів.

Таблиця 2.2

Динаміка викидів у атмосферне повітря забруднюючих речовин підприємствами м. Києва [55]

№ з/п	Назва забруднюючої речовини	усього викидів, т/рік				
		2007	2009	2010	2011	2012
1	ВАТ «Завод по переробці відходів «Енергія» (Дарницький)					
	Всього викидів в т.ч.	1042,1	691	572,86	1794,6	1986,6
	Оксиди азоту	308,3	204,8	231,0	-	-
	Оксид вуглецю	465,9	311,9	257,0	-	-
	Діоксид та інші сполуки сірки	38,1	25	27	-	-
	Речовини у вигляді суспендованих твердих частинок (мікрочастинки)	97,1	56,59	52,523	-	-
	Неметанові леткі органічні сполуки	0,6	0,04	0,04	-	-
	Метали та їх сполуки	8,2	8,46	5,302	-	-
2	ТЕЦ №5 ПАТ "Київенерго" (Голосіївський)					
	Всього викидів в т.ч.	3375	11427	3585	3645,1	3513,9
	Оксиди азоту	2669,5	2184	2925	-	-
	Оксид вуглецю	614,1	497	589	-	-

Продовження таблиці 2.2

	Діоксид та інші сполуки сірки	49,9	8434	30	-	-
	Речовини у вигляді суспендованих твердих частинок (мікрочастинки)	1,7	149,4	1,15	-	-
	Неметанові леткі органічні сполуки	3,4	3,5	2,86	-	-
	Метали та їх сполуки	0,4	37,8	0,27	-	-
3	ТЕЦ №6 ПАТ "Київенерго" (Деснянський)					
	Всього викидів в т.ч.	2426,4	10226	2617	3162,5	2903,2
	Оксиди азоту	1918,8	1522	2105	-	-
	Оксид вуглецю	475,4	389	464	-	-
	Діоксид та інші сполуки сірки	0,01	8137	16	-	-
	Речовини у вигляді суспендованих твердих частинок (мікрочастинки)	0,03	98,93	0,35	-	-
	Неметанові леткі органічні сполуки	4,2	2,36	2	-	-
	Метали та їх сполуки	0,05	36,82	0,15	-	-
4	ПрАТ "Екостандарт"(Дніпровський)					
	Всього викидів в т.ч.	10216,9	12640	12924	17698,4	8778,4
	Оксиди азоту	1756,8	2124	2313	-	-
	Оксид вуглецю	211,6	211	242	-	-
	Діоксид та інші сполуки сірки	5123,8	7311	7468	-	-
	Речовини у вигляді суспендованих твердих частинок (мікрочастинки)	3115,5	2982,2	2790	-	-
	Неметанові леткі органічні сполуки	5,4	5,2	5	-	-
	Метали та їх сполуки	3,6	4,186	4,29	-	-

Примітка: «-» - дані відсутні

Серед підприємств м. Києва вказуються наступні головні забруднювачі атмосферного повітря: Завод «Енергія», ТЕЦ-5, ТЕЦ-6, ПрАТ "Екостандарт" (Дарницька ТЕЦ) та ТОВ «Євро-реконструкція (рис.2.3 табл.2.2). Більше половини викидів від стаціонарних джерел припадає на Дарницьку ТЕЦ та ТОВ «Євро-реконструкція» (54 %).

У викидах перерахованих підприємств переважають оксиди азоту та вуглецю. Тільки для Дарницької ТЕЦ зафіксоване переважання сполук сірки. Значні об'єми металів та їх сполук знаходяться у викидах заводу «Енергія» (5-8 т/рік) та Дарницької ТЕЦ (3,5-4 т/рік).

Основними причинами великих обсягів викидів даними підприємствами є:

- наявність у структурі палива ЗАТ «Енергогенеруюча компанія Дартеплоцентраль» твердого палива (вугілля);
- застарілість основних фондів енергетичних підприємств та неефективні технології нейтралізації забруднюючих речовин;
- неефективне використання паливно-енергетичних ресурсів окремими виробниками та споживачами енергії.

Практично всі підприємства міста, діяльність яких обумовлює формування шкідливих для атмосфери викидів забруднюючих речовин потребують суттєвої модернізації виробництва та існуючих систем уловлення шкідливих речовин.

2.3. *Геохімічні та біологічні властивості мікроелементів*

Серед мікроелементів до пріоритетних забруднюючих речовин, спостереження за якими обов'язкове у всіх середовищах, відносяться важкі метали.

Термін важкі метали, що характеризує широку групу забруднюючих речовин, набув останнім часом значного поширення. У наукових і прикладних роботах автори по-різному трактують значення цього поняття. В якості критеріїв приналежності використовують чисельні характеристики: атомна маса, густина, токсичність, поширеність у природному середовищі, ступінь залученості в природні та техногенні цикли.

У роботах, присвячених проблемам забруднення навколишнього природного середовища та екологічного моніторингу, на сьогоднішній день до важких металів відносяться більше 40 металів періодичної системи з атомною масою понад 50 атомних одиниць: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Sn, Hg, Pb, Bi та ін. При цьому важливу роль у категоріюванні важких металів відіграють такі умови: їх висока токсичність для живих організмів у відносно низьких концентраціях, а також здатність до біоаккумуляції.

В Програмі глобального моніторингу, яка була прийнята в ООН в 1973 р., вказувалися лише три важких метали: Pb, Cd і Hg. В більш пізній доповіді директора Програми ООН по оточуючому середовищу (ЮНЕП) до найбільш

небезпечних були додані ще 7 металів: Cu, Sn, V, Cr, Mo, Co, Ni і три металоїди: Sb, As, Se. Американським агентством з охорони навколишнього середовища пріоритетними виділені вісім металів: Cd, Cu, As, Ni, Hg, Pb, Zn і Cr.

За ступенем небезпечності хімічні елементи розділяються на три класи [52]: 1 клас - As, Cd, Hg, Se, Pb, Zn, F; 2 клас - B, Co, Ni, Mo, Cu, Sb, Cr; 3 клас - Ba, V, W, Mn, Sr.

За впливом на живі організми мікроелементи розділяються на:

1. фізіологічно необхідні, що беруть участь у диханні (Fe, Cu, Zn, Mn, Co), синтезі білків (Mn, Co, Cu, Ni, Cr), кровотворенні (Fe, Co, Cu, Mn, Ni, Zn), обміні речовин (Mo, V, Co, Mn, Zn, W), фіксації і асиміляції деяких важливих поживних речовин (наприклад, азоту, сірки);

2. ті, що мають переважно токсикологічне значення (Hg, As, Be, Cd).

Фізіологічно необхідні метали виконують свої біологічні функції при оптимальних концентраціях в організмі. Нестача, відсутність чи надлишок спричинює захворювання, інколи загибель.

Розділ був написаний з використанням літератури, пов'язаної з роллю мікроелементів в житті людини та їх вплив на живі організми – праці Авцина П.О. [3, 94], Іванова В.В. [64], Перепелиці О.П. [107], Мура Дж. В. [101], підручники з токсикології [135].

Мідь - ГДК для води (ГДК_в) становить 1,0 мг/л, ГДК для ґрунту (ГДК_г) - 3,0 мг/кг (рухома форма), другий клас безпеки.

Застосовується для виготовлення кабелю, струмопровідних частин електричних установок, теплообмінників, зварювальних апаратів, як компонент багатьох сплавів (латуней, бронзи, мідно-нікелевих та ін.). Найбільші викиди міді – гірничо-збагачувальні комбінати, кольорова металургія, транспорт, виготовлення добрив і пестицидів, сварка, гальванізація, спалення мінеральних палив. Деякі локальні аномалії цього мікроелементу в ґрунтах можуть виникати в результаті корозії конструкційних матеріалів, що містять сплави міді.

Мідь необхідна для вірного протікання біохімічних процесів кровотворення, має протизапальні властивості, займає друге місце після заліза в якості

каталізатора окисно-відновних процесів. Однією з ознак дефіциту міді є анемія; у тварин спостерігаються дефекти кісток, порушення утворення гемоглобіну.

У воді розчинні хлорид і нітрат Cu токсичні для риби. Токсичність міді вища в кислих водах, так як при низьких значеннях pH у воді збільшується частка вільних йонів [64]. Встановлена висока токсичність міді та її сполук для ґрунтової мікрофлори. Летальною для людини дозою є 0,175-0,250 г/добу міді. При отруєнні спостерігаються симптоми ураження легень. Гострі отруєння можна отримати при значних концентраціях міді в повітрі (0,22-14 мг/м³). Хронічний вплив викликає розлади нервової системи, печінки і нирок.

Мідь найінтенсивніше мігрує у сірчанокиислому та інертному у різко відновлюваному лужному середовищі. У ґрунтах вона відносно малорухома, так як легко утворює важкорозчинні сульфід, карбонати, гідроксиди, інтенсивно сорбується. У водних розчинах проявляє основні (Cu^{1+}) та близькі до амфотерних (Cu^{2+}) властивості. Забруднений водорозчинними сполуками ґрунт втрачає чітку структуру, його загальна пористість зменшується, що призводить до порушення водопроникності, погіршення водно-повітряного режиму.

Берилій застосовується для виготовлення деталей і пристроїв в ядерному ракетобудуванні, авіабудуванні; як компонент сплавів (наприклад, берилієвих бронз), використовується для виготовлення спеціальних пружин, клапанів, люмінесцентних ламп та ін. Джерелами забруднення довкілля берилієм можуть бути деталі машин і апаратів, якщо у їх сплав входить берилій.

Берилій високотоксичний для тварин і людини, так як є сильним інгібітором деяких ферментів (лужної фосфатази та ін.), негативно впливає на обмін білків і нуклеїнових кислот. При тривалій роботі з чистим берилієм або його сполуками спостерігається тяжке специфічне захворювання – бериліоз. Його розчинні сполуки володіють подразнюючою дією. Вплив дефіциту берилію на людину не зафіксований.

Солі берилію BeCl_2 і BeSO_4 легкорозчинні, що збільшує його концентрацію в ґрунтових розчинах. Здатен формувати важкорозчинні гідроксиди при $\text{pH} \leq 5,7$.

Цинк (ГДК_г – 23 мг/кг, 1 клас небезпеки) застосовується як компонент латуні, нейзильберу, томпаку та ін. сплавів; для цинкування сталі і чавуну з метою утворення антикорозійного покриття; для виготовлення дрібних деталей літаків та автомобілів, електродів хімічних джерел струму; при відділенні срібла і золота від свинцю, у якості каталізатору при вулканізації резини, є основою деяких фарб.

Найбільшими джерелами забруднення навколишнього середовища цинком є кам'яновугільні ТЕС, шлаки від спалювання твердих побутових відходів (ТПВ), гальванічні підприємства. Також високі вмісти цього мікроелементу зафіксовані поблизу заводів виготовлення масляних фарб, бетонних заводів, машинобудування і металообробки. Джерелами забруднення харчових продуктів часто служить оцинкована металева тара, яка використовується не за призначенням.

Цинк важливий у складі ферментів, що переносять вуглекислий газ, впливає на синтез інсуліну, сприяє обміну нуклеїнових кислот, вуглеводнів і білку, регулює рівень цукру у крові. Підвищена акумуляція важких металів організмом зменшує можливість надходження цинку. Нестача може призвести до зниження імунітету, низькорослості, недорозвинення статевих органів, анемії. Надлишок цинку в їжі викликає кишково-шлункові розлади. Навіть при незначному вмісті у повітрі спостерігається кумулятивний токсичний ефект. Надмірна кількість цинку в природних водах призводить до гальмування фотосинтезу планктоном поживних речовин (крохмалю, цукру та ін.), в ґрунтах – зменшує число мікроорганізмів і мікрофауни, знижує родючість.

В ґрунтах цинк є розповсюдженим і легко рухомий (Zn^{2+}) мікроелементом, але навіть в сприятливих для міграції кислих середовищах швидко сорбується неорганічними (гідроксиди заліза, марганцю, алюмінію, глинисті мінерали) та органічними компонентами. Адсорбція цинку зростає зі збільшенням рН. Розчинність і ступінь його рухомості має обернену залежність з концентрацією в ґрунтах кальцію і фосфору. Розчинність цинку підвищується в кислих умовах та в присутності значної кількості низькомолекулярних органічних ліганд. Осадження

його органічними сполуками відбувається при рН 3-6, так як в цих умовах присутні важкорозчинні гумати і фульвати, які в більш кислих та лужних водах розчиняються. Цинк гідролізується при $\text{pH} \geq 7,7$ і ці гідролізовані сполуки інтенсивно сорбуються поверхнею ґрунтів [101].

Кадмій ($\text{ГДК}_в = 0,001$ мг/л, клас небезпеки 1) застосовується як компонент сплавів для припоїв, підшипників, типографських кліше, електродів зварювальних апаратів, як стабілізатор пластмас, в ювелірних виробках, для стержнів ядерних реакторів та ін. Амальгами кадмію – анод в елементі Вестона і акумуляторах. Кадмієві покриття використовують для захисту сталей від корозії.

Основними забруднювачами навколишнього середовища кадмієм виступають металургійні виробництва (особливо Pb-Zn-Cd), акумуляторні, напівпровідникові, електротехнічні, керамічні підприємства, виготовлення фосфорних добрив та пестицидів, гальванічні відходи, спалювання побутового сміття, надходить також до довкілля з вихлопними газами. Джерелом забруднення харчових продуктів кадмієм можуть бути фарби, рослинні продукти, вирощені на полях, що зрошувалися стічними водами, або легкоплавкі припої, якщо вони випадково контактують з кислими продуктами.

Будучи аналогом цинку, здатен заміщувати цей елемент в цинквмісних ферментах із втратою їх властивостей. Більша частина кадмію потрапляє в організм людини з рослинною їжею, в меншому ступені з водою і повітрям. Накопичуючись в печінці і нирках, викликає ниркову недостатність. Підвищені концентрації кадмію викликають також гіпертонію, ішемічне захворювання серця та специфічне захворювання – ітаї-ітаї. Здатен викликати генетичні зміни. Частка виведення кадмію досить низька, внаслідок чого спостерігається його накопичення в організмі людини, навіть при вживанні малими дозами. Незначна нестача заліза в організмі різко підвищує акумуляцію кадмію.

В зоні гіпергенезу легко переходить в розчин у вигляді Cd^{2+} , хелатів і комплексів CdCl^+ , CdOH^+ , CdHCO_3^+ , CdCl_3^- , $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ та інших форм [64]. Основним механізмом потрапляння кадмію в ґрунти є його адсорбція на оксидах заліза, марганцю, органічній речовині, глинистих частинках, карбонатах; може

осаджуватися як карбонат, гідроксид чи фосфат кадмію. Найбільш рухомий в кислих ґрунтах при рН 4,5-5,5 і відносно малорухомий в лужних до утворення CdOH^+ . Зниженню вмісту кадмію в ґрунтових розчинах сприяє значна концентрація кальцію і магнію.

Ртуть (ГДК_в – 0,0005 мг/л, ГДК_г – 2,1 мг/кг, клас небезпеки перший) застосовується при виготовленні рідких катодів для розчинення утвореного в процесі електролізу металу, як катод у процесі одержання з хлориду натрію гідроксиду і хлору, а також для полярографів, у виробництві ртутних вентилів, газорозрядних джерел світла (люмінесцентних і ртутних ламп), високо вакуумних насосів, контрольно-вимірювальних приладів (термометрів, манометрів, барометрів), для визначення чистоти фтору і його концентрації в газах. Препарати ртуті широко використовуються в медицині у якості антисептиків, онкологічних метаболітів, в стоматології.

Основні джерела забруднення довкілля: спалювання мінерального палива, відходів, виплавка металів, ціанування, виробництво хлору, каустичної соди.

Ртуть відноситься до ферментативних отрут і має кумулятивний характер. Пари ртуті та її сполуки, які поступають в організм через дихальні шляхи, слизову оболонку, шкіру вражають нервову систему. При високих концентраціях може викликати мутагенні зміни ДНК. Найбільш небезпечною для людини є ртуть, яка приєднана до вуглеводного атому метилової, етилової чи пропілової групи. Має найвищий показник патологічності серед інших елементів. Токсичною дозою для людини вважається 0,4 мг, летальною – 150-300 мг. З антропогенних джерел забруднення поступає головним чином у вигляді елементарної ртуті, двовалентного йону Hg^{2+} і ацетату феніл ртуті $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})$ [107].

Поведінка ртуті в ґрунтах залежить від рН і окисно-відновних умов. Концентрування спостерігається у верхніх шарах ґрунту і пов'язане з рівнем вмісту органічної речовини, заліза і сірки. Hg^{2+} сорбується глинистими мінералами, оксидами і органічною речовиною, може осаджуватися з хлоридами, карбонатами і гідроксидами. При помірно відновних умовах органічні і неорганічні сполуки ртуті можуть руйнуватися до елементарної форми – Hg^0 , яка

швидко перетворюється на метил- чи етил-ртуть при біотичних і абіотичних процесах. Останні є найбільш токсичними, досить леткі і розчинні у воді.

Свинець ($\text{ГДК}_в = 0,03 \text{ мг/л}$, $\text{ГДК}_г = 20,0 \text{ мг/кг}$ (без врахування середнього фону, рівного 12 мг/кг); клас небезпеки 2) застосовується для виготовлення електродів акумуляторів, для футерування хімічної апаратури і електролізних ванн, для оболонки проводів і кабелів, є компонентом типографських і антифрикційних сплавів, використовується для захисту від іонізуючого випромінювання в рентгенівській і ядерній техніці, як компонент напівпровідникових матеріалів. Тетраетил свинець широко використовується у якості антидетонаційної присадки до бензину.

Джерелами забруднення харчових продуктів свинцем служать стічні води, поливи, свинцеві припої, деякі фарби, але в основному – вихлопні гази автотранспорту. Найбільші вмісти свинцю серед промислових і побутових відходів спостерігаються в продуктах переробки сміття, осадах відстійників гаражів і гальванічних виробництв, а також в золі і шлаках ТЕС.

Потрапляє в організм людини головним чином через дихальні шляхи, накопичується перш за все у скелеті через спорідненість з кальцієм. Невелике, але регулярне і довготривале надходження свинцю до організму спричинює хронічне захворювання нирок. Його біологічний вплив пов'язаний з властивістю сполучатися з ферментами, після чого останні втрачають свої біохімічні функції. Надмірна кількість свинцю у ґрунті викликає зменшення числа корисних мікроорганізмів, особливо актиноміцет і бактерій, що накопичують органічний нітроген.

У гумідних районах вміст рухомих форм свинцю вищий, ніж в аридних. Найбільша розчинність всіх його сполук спостерігається при низьких значеннях рН, отже, найбільша рухомість характерна для кислих дерново-підзолистих ґрунтів. При $\text{pH} > 6$ свинець сорбується поверхнею глини, а також формує карбонати. Проявляє сильну сумісність з органічними лігандами, формування таких комплексів може збільшувати мобільність свинцю в ґрунтах [64].

Нікель (ГДК_в – 0,1 мг/л, ГДК_г – 3 мг/кг (рухома форма), клас небезпеки другий) застосовується як компонент легованих сталей, жаростійких, надтвердих, магнітних, антикорозійних та інших сплавів; конструкційний матеріал для хімічної апаратури і ядерних реакторів, електродів акумуляторів, матеріал захисних або декоративних покриттів на сталі, чавуні, каталізатор гідрогенізації рідких жирів у харчовій промисловості.

Джерелами забруднення нікелем є підприємства гірничої промисловості, кольорової металургії, машинобудування, металообробки, транспорт, ТЕС, які працюють на мазуті та кам'яному вугіллі.

В організм нікель потрапляє переважно через дихальні шляхи та з їжею. Впливає на утворення гемоглобіну і на дію важливих ферментів, зокрема підсилює процес синтезу амінокислот, що утримують у своєму складі сірку, сприяє всмоктуванню заліза в кишково-шлунковому тракті. Токсичний вплив нікелю проявляється в порушенні синтезу білків, ДНК, РНК. Його сполуки при довготривалому надходженні в організм можуть викликати ракові захворювання порожнин носа, горла, а також легень. У робітників виробництва нікелю та його сполук спостерігаються професійні дерматози.

Ni^{2+} утворює стабільні комплекси з органічними і неорганічними лігандами. В ґрунтах концентрується в мулистих, багатих гумусом фракціях. Його рухомість зменшується при зростанні рН. Нікель майже не формує нерозчинних осадів, тому його утримання в ґрунтах відбувається головним чином через механізми адсорбції.

Арсен (миш'як) (ГДК_в – 0,05 мг/л, ГДК_г – 2,0 мг/кг, перший клас небезпеки) застосовується як компонент сплавів і напівпровідникових матеріалів, для виробництва медичних препаратів, опалового скла і емалей, в якості інсектициду і отрути для гризунів.

Джерелом забруднення довкілля є різного роду препарати, що використовуються в сільському господарстві – гербіциди, фунгіциди, стимулятори росту тварин, фосфорні мінеральні добрива; добуток, переробка і

спалювання вугілля, різних металів, фосфору, виробництво і застосування миючих засобів.

У малих кількостях миш'як потрібен живим організмам. Бере участь у виробленні імунних тіл і протіканні захисних реакцій, нуклеїновому обміні. В той же час він є високотоксичною кумулятивною отрутою, що вражає нервову систему. Смертельна доза – 60-200 мг. Токсичність сполук миш'яку залежить від його валентності: арсенати менш токсичні, ніж арсеніти, так як більш розчинні та швидше виводяться з організму. Здатен заміщувати фосфор у сполуках живої природи, змінюючи природу біохімічних процесів.

В ґрунтах існує як у вигляді арсенатів As (V) (AsO_4^{3-}), так і арсенітів As(III) (AsO_2^-). Арсенати формують нерозчинні осади з залізом, алюмінієм і кальцієм. При високих значеннях окисно-відновного потенціалу домінує As (V), з низькою мобільністю. При зростанні pH чи зменшенні редокс потенціалу домінує As(III), що має відносно вищу розчинність [64].

Рухомість As в ґрунтах залежить від його вмісту і обернено пропорційна концентрації заліза та алюмінію, які є його сорбентами. Так як арсен не знаходиться у вигляді вільних катіонів, пряме комплексоутворення з гуміновими і фульвовими кислотами не можливе. Важливим при цьому є процес його метилування, при якому в анаеробних умовах утворюється легкорозчинна і високотоксична сполука – $(\text{CH}_3)_3\text{As}$. Миш'як міцно зв'язується з сіркою і вуглецем в органічних сполуках [101].

Селен (1 клас небезпеки) - матеріал для напівпровідникових діодів, фоторезисторів, мішеней відиконів, пігмент для скла, домішка до сірки при вулканізації, модифікатор для створення дрібнозернистої структури сталі, каталізатор гідрування і дегідрування. Аморфний селен входить до складу світлочутливих шарів у ксерографії.

Основними забруднювачами довкілля є селенові, інколи сірчані, мідні, нікелеві і фосфатні виробництва, ТЕС, збагачення, добуток кольорових і благородних металів, підприємства органічного синтезу, виготовлення пігментів для фарбування скла та ін.

Селен входить до складу ферментів, що запобігають накопиченню пероксидних сполук в тканинах, присутній у складі сітчатки ока, має антиканцерогенні властивості. Його дефіцит здатен викликати тяжкі ураження міокарду. Токсичність селену проявляється лише після тривалого надходження в організм у надмірних кількостях (більше 3000 мкг/день). Пари селену подразнюють слизові оболонки.

Селен легко мігрує в різко окислювальному середовищі, особливо у водах підвищеної лужності; має низьку міграційну здатність в слабо окислювальному і відновному середовищах. Домінуючою формою селену в карбонатних ґрунтах є селенат (Se (VI)), а в кислих – селеніт (Se (IV)). Основні ґрунтові фактори, що збільшують мобільність елементу є: лужне середовище, високий вміст селену, окисні умови і висока концентрація додаткових аніонів, що сильно сорбуються ґрунтами, особливо фосфатів. Суттєву роль в геохімічному циклі селену відіграють автотрофні бактерії, що можуть окислювати селен, переводячи його в розчинний стан та актиноміцети, що відновлюють його до елементного стану [107].

РОЗДІЛ 3

Об'єкти і методи дослідження

В даній роботі досліджувалися ґрунти, рослинність та гриби-макроміцети Київської агломерації. Відбиралися ґрунти з різним ступенем техногенного навантаження з урахуванням специфіки розташування різних об'єктів господарської діяльності людини. Бралися до уваги роза вітрів, рельєф місцевості, рослинний покрив та гідрологічні умови, тобто умови, що забезпечують розповсюдження забруднюючої речовини. Пробовідбір проводився по всій території Києва (рис. 3.1.) з верхньої частини гумусового горизонту (0-10см) методом конверту згідно ДСТУ 4287:2004 [52]. Проби ґрунту, які призначені для визначення вмісту металів, відбираються інструментами, які не містять метали. Відбір зразків проводився при гарній погоді, вранці до настання спеки, або в кінці дня (приблизно в один і той же час), умови відбору зразків з одного полігону були однаковими. Для дослідження розподілу мікроелементів по профілю ґрунту на окремих досліджуваних полігонах були закладені шурфи глибиною до 1 м. Проби відбиралися через кожні 10 см ґрунтового профілю.



Рис. 3.1. Схема відбору проб ґрунтів у межах м. Києва

Детально досліджувалися окремі промислові об'єкти міста: ДП «Захід», завод «Радикал», ВАТ «Завод по переробці відходів «Енергія», ТЕЦ-5 та Дарницька ТЕЦ, Борщагівський та Дарницький хім.-фарм. заводи, Асфальтобетонний завод (рис. 3.2.).

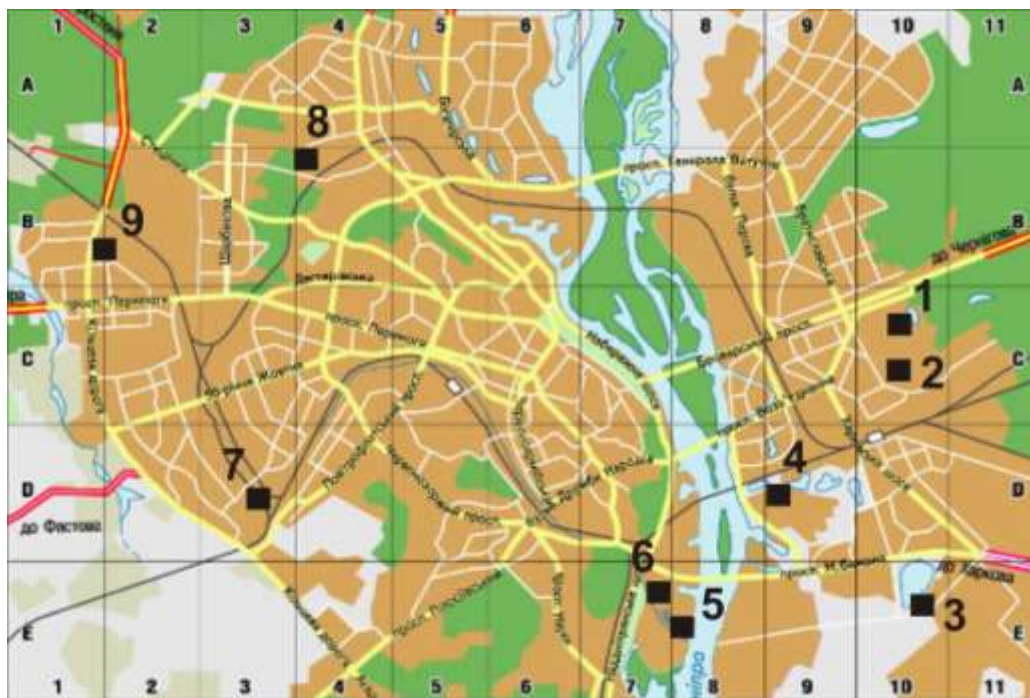


Рис. 3.2. Досліджені промислові об'єкти м. Києва: 1 – завод «Радикал»; 2 – Дарницька ТЕЦ; 3 – ВАТ «Завод по переробці відходів «Енергія»; 4 – завод «Буревісник»; 5 – Асфальто-бетонний завод; 6 – ТЕЦ-5; 7 – Борщагівський хім-фарм завод; 8 – підприємство «Квазар»; 9 – ДП «Захід».

Для гранулометричного аналізу в роботі застосовувався метод Сабаніна [143]. Це гідралічний метод, який ґрунтується на тому, що частинки різного розміру, маючи різну швидкість вільного падіння у воді, опускаються на дно через різні проміжки часу. Це дає можливість виділення фракцій залежно від часу відмучування породи у воді заданої ємності. Розмір частинок, що складають фракцію, контролювався під мікроскопом.

Паралельно з відбором ґрунтів бралися проби рослинності. Майже в кожній точці дослідження відбирався пирій повзучий - *Agropyron repens* (наземна частина). Також аналізувалося і листя розповсюджених в межах міста дерев:

Aesculus hippocastanum – конський каштан, *Alnus* - вільха, *Acer* - клен, *Betula* - береза, *Populus* - тополя, *Quercus* - дуб, *Viburnum* - калина та *Juglans regia* – горіх. Для визначення інтенсивності процесу вилугування елементів з опалого листа в процесі його розкладу окремо було досліджено листя, зібране біля дерев у осінній та весняний періоди.

Ступінь забруднення території визначався за сумарним показником забруднення [38]:

$$Z_c = \sum_{i=1}^n K_c - (n-1), \text{ де}$$

$$K_c = \frac{C_i}{C_\phi}$$

де Z_c – сумарний показник забруднення; K_c – коефіцієнт концентрації відносно фонового значення; n – число хімічних елементів, що входять в досліджувану асоціацію; C_i – валовий вміст хімічного елементу у досліджуваному ґрунті; C_ϕ – фонові концентрації хімічного елементу.

При цьому згідно [38] вважають:

- якщо $Z_c < 16$ допустиме забруднення;
- $Z_c = 16-32$ помірно-небезпечне забруднення
- $Z_c = 32-100$ сильне забруднення
- $Z_c > 130$ надзвичайно небезпечне забруднення.

Для кількісної оцінки надходження мікроелементів з ґрунту в рослинність застосовувався коефіцієнт біологічного накопичення (K_H), який визначається співвідношенням вмісту металу в одиниці маси акцептора - А (рослини в перерахунку на її золу) і донора - D (ґрунту):

$$K_H = \frac{A}{D}$$

Для дослідження специфіки розподілу важких металів по органам рослин відбиралися зразки трав'янистої рослинності в Голосіївському лісі, на прогалинах, у період цвітіння. Досліджувалися деревій звичайний (*Achillea millefolium*), полин звичайний (*Artemisia vulgaris*), кульбаба звичайна (*Taraxacum officinale*), пирій повзучий (*Agropyron repens*) та подорожник (*Plantago*).

В даній роботі досліджувалися дикорослі гриби, зібрані в межах Київської агломерації (Києво-Святошинський район і парк Феофанія) та зоні впливу Трипільської ТЕЦ. Гриби в межах Києво-Святошинського району збиралися на ділянках з різним ступенем техногенного навантаження. Досліджувалися білий гриб (*Boletus edulis*), підосичник (*Boletus aurantiacum*), маслюк звичайний (*Boletus luteus*), моховик тріщинуватий (*Boletus chrysenteron*), польський гриб (*Xerocomus badius*), дубовик (*Boletus luridus*), печериця лучна (*Agaricus campestris*), печериця польова (*Agaricus arvensis*), мухомор червоний (*Amanita muscaria*). У парку Феофанія знайдені наступні гриби: навозник (*Coprinus comatus*), опеньок осінній справжній (*Armillaria mellea*), гриб-зонтик (*Macrolepiota procera*) та гуропор синіючий (*Gyroporus cya*).

Після відбору проби ґрунтів висушувалися, частина пропускала через сито з отвором 1 мм. Проби кватрувалися та відбиралися для подальших аналізів, що включали: повний хімічний аналіз, аналіз валового вмісту та рухомих форм мікроелементів, аналіз фізико-хімічних показників. Проби рослинності висушувалися при кімнатній температурі, потім озолювалися при невисоких температурах (300-400°C) для емісійного спектрального аналізу або розчинялися у кислотах для подальшого ICP-MS-аналізу. Схема підготовки грибів до аналізу була наступна: плодові тіла грибів ретельно очищувалися від решток ґрунту чи субстрату, висушувалися при температурі 80°C, потім подрібнювалися і досушувалися вже при температурі $\geq 100^\circ\text{C}$ протягом 24 год. Для аналізу використовувалися середні проби з 3-5 плодових тіл кожного збору.

Відбір зразків снігу проводився вздовж автошляхів м. Києва з інтенсивним рухом. Вибиралися ділянки з непорушеним сніговим покривом. Для порівняння були взяті зразки снігу в долині р. Рокач, в 25 км від околиці м. Києва на значному віддаленні від промислових об'єктів. Проби розтоплювалися при кімнатній температурі. Вміст мікроелементів визначався у сухому залишку від упарювання снігової води.

Представлений в роботі аналітичний матеріал отриманий за допомогою класичних та сучасних аналітичних методів аналізу:

- фізико-хімічні методи:
 - атомно-абсорбційний метод (спектрографи С-115, «Сатурн-3») - використовувався для визначення валових та рухомих форм мікроелементів у ґрунтах.
 - емісійний спектральний аналіз (спектрограф «ЕСТ-1») - застосовувався для визначення вмісту важких металів у ґрунтах, рослинах та грибах;
- хімічні методи:
 - Силікатний аналіз – застосовувався для повного хімічного аналізу ґрунтів;
 - Метод постадійних витяжок – використовувався для визначення форм знаходження мікроелементів у ґрунтах;
- метод масс-спектрометрії з індукційно-зв'язаною плазмою (ICP-MS аналіз)
- використовувався для визначення мікроелементів у ґрунтах, рослинах та грибах.

3.1. Хіміко-аналітичні методи дослідження мікроелементів

При геохімічних дослідженнях об'єктів докілья важливим є вибір методів дослідження. Вони мають найбільш точно відтворювати загальні властивості досліджуваного матеріалу і не змінювати їх, мати достатню відтворюваність. Нижче подана коротка характеристика методів, які були використані у даній роботі.

Емісійний спектральний аналіз використовувався для визначення вмісту мікроелементів у ґрунтах та рослинності. Він заснований на реєстрації спектрів випромінювання, які виникають при випаровуванні і збудженні проби в дузі, іскрі чи полум'ї [108]. Таке випромінювання виникає при переході валентних електронів між зовнішніми оболонками атома.

Метод належить до наближено кількісних, багатоелементних (35-40 елементів) з обмеженою точністю визначення. Межа виявлення $10^{-2} - 10^{-4} \%$, залежить від природи хімічного елементу:

1 г/т (0,0001%) - Mn, Ni, Co, Ti, V, Cr, Mo, Cu, Pb, Ag, Sn, Ge, Be, Nb, Y, Yb, B;

10 г/т (0,001%) - Si, Al, Mg, Ca, Fe, W, Zr, Zn, Sb, Hg, Cd, La, Ba, Sr, Li, B, Au;

100 г/т (0,01%) - Ta, Ce, P, Na, Th, As, Pd.

Аналіз проводився в лабораторії спектрального аналізу відділу оптичної спектроскопії і люмінесценції мінералів Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України. Лабораторія має свідоцтво про атестацію і забезпечена необхідними державними стандартами та зразками.

Атомно-абсорбційний метод використовувався для визначення валового вмісту та рухомих форм мікроелементів у ґрунтах. Заснований на резонансному виборчому поглинанні монохроматичного світлового потоку атомами відповідного елементу в пароподібному стані [108].

Метод існує у двох варіантах: 1 атомно-абсорбційна полум'яна фотометрія (речовина нагрівається в полум'ї); 2 метод «графітової кювети» (комірка з речовиною продувається в аргоні, що дає можливість контролювати випаровування).

Атомно-абсорбційний метод має кращу за емісійний відтворюваність (5-10%) та межу визначення ($10^{-4} - 10^{-8} \%$).

Аналіз проводився на спектрографах КАС-115, «Сатурн-3». Відносна похибка вимірювань – 1-10 %.

Метод ICP-MS. Цей метод на сьогодні набув широкого застосування.

Суть методу. Досліджуваний розчин за допомогою перистальтичного насоса подається в розпилювач, де током аргону перетворюється на аерозоль. Аерозоль через центральний канал (інжектор) плазмового пальника потрапляє в плазму, де під дією високої температури (7000-8000 K) елементи, що містяться в досліджуваній пробі, іонізуються. Позитивно заряджені іони, які утворились, переходять через систему іонної оптики в аналізатор, де відбувається їх відбір за певним відношенням маси до заряду (m/z) і детектування інтенсивності потоку відповідних іонів. Отриманий сигнал трансформується в залежність інтенсивності від величини m/z та обробляється відповідним способом.

Пробопідготовка проводилася згідно опублікованих методик [7] та з використанням схем, розроблених за участю автора дисертації [144].

Для розкладу проб ґрунтів та рослинності у роботі використовувалися: концентровані кислоти HF, HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, які додатково очищалися за допомогою системи Subboiling. Проби розчинялися за однією із трьох аналітичних схем.

Аналітична схема розкладу № 1. Розчинення проб в азотній кислоті. Може використовуватись для розкладу карбонатів, ґрунтів і сульфідних руд.

Аналітична схема розкладання № 2. Розклад речовини фтористоводневою і азотною кислотами. Найбільш придатна для розкладу ґрунтів, силікатних порід.

Аналітична схема розкладання № 3. Розклад проб в суміші азотної, фтористоводневої і сірчаної кислот. Рекомендовано використовувати для розкладу грибів, рослин та водоростей.

Переваги ICP: висока температура плазми, що здатна збуджувати спектри більше 70 елементів; висока стабільність плазми у просторі і часі, а отже і стабільність інтенсивності випромінювання спектральних ліній; різке ослаблення міжелементного впливу у плазмі; широкий лінійний інтервал залежності інтенсивності ліній від вмісту елементів (4-6 порядків); межа виявлення - 10^{-7} %; відтворюваність – 1-5 %; висока продуктивність – аналіз виконується протягом секунд.

Недоліки: значна трудомісткість пробопідготовки; значні витрати чистого (надчистого) аргону (до 20л/хв); деяка залежність інтенсивності ліній елементів-домішок від швидкості подачі і якості аерозолію.

Повний хімічний (силікатний) аналіз. Переважна частина мінеральної складової ґрунту складена силікатами. Силікатний аналіз проводився згідно опублікованої методики [9].

У фільтраті від кремнекислоти визначалися залізо, алюміній, титан, марганець, кальцій, магній, сірка і фосфор. Для цього використовувалися наступні методи (згідно [124]):

- фотометричний (заснований на вимірюванні інтенсивності кольору комплексу елемента чи зміні його оптичної щільності) - застосовувався для алюмінію, титану, марганцю, фосфору;

- комплексометричний (заснований на застосуванні у якості реагентів органічних реактивів, здатних утворювати з іонами металів малодисоційовані сполуки) - використовувався для заліза, кальцію, магнію, сірки;
- полум'яно-фотометричний (заснований на вимірюванні інтенсивності випромінювання елементів, збуджених нагріванням речовини у полум'ї) - визначався калій, натрій.

3.2. Визначення форм знаходження мікроелементів

Виходячи з того, що потенційна міграційна здатність металів в ґрунтових системах залежить від їх хімічної форми знаходження, розробляються процедури екстракцій для селективного вивільнення металів з цих різних геохімічних форм. Метали розподіляються на декілька практично визначених геохімічних фракцій, таких як йоннообмінні, специфічно адсорбовані та метали, пов'язані з карбонатами, органічною речовиною і (або) оксидами заліза і марганцю, а також міцнозв'язані метали.

Для виділення форм знаходження металів розроблені чисельні процедури екстракції, що складаються з послідовних реакцій зразка ґрунту з хімічним розчином. Відносно вибору екстрагентів існують різні думки (табл. 3.1), а також по-різному оцінюються критерії визначення рухомих форм.

Існує також і критика цих процедур послідовних екстракцій. Методи не є повністю специфічними для геохімічних фракцій ґрунтів і екстрагенти можуть виділяти метали, що асоціюють з іншими фракціями. По-друге, існує можливість повторного поглинання екстрагованих металів залишковою твердою фазою ґрунтів, що може спричинити штучно низькі концентрації металів у фракції, що екстрагується. І останнє, не існує процедури екстракції, яка була б універсальною для всіх металів та всіх ґрунтів.

В даній роботі для виділення різних форм знаходження мікроелементів у ґрунтах використовувався метод Кузнецова В.А., модифікований [117]. Схема розділення форм знаходження представлена в табл. 3.2. Таблиця містить також використані екстрагенти та умови проведення відповідних реакцій.

Таблиця 3.1

Деякі бібліографічні дані по екстракції важких металів, що присутні в ґрунтах та осадах

Автори	Форми знаходження				
	Йоннообмінна	Фракція, що асоціює з карбонатами	Фракція, що асоціює з оксидами	Фракція, що асоціює з органічною речовиною	Загальна кількість чи залишкова фракція
McLaren, Crawford [166]	0.05 N CaCl ₂	2.5% CH ₃ COOH	0.1 M (COOH) ₂ + 0.175 M (COONH ₄) ₂ pH = 3.5	1 M K ₄ P ₂ O ₇	HF
Tessier et al. [173]	1 M MgCl ₂ чи 1 M CH ₃ COONa при pH = 8.2	1 M CH ₃ COONa + 1 M CH ₃ COOH при pH = 5.0	0.04 M NH ₂ OH, HCl в 25% (v/v) CH ₃ COOH при 96 ± 3°C чи 0.3 M Na ₂ S ₂ O ₄ + 0.175 M Na-цитрат + 0.025 M цитринової кислоти	0.02 M HNO ₃ + 30% H ₂ O ₂ , pH = 2 при 85 ± 2°C, 2 год + 30% H ₂ O ₂ + HNO ₃ , pH = 2 при 85 ± 2°C, 3 год 3.2 M CH ₃ COONH ₄ в 20% HNO ₃	HF-HClO ₄
Schalscha et al. [155]	1 M KNO ₃	0.5 M NaF pH = 6.5	0.1 M EDTA pH = 6.5	0.1 M Na ₄ P ₂ O ₅	1 M HNO ₃
Garcia-Miragaya [158]	1 N CaCl ₂	2.5% CH ₃ COOH	0.05 M EDTA pH = 7	0.1 N Na ₄ P ₂ O ₅	HF
Meguelatti et al. [155]	1 M BaCl ₂	1 M CH ₃ COOH + 0.6 M CH ₃ COONa	0.1 M NH ₂ OH + 25% (v/v) CH ₃ COOH	30% H ₂ O ₂ + 0.02 M HNO ₃ + 3.2 M CH ₃ COONH ₄	HF-HCl
Gibson and Farmer [155]	1 M CH ₃ COONH ₄ pH = 7	1 M CH ₃ COONa pH = 5	1) 0.1 M NH ₂ OH, ClH + 0.01 M HNO ₃ 2) 1 M NH ₂ OH, ClH в 25% (v/v) CH ₃ COOH	30% H ₂ O ₂ + 0.02 M HNO ₃ при 85 °C	Aqua regia + HF
Кузнецов В.А. Шимко Г.А. [80]	1 N CH ₃ COONa, pH=7	1 N CH ₃ COONa + 1 N CH ₃ COOH, pH=3.5	Дітіонітцитратна система + NaHCO ₃	30 % H ₂ O ₂	HF+HNO ₃

Таблиця 3.2

Схема розділення форм знаходження мікроелементів

№	Назва форми	Екстрагент
1	Водорозчинна	$\text{H}_2\text{O} + 20\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
2	Йоннообмінна	1 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, pH – 4,8
3	Зв'язана з карбонатами	1 М CH_3COOH
4	Зв'язана з гідроксидами Fe, Mn	1М $\text{CH}_3\text{COOH} +$ 0,5М $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (95°C)
5	Зв'язана з органічною речовиною	1 М $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ (90°C)
6	Важкорозчинна	$\text{HF} + \text{HClO}_4$ (3:1)

Методика визначення. Зразки повітряно-сухого ґрунту пропускали через сито з отворами діаметром в 1 мм. Потім ґрунт поміщали в конічну колбу з екстрагентом, підігрівали, струшували на електромеханічному вібраторі впродовж 8 годин і через 24 години відфільтровували розчин крізь синій фільтр. Нерозчинний залишок підсушували, поміщали в реакційну колбу та додавали до неї наступний екстрагент. Подальші реакції проводилися за аналогічною схемою. Вміст важких металів у фільтратах визначався на атомно-абсорбційному спектрофотометрі Сатурн-3 або методом ICP-MS.

3.3. Методика визначення фізико-хімічних характеристик ґрунтового поглинального комплексу (ГПК)

При дослідженні ГПК визначають обмінні форми кальцію, магнію, калію, натрію, а також гідролітичну кислотність. Сорбційна ємність (СЄ) визначається як сума обмінних катіонів ґрунту.

Метод визначення обмінних катіонів [9]: 20 г повітряно-сухого ґрунту, пропущеного через сито з отвором 1 мм, поміщають у фарфорову чашечку і доливають таку саму кількість 1 н розчину NH_4Cl (рН 7). Перемішують і фільтрують через беззольний фільтр з білою стрічкою. Фільтрат збирають в мірну колбу ємністю 500 мл. Доводять об'єм розчину в мірній колбі до позначки дистильованою водою, перемішують і визначають вміст у ньому обмінного кальцію, магнію, натрію, калію комплексонометричним методом.

Гідролітичну кислотність визначали методом Каппена - взаємодією ґрунту з оцтовокислим натрієм. Утворену оцтову кислоту титрують розчином NaOH, таким чином визначається кількість йонів водню, що відповідають гідролітичній кислотності ґрунтів, тобто його потенційній кислотності.

Буферність є однією з характеристик ґрунту, важливих для оцінки небезпечності забруднення. Під цим терміном розуміють здатність ґрунтів підтримувати і відновлювати екологічну рівновагу в системі ґрунт-розчин [17]. Буферність відображає здатність ґрунтів протистояти зміні своїх властивостей і складу при дії на них хімічних речовин природного чи антропогенного походження. Найбільшу буферність мають ґрунти важкого (глинистого) складу. Для кількісної оцінки даного показника введений коефіцієнт буферності (Кб), який пропорційний сорбційній ємності ГПК та зворотно пропорційний зміні рН в системі ґрунт-розчин [117]:

$$Кб = CE/\Delta pH$$

Дослідження вмісту органічної речовини. Вміст органічного вуглецю визначали методом Тюріна [136]. В основі методу лежить окислення органічних речовин хромовою кислотою. Повнота окислення органічної речовини по методу Тюріна складає 85-90 %, але він широко використовується завдяки простоті і доступності.

Аналіз проводився за наступною схемою: 0,5 г ґрунту розтирали у ступці і переносили в колбу ємністю 100 мл. Повільно приливали 10 мл 0,4 н розчину біхромату калію в розбавленій сірчаній кислоті. Отриманий розчин нагрівали і кип'ятили протягом 5 хв. Після цього колбу охолоджували та проводили титрування в присутності окисно-відновного індикатора.

Визначення кислотно-лужної реакції середовища (рН). Реакція середовища (рН водної витяжки з ґрунту) визначалася потенціометричним методом за допомогою універсального іономіру ЕВ-74. Абсолютна похибка вимірювання складає 0,05 рН.

РОЗДІЛ 4

Основні геохімічні закономірності розподілу мікроелементів в умовно чистих та техногенно забруднених полігонах Київської агломерації

4.1. Просторовий розподіл мікроелементів у ґрунтах Київської агломерації

Для Київської агломерації характерні складні і комплексні зміни навколишнього середовища, в тому числі і його важливої складової частини – зони аерації, в яку входять головним чином ґрунтовий покрив та донні відклади водних об'єктів міста. В результаті надходження у довкілля зростаючих об'ємів повітряних викидів, рідких стоків, твердих відходів різних виробництв та транспорту виникло різке погіршення екологічних характеристик і показників ґрунтів, поверхневих і підземних вод, рослинності, підвищився ризик забруднення водоносних горизонтів – джерела господарського і питного постачання. Рівні надходження токсичних хімічних елементів, органічних сполук в ґрунти, біосферу, поверхневі води в окремих районах Києва досягли критичних чи екстремальних значень. Розмаїття джерел забруднення вимагає постійного проведення екологічних спостережень для виявлення зон екологічного ризику та розробки методів реабілітації територій.

Важкі метали вважаються пріоритетними забруднювачами довкілля. Американським агентством з охорони навколишнього середовища виділені вісім металів, що мають першочергове значення при екологічних дослідженнях: Cd, Cu, As, Ni, Hg, Pb, Zn і Cr.

Оцінка рівнів накопичення мікроелементів у ґрунтах м. Києва проводилася за допомогою вивчення їх просторового розподілу. Для цього були побудовані карти вмісту окремих елементів та карти сумарного забруднення території (рис. 4.1., 4.2.).

За сумарним показником забруднення (Z_c) територія м. Києва характеризується в середньому помірно-небезпечним рівнем забруднення

важкими металами (асоціація Cu-Pb-Zn-Ni-Cr; Z_c – 20-25). Інтенсивне накопичення мікроелементів у ґрунтах виявлене в межах Святошинського, Оболонського, Подольського, Деснянського та Дарницького адміністративних районів, де розташовані промислові вузли міста (рис. 4.1.). В деяких місцях Z_c сягає значень 70 і навіть більше, що вказує на надзвичайно небезпечний рівень вмістів важких металів. Менше забруднення характерне для Голосіївського району (Z_c – 10-15) за рахунок значної площі, вкритої лісопарковими зонами. Найбільша частка в забрудненні міді та свинцю. Значні аномалії вмісту важких металів пов'язані головним чином з промисловими підприємствами – працюючими та вже закритими, адже ґрунти здатні досить довго зберігати залишкове забруднення.

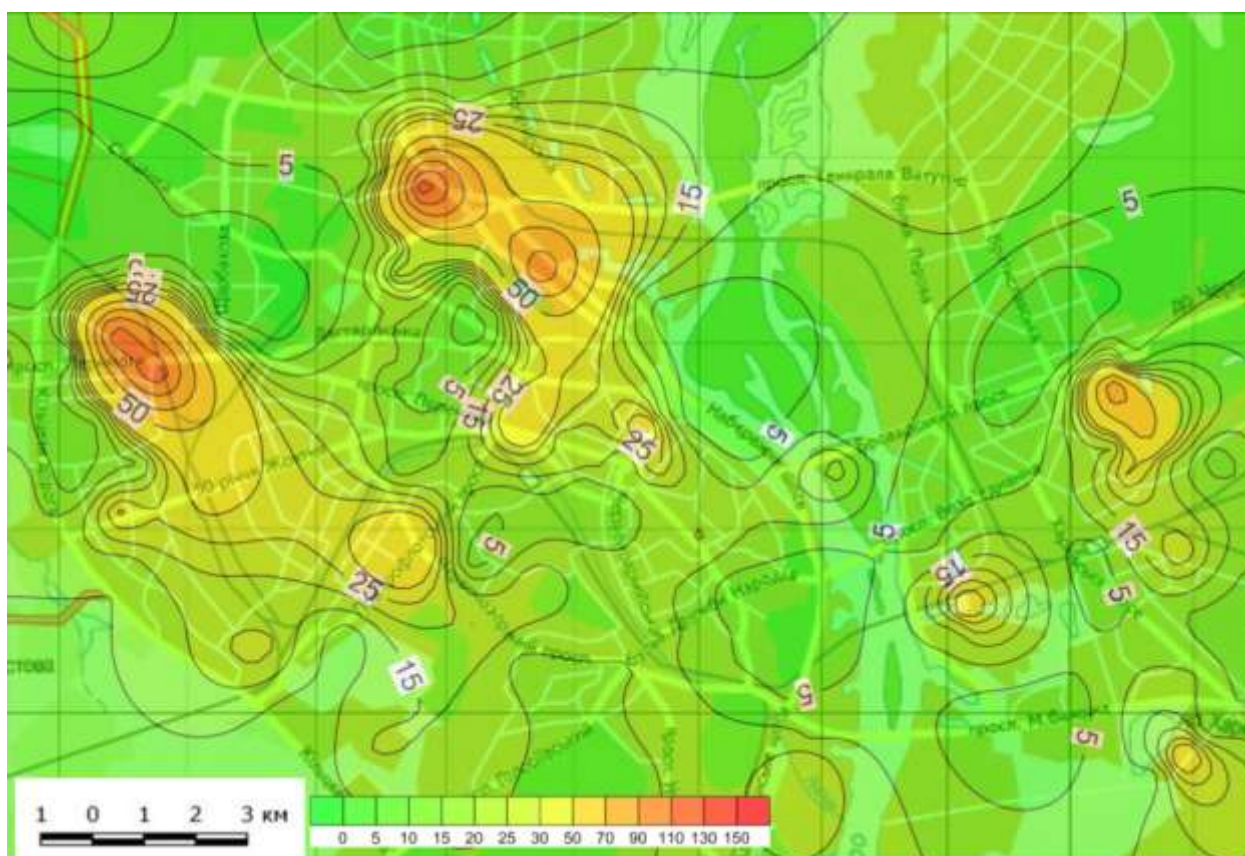


Рис. 4.1. Схематична карта розподілу сумарного показника забруднення (Z_c) у верхній частині ґрунтів м. Києва

Для м. Києва характерна широка амплітуда коливань вмістів досліджуваних важких металів, тобто нерівномірність забруднення (рис. 4.2.). Воно викликається характером розташування промислових підприємств (скупчення в певних частинах міста), зростаючою кількістю побутових відходів, які не утилізуються в глобальних масштабах, та збільшенням інтенсивності транспортного потоку.

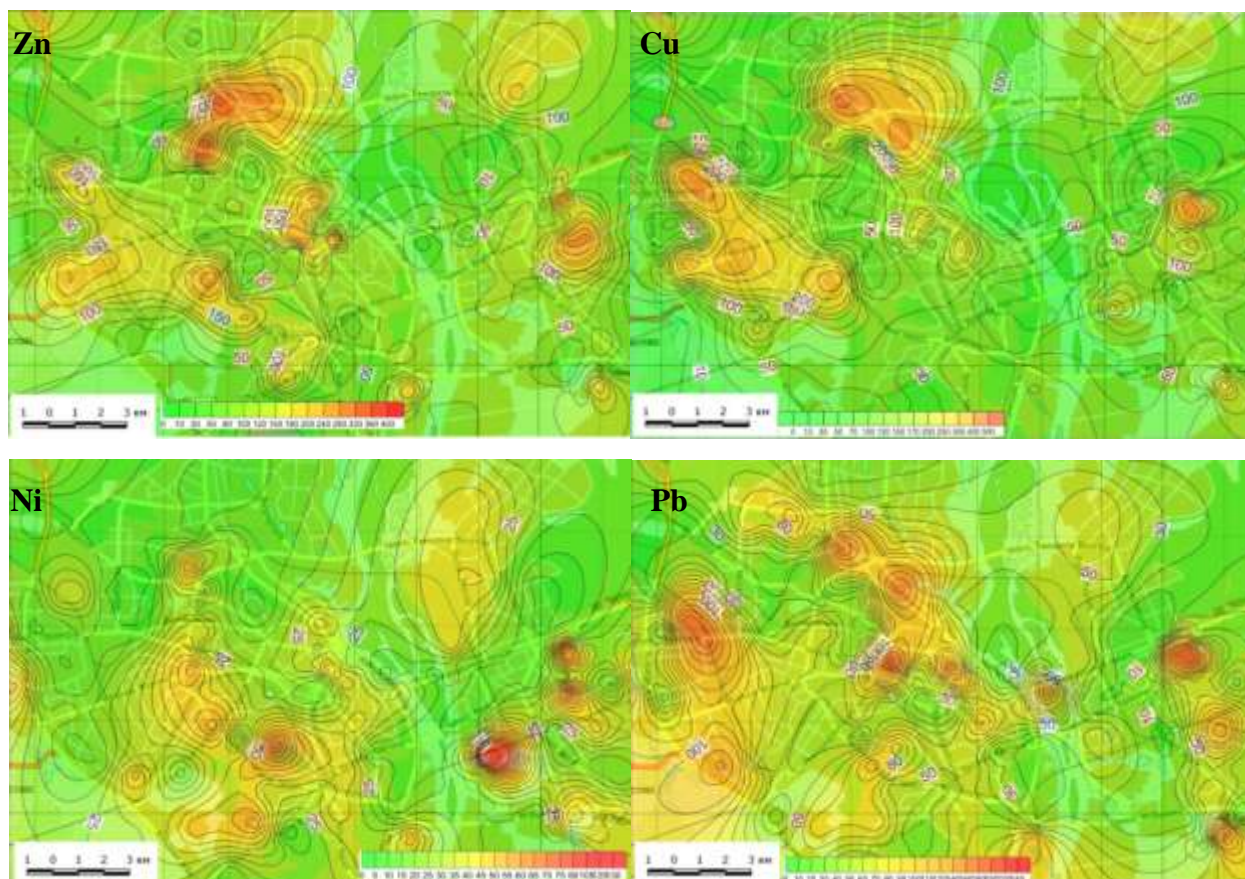


Рис. 4.2. Схематичні карти вмісту важких металів у ґрунтах м. Києва (мг/кг)

Для міді властиве підвищення концентрації в районах скупчення промислових підприємств. Найбільші значення спостерігаються в межах Оболонського, Святошинського, Солом'янського та Деснянського районів (до 300-400 мг/кг). Середнє значення по Києву складає 90 мг/кг, що в 4,5 рази вище фонового вмісту.

Високі вмісти свинцю на території міста обумовлені значним транспортним потоком та впливом різнопрофільних підприємств. Найбільше забруднення спостерігається у Святошинському, Дарницькому, Оболонському та

Подольському районах. Інтенсивні аномалії досягають значень 200-300 мг/кг. Мінімальні кількості свинцю відмічені у межах Деснянського, Солом'янського та Голосіївського районів. Середнє по Києву – 50 мг/кг (Кк – 4,2).

Вміст цинку в ґрунтах м. Києва коливається в широких межах. На значній території міста його концентрація не перевищує 40 мг/кг. Підвищення вмісту спостерігається у межах Дніпровського, Оболонського та Солом'янського районів у місцях скупчення об'єктів промисловості. Для промислових зон концентрація цинку досягає 200-500 мг/кг. Середнє по Києву – 80 мг/кг (Кк – 3,9).

Для нікелю також характерним є нерівномірність розподілу в межах м. Києва. Значне забруднення локалізується у південно-східній частині міста, а також в Голосіївському районі. В окремих точках вміст нікелю досягає 70 мг/кг і вище. Середнє по Києву – 25 мг/кг, що в 2,5 рази вище за фонові значення.

Забруднення хромом приурочене до південної частини міста: Голосіївський та Дарницький райони, у вигляді розрізнених, невеликих за площею аномалій з вмістом до 200-250 мг/кг. На інших територіях суттєвих підвищень концентрації елементу не виявлено. Середній вміст хрому у ґрунтах Києва складає 35 мг/кг, в 2 рази перевищуючі фонові значення.

Окрім опробування ґрунтів за сіткою (площадне), інформативними є також профільні дослідження. В екологічній геохімії вони застосовуються для з'ясування протяжності та характеру забруднення від точкових джерел, автострад; для виявлення границь зміни характеристик ґрунтів.

В даній роботі приведено результати досліджень ґрунтів правобережної частини м. Києва по профілю за напрямком вул. Ольжича – вул. Потехіна (рис. 4.3.). Метою закладення цього профілю було встановлення геохімічних відмінностей між крупними геоморфологічними ділянками м. Києва - моренно-зандрової рівнини та лесового плато, які виділені дослідниками даної території [10]. По вказаному профілю відбиралися зразки ґрунтів переважно вздовж паркових зон. Їх склад змінюється від чорноземних на півдні до піщаних дерново-підзолистих у північній частині.

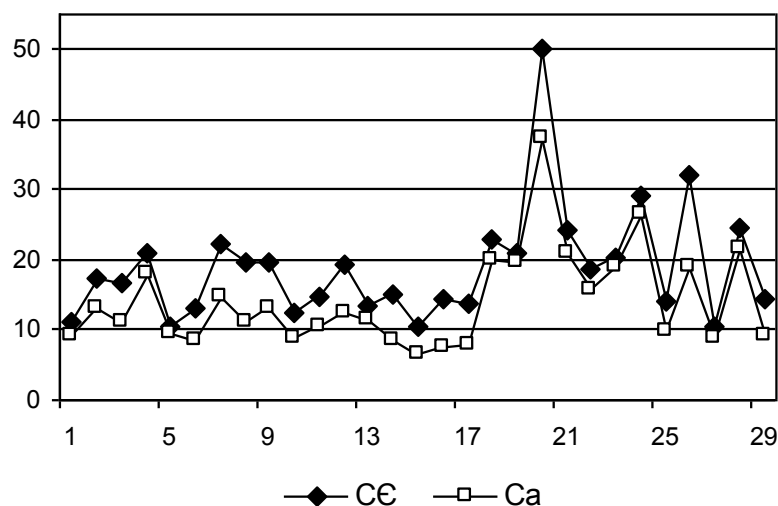


Рис. 4.4. Вміст обмінного кальцію (Ca^{2+}) та сорбційна ємність ґрунтів вздовж профілю вул. Ольжича – вул. Потехіна. Одиниці вимірювання – мг-екв/100 г. Нумерація точок – згідно рис. 4.3.

Таблиця 4.1

Вміст обмінних катіонів (мг-екв/100 г) у ґрунтах вздовж профілю вул. Ольжича – вул. Потехіна

Обмінні катіони	H^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	СЄ
Середнє	3,14	0,09	0,31	14,14	0,76	18,84
Моренно-зандрова рівнина	3,67	0,08	0,27	10,74	0,79	15,55
Лесова рівнина	2,87	0,09	0,31	15,86	0,70	20,55

Дослідження вмісту важких металів вздовж профілю показало, що за виключенням окремих випадків, їх концентрація не піддається значним змінам на територіях з різними ландшафтними типами. Для свинцю та нікелю спостерігається тенденція до збільшення кількості у ґрунтах з півночі на південь.

Зміна характеру накопичення в ґрунтах чітко простежується лише для марганцю (рис. 4.5.). Спостерігається суттєве підвищення вмісту елементу на відрізу точок № 14-16, що близькі до зміни у сорбційній ємності ґрунтів (рис. 4.4.). Винятки з цього можна пояснити омолодженням певних ділянок під дією атмосферних опадів (окремі улоговини, русла, урочища), що сприяли зміні співвідношення піщаної та глинистої фракції поверхневих відкладів.

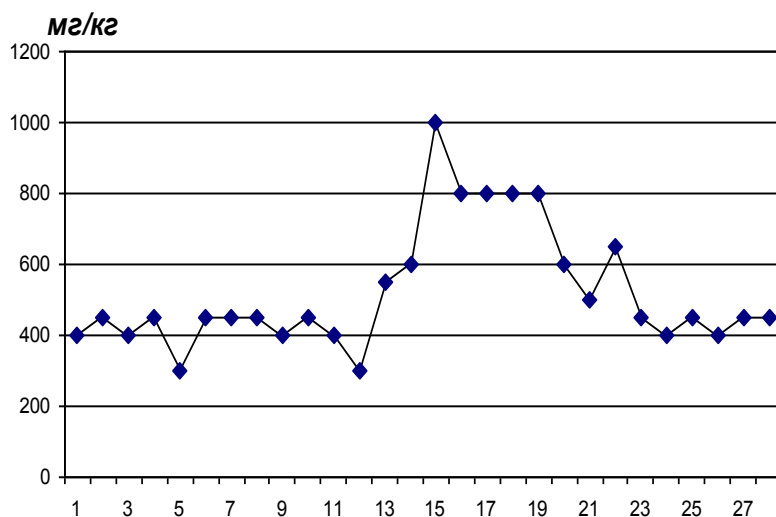


Рис. 4.5. Вміст марганцю у ґрунтах вздовж профілю. Нумерація точок – згідно рис. 4.3

Найбільш помітні відхилення від середніх значень відзначаються для міді (точки № 4 – 300, № 7 - 400, № 8 - 600, № 11 – 250, № 24 – 800, № 19 – 300 мг/кг). Високі концентрації металу у ґрунті можна пояснити розміщенням в цих районах автопідприємств, гаражів, ремонтних майстерень. Аномальні концентрації міді по вул. Оранжерейна (точки № 7, 8) можуть бути пов'язані з розміщенням в минулому по вул. Лагерна (нині вул. Дорогожицька) військових лагерів з ливарним виробництвом. В цьому районі значні вмісти міді супроводжуються високими концентраціями цинку – до 300 мг/кг, але суттєвих підвищень вмісту свинцю не спостерігається.

Аналіз даних розподілу важких металів у верхній частині ґрунту по досліджуваному профілю дозволив зробити висновок, що на цей розподіл в межах території міста впливає головним чином господарська діяльність людини. Вплив ґрунтоутворювальних порід та природних геохімічних чинників проявляється менш чітко і лише в окремих випадках.

4.2. Основні геохімічні закономірності розподілу мікроелементів у техногенно забруднених ґрунтах Київської агломерації

Ґрунти великих міст зазнають сукупного впливу газопилових викидів промислових підприємств, автотранспорту, об'єктів теплоенергетики, житлово-комунальної сфери. Викиди та скиди формують ореол регіонального забруднення (урбанізований фон), на який накладаються локальні осередки забруднення навколо окремих джерел емісії.

В м. Києві зосереджено більше 760 промислових підприємств, основна частина яких належить до таких галузей промисловості: хімічна; машинобудування та металообробка; виготовлення будматеріалів; радіоелектроніка і приборобудування; харчова та легка промисловість; деревообробка; різні автопідприємства, трамвайні, тролейбусні, залізничні депо.

Все це різноманіття промисловості, ТЕС, житлово-побутові комплекси виступають потужним джерелом викидів в оточуюче середовище різноманітних газоподібних, пиловатих, рідких та ін. промислових і побутових відходів.

В межах Київської агломерації геологічне середовище (особливо поверхневі відклади) зазнає навантажень, що перевищують його захисні властивості – модуль техногенного навантаження – понад 1 000 тис.т./км²/рік, є найвищим в Україні [35]. Найбільше на геологічне середовище впливають машинобудівні, хімічні та підприємства по виробництву будматеріалів. Токсичні елементи в стічних водах промислово-міської агломерації в значній мірі містять Ni, Zn, Cr, Cu, Cl, SO₄ [35].

Головною геохімічною особливістю промислового та транспортного впливу на компоненти довкілля міста є формування техногенних геохімічних аномалій. Розподіл у ландшафті мікроелементів, що потрапили в атмосферу з техногенних джерел, залежить від відстані від джерела забруднення, кліматичних умов (сили і напрямку вітру), рельєфу місцевості та технологічних факторів (стану відходів, способу їх потрапляння в довкілля, висоти труб підприємства) [99].

Техногенні сполуки металів та металоїдів можуть потрапляти до ґрунтів у будь-якому фазовому стані, але переважає аерозольне забруднення. Найбільш крупні частинки аерозолів (>2 мкм) випадають безпосередньо біля джерела забруднення (в межах декількох кілометрів), формуючи зони максимальної концентрації поллютанту. Важкі метали, що потрапили у ґрунт, можуть взаємодіяти з ним декількома шляхами [83]: 1 – абсорбуватися обмінною поверхнею ґрунтових частинок; 2 – осідати у незміненому вигляді; 3 – вимиватися у нижні шари ґрунтового профілю; 4 – виноситися в атмосферу; 5 – трансформуватися ґрунтовою фауною або мікроорганізмами в процесі їхнього метаболізму; 6 – поглинатися корінням рослин.

Згідно [92] первинні поля забруднення утворюються за наступними схемами:

- Викиди в атмосферу – аеральне надходження – атмосферне перенесення – осадження (поглинання) листям рослин – надходження на поверхню ґрунту (аеральне осадження, за рахунок метеорологічних явищ, з листяним опадом, за рахунок вилуговування).
- Скидання у водотоки і водойми - розсіювання забруднюючих речовин – осадження і поглинання гідробіонтами – осадження на донну поверхню з можливою акумуляцією у донних відкладах.
- Складування на поверхні ґрунту – розвіювання – аеральний перенос – осадження (поглинання) листям – надходження на поверхню ґрунту
- Захоронення у сховищах – вилуговування – проникнення у ґрунтові води – надходження у поверхневі та підземні води.

Характер та інтенсивність забруднення ґрунтів визначається не тільки віддаленістю від джерела забруднення та його потужністю, але і фізико-хімічними параметрами самих ґрунтів, що сприяють забрудненню чи, навпаки, самоочищенню.

В даному підрозділі розглянуто забруднення мікроелементами ґрунтів внаслідок роботи промислових підприємств та об'єктів енергетики. Також вивчався вплив автотранспорту на ґрунтовий покрив Київської агломерації. Результати досліджень викладені у статтях в наукових журналах [18, 116, 127] та обговорені на наукових конференціях [16, 26, 63, 137].

4.2.1. Мікроелементи в зоні впливу об'єктів промисловості

Серед промислових об'єктів були обрані підприємства, які на даний момент вже закриті, але екологічні наслідки їх діяльності ще досі не подолані. Це завод «Радикал», територія якого надзвичайно сильно забруднена ртуттю, та ДП «Захід», де ще досі не розв'язана проблема утилізації відходів берилію.

Мікроелементи в зоні впливу заводу «Радикал»

Завод «Радикал» (колишній Київський завод хімікатів) розташований в межах Деснянського району поблизу метро Лісова. Будівництво заводу почалося

за межами міста, посеред соснового лісу, але поступово він опинився в межах Києва. «Радикал» виготовляв хлор і каустичну соду шляхом електролізу водного розчину хлориду натрію з ртутним катодом, сірчану і соляну кислоти, бертолетову сіль, ДДТ та інші продукти. Завод працював з 1954 до 1996 рр. Зараз частина корпусів зруйнована, а інша розпродана чи здана в оренду під офіси і склади. Попередніми дослідженнями [17] на території заводу «Радикал» виявлений підвищений вміст ртуті. Найбільш масивне забруднення ртуттю спостерігається у підлозі цеху електролізу та в ґрунтах під ним. Інші крупні аномалії відмічені на територіях, що прилягають до цеху електролізу, складу-солерозчиннику, шламонакопичувачу. Ця ртуть може потрапляти в природний кругообіг, оскільки даний район, внаслідок високого покриття площі твердим покриттям, має досить обмежені можливості до самоочищення.

У геологічному відношенні завод «Радикал» розташований в межах першої надзаплавної тераси р. Дніпро. Абсолютні відмітки сягають 103-105 м.

Коротко розглянемо склад порід зони аерації досліджуваної території. Вони представлені переважно насипними і намівними ґрунтами та частково алювіальними відкладами, потужністю від 1,6 до 5,4 м. Техногенні насипні та намівні утворення складені різнозернистими пісками, інколи супісками, з включеннями будівельних відходів (уламки цегли, бетону, щебінь, арматура та ін.). Техногенні утворення залягають на верхньочетвертинних алювіальних відкладах, що представлені піском дрібним, кварцовим, світло-сірим, сірим, середньої щільності, з прошарками піску середньозернистого і пилюватого, супіском сірим, пластичним. Природні ґрунти даного району дерново-оглеєні з різним ступенем оглеєння, належать до кислого глеєвого типу ($H^+ + Fe^{2+}$). Тип геохімічного режиму ландшафту супераквальний зі значною можливістю проникнення забруднення в ґрунтові води через їх близьке залягання.

Зразки ґрунтів відбиралися з поверхневого шару (до 10 см), декілька проб взято до глибини 50 см. Для всіх досліджуваних елементів, за виключенням Ni, характерне підвищення концентрації у порівнянні з лісопарковими зонами, які виступають умовно чистими ділянками м. Києва (рис. 4.6.).

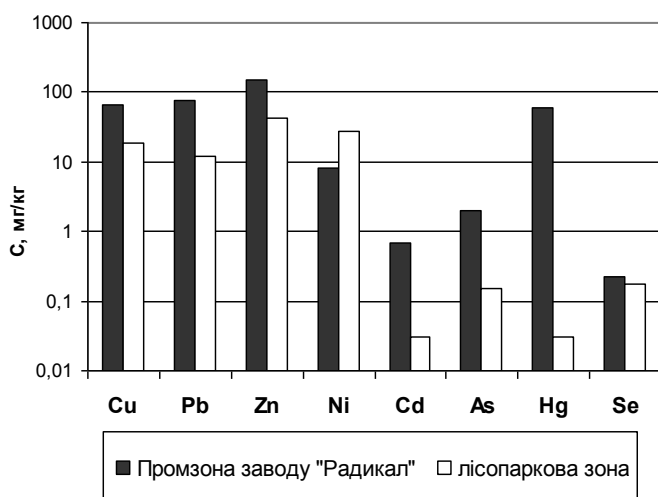


Рис. 4.6. Середній вміст мікроелементів у ґрунтах лісопаркових заповідних зон м. Києва та поблизу заводу «Радикал»

Виключної уваги потребує вивчення на досліджуваній території вмісту і поведінки ртуті. По-перше, через її надзвичайно високу концентрацію. По-друге, ртуть в процесі свого перетворення в ґрунті може утворювати особливу дуже токсичну форму – метил- і диметилртуть. Метилування ртуті здійснюється в основному ферментативним шляхом в результаті життєдіяльності ґрунтових мікроорганізмів, головним чином бактерій. На цей процес значно впливають зовнішні умови: температура, реакція середовища, окисно-відновна обстановка. Для метилованої ртуті характерна стабільність і в той же час висока мобільність в ґрунті, що робить цю форму важкого металу надзвичайно небезпечною для всього харчового ланцюжка [67].

Разом з тим процес метилування ртуті дуже слабо досліджений в природних умовах, тому впевнено говорити про масштаби процесу неможливо. При цьому, за наявності умов для окиснення, ртуть може мігрувати в широкому діапазоні рН, в той час як більшість металів переходять в рухому форму лише в кислих середовищах.

Вміст елементів-забруднювачів підвищується в напрямку до колишнього заводу «Радикал», на території якого спостерігаються найвищі значення (рис. 4.7.). Середні концентрації важких металів, зафіксовані безпосередньо на території заводу «Радикал» наступні (в мг/кг): Cu=71, Pb=86, Zn=170, Ni=9,9, As=2, Cd=1,2, Hg=70, Se=0,3. Побудована також карта сумарного забруднення досліджуваної території (рис. 4.8.). Розраховано середні коефіцієнти концентрації

мікроелементів у ґрунтах зони впливу заводу «Радикал» порівняно з фоновою ділянкою: Hg=333, Zn=13, Cu=10,5, Ni=3, Pb,Se =2,5, Cr=2,1. Сумарний показник забруднення території – 367. За класифікацією, поданою Саєтом Ю. Ю. [38], завод «Радикал» потрапляє до територій з надзвичайно небезпечним забрудненням, головним чином через інтенсивне накопичення в ґрунтах ртуті.

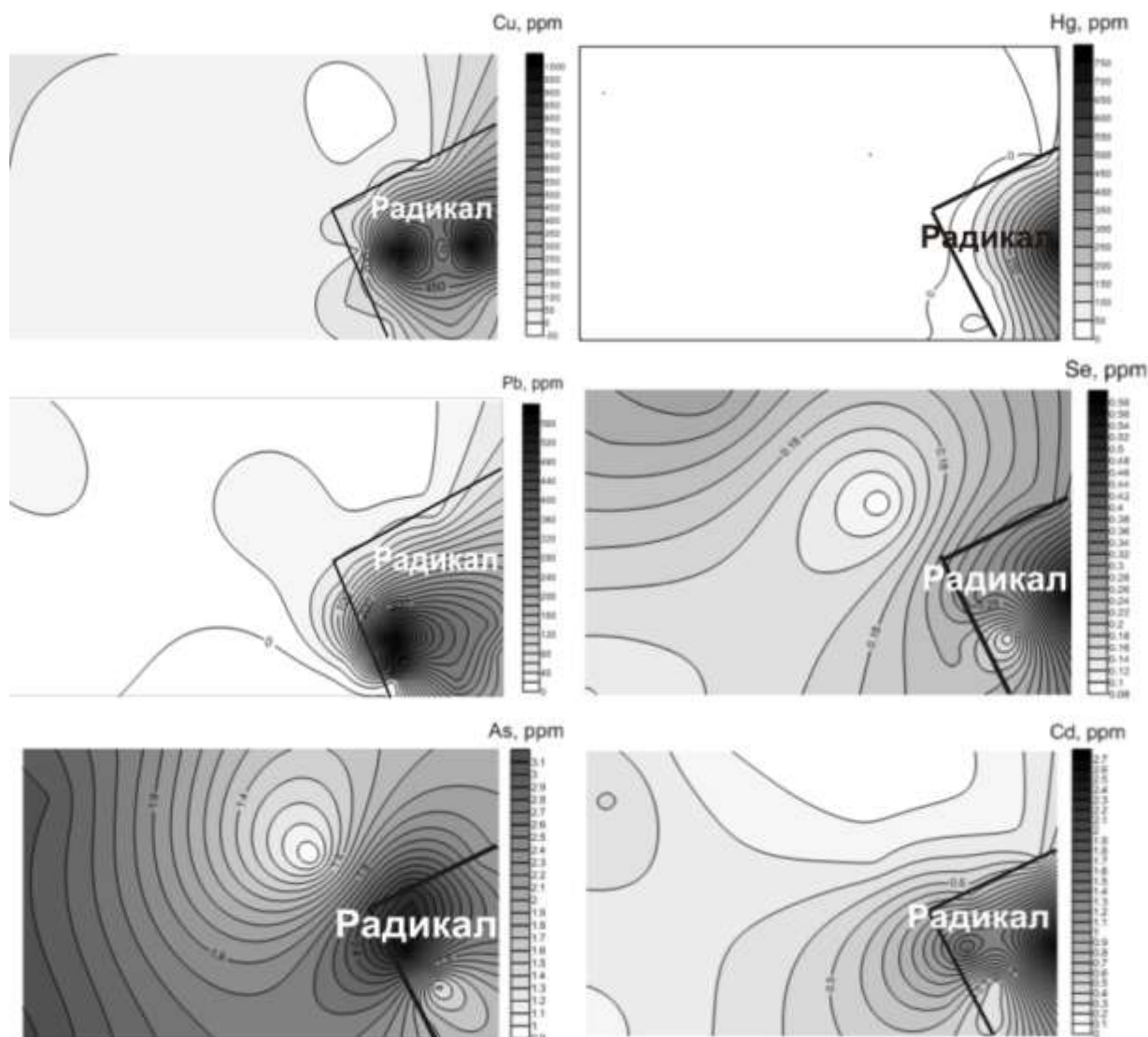


Рис. 4.7. Карти-схеми розподілу важких металів та селену в ґрунтах зони впливу заводу «Радикал» (ділянка 1200×900 м)

Майже для всіх досліджуваних мікроелементів спостерігається зниження вмісту з глибиною. Максимальні значення валового вмісту спостерігаються в приповерхневому шарі ґрунту 0-10 см. Це вказує на те, що вплив на концентрацію

металів в досліджуваних ґрунтах з боку підстеляючих порід набагато менший ніж антропогенне забруднення.

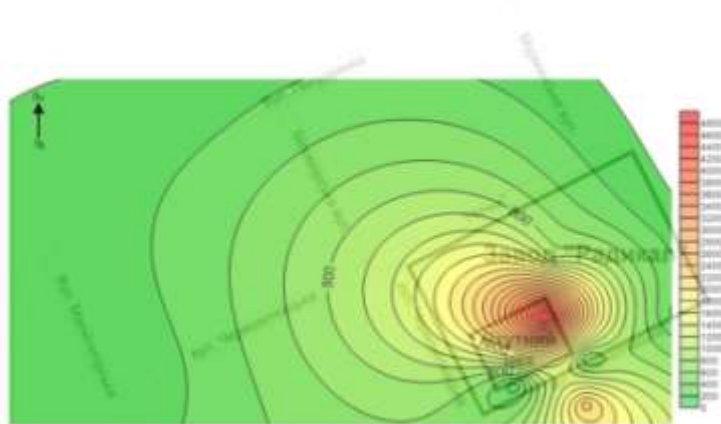


Рис. 4.8. Карта-схема сумарного забруднення ґрунтів важкими металами (ділянка 1200×900м)

Важливим для еколого-геохімічних досліджень є також визначення джерел надходження важких металів до ґрунту. Адже одна і та ж сама територія може перебувати під впливом декількох об'єктів антропогенної діяльності. Як наслідок, збільшується кількість елементів-полютантів та масштаби забруднення. Кореляційний аналіз, зроблений по основним елементам-забруднювачам, показав наявність значних позитивних зв'язків між вмістами всіх досліджуваних металів, окрім миш'яку і нікелю (табл. 4.2). Простежується найбільш стійка асоціація Hg-Cu-Pb-Zn (коефіцієнт кореляції (R) – 0,99), що вказує на їх спорідненість у виробничому циклі заводу. Отже, для них найбільш ймовірно надходження з одного джерела забруднення – заводу «Радикал».

Отже, вміст мікроелементів у техногенно забруднених ґрунтах зони впливу заводу «Радикал» значно перевищує фонові значення. Головним забруднювачем виступає ртуть, середній коефіцієнт концентрації якої становить 333. Також на даній території спостерігається значне підвищення вмісту свинцю (в середньому в 12 разів) та кадмію (в 19 разів). За допомогою кореляційного аналізу визначена стійка асоціація Hg-Cu-Pb-Zn, та виявлено, що всі елементи на цій території, окрім Ni та As, походять з одного об'єкту забруднення.

Таблиця 4.2

Кореляційна матриця вмісту мікроелементів у пробах ґрунту на об'єкті «Радикал»

елемент	Cu	Pb	Zn	Ni	As	Se	Cd	Hg
Cu	1,000							
Pb	0,999	1,000						
Zn	0,990	0,990	1,000					
Ni	0,329	0,327	0,424	1,000				
As	0,036	0,032	0,074	0,590	1,000			
Se	0,773	0,771	0,785	0,567	0,456	1,000		
Cd	0,834	0,833	0,885	0,779	0,376	0,852	1,000	
Hg	0,996	0,996	0,996	0,347	0,020	0,763	0,844	1,000

Мікроелементи в зоні впливу ДП «Захід»

ДП «Захід» розміщене в західній частині Києва - Святошинському районі, в межах Академмістечка. Підприємство працювало з 70-х років, виготовляючи оптичні прилади для підводних човнів. Завод «Захід» був філіалом номерного ленинградського конструкторського бюро «Буревісник», що працювало на воєнно-промисловий комплекс. В 1989 році підприємство закрили, а промислові берилійовмісні відходи ще досі зберігаються на його території, що призвело до потрапляння різноманітних сполук берилію та інших металів у ґрунти.

Вплив берилію на довкілля пов'язаний з його значною біологічною активністю і визначальним тут є небезпечність Be^{2+} , який має загально токсичну, алергічну, канцерогенну та ембріотоксичну дію. Токсичність і вплив берилію на довкілля пов'язаний з тим, що він вступає у конкурентні, а деколи антагоністичні взаємовідносини з іонами біологічно важливих двовалентних металів (Mg, Ca, Mn та ін.), які є природними активаторами ферментів [107].

Ґрунтовий покрив території заводу представлений дерново-підзолистими утвореннями, які залягають на моренно-зандрових пісках та піщаних суглинках, вони в значній мірі перемішані з привозним ґрунтом та залишками будівельних

матеріалів. Гумусовий шар поширюється до глибини 5-15 см. Ґрунти належать переважно до кислого типу (H^+). Територія знаходиться в межах елювіального геохімічного режиму ландшафту, тобто характеризується порівняно глибоким заляганням ґрунтових вод.

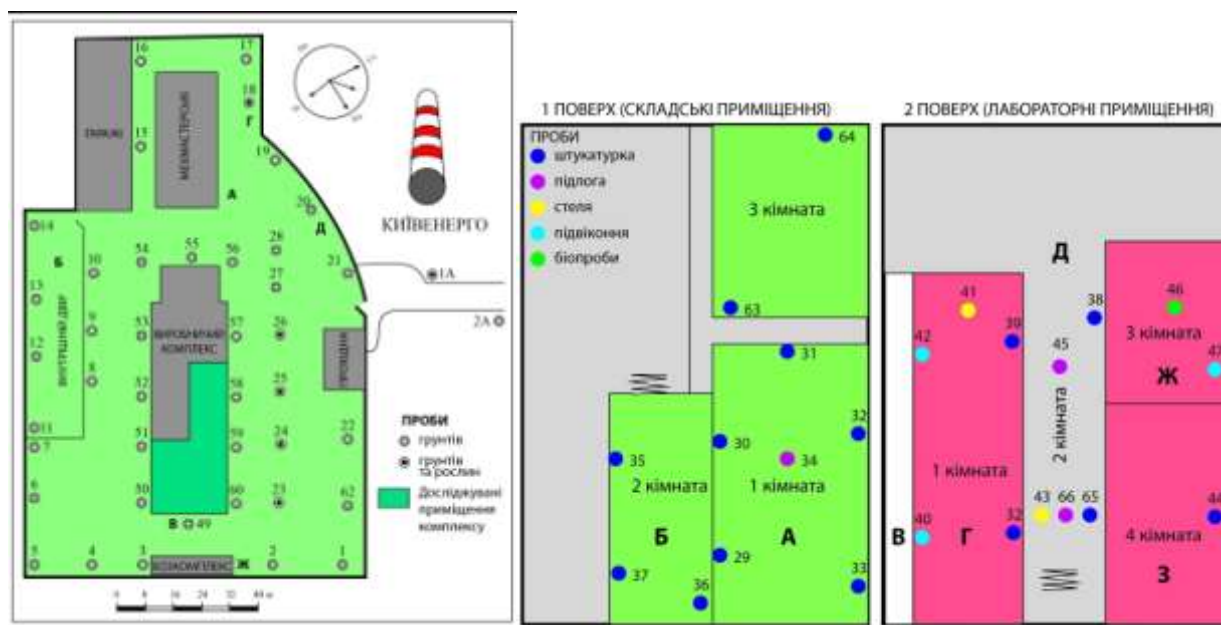


Рис. 4.9. Схема відбору проб ґрунтів та рослинності на території ДП «Захід» (зліва) і зразків матеріалів приміщення головного корпусу (справа)

Для оцінки забрудненості важкими металами та берилієм опробувалися ґрунти на території підприємства «Захід», а також зразки матеріалу (стіни, підлога, стеля) головного корпусу, в якому розміщувались технологічні лінії виробництва (рис. 4.9.). Ґрунти відбирали з глибини 0-5 см, інтервал між пробами - 20 м. Для дослідження здатності проникнення мікроелементів-забруднювачів на глибину було закладено декілька шурфів глибиною до 80 см. Із врахуванням переважаючого напрямку вітру, були відібрані зразки ґрунтів за межами підприємства «Захід», що послугувало основою встановлення фоновому вмісту.

Виявлено, що головними забруднювачами ґрунтів території підприємства «Захід» виступають Pb (160 мг/кг), Cr (100 мг/кг) і Hg (0,3 мг/кг). Середні коефіцієнти концентрації важких металів та берилію в ґрунтах наступні: Pb=14, Cr=11, Hg=10, Zn=9,5, Be=5, Cu=3,5. За середнім сумарним показником

забруднення ($Z_c=30$) промзона підприємства «Захід» потрапляє до категорії помірно-небезпечно забруднених територій. Але спостерігаються локальні значні підвищення вмісту важких металів у ґрунтах (рис. 4.10). Вони розташовані на північний схід і південь від виробничого комплексу підприємства, а також інтенсивні аномалії (Z_c до 100) на північному сході та півдні території ДП «Захід».

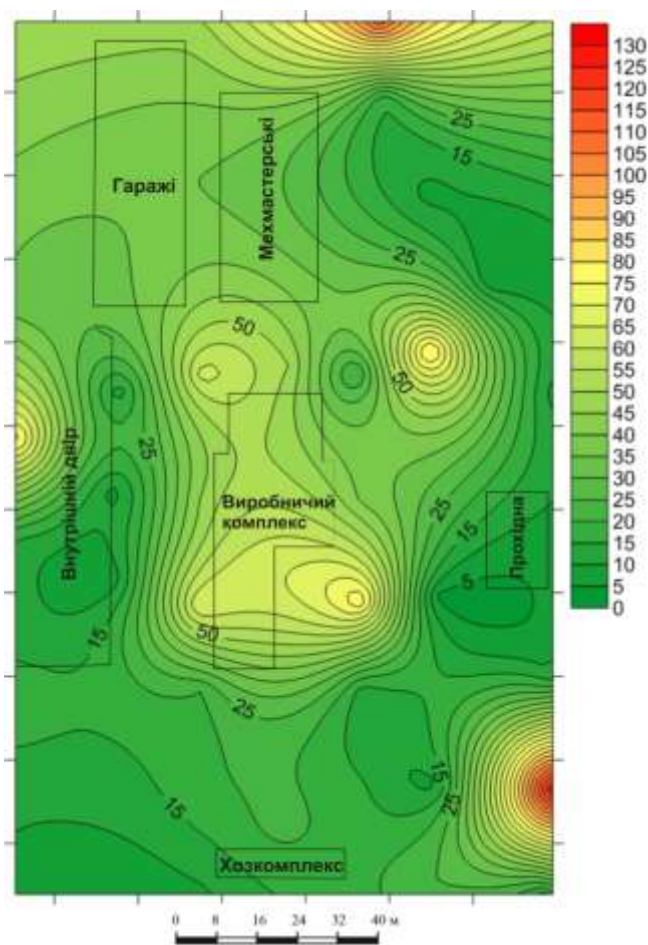


Рис. 4.10. Карта схема розподілу сумарного показника забруднення на території ДП «Захід»

В поверхневих відкладах підприємства «Захід» спостерігається кореляційний зв'язок Cu-V-Cr. Розподіл вмісту берилію в ґрунтах майже не співпадає з розподілом вмісту важких металів (табл. 4.3). Це пояснюється його відмінною геохімічною поведінкою. Через свою амфотерність він досить міцно утримується у ґрунтах при будь-яких кисло-лужних умовах.

Вміст берилію в ґрунтах по периметру ДП «Захід», за даними ICP-MS становить від 0,6 до 4,5 мг/кг, середнє значення 1,1 мг/кг; на території навколо лабораторного корпусу вміст берилію становить від 0,1 до 10,7 мг/кг, середнє

значення складає 1,28 мг/кг. В приміщенні лабораторного корпусу (штукатурка, стіни, стеля, підлога) його середній вміст становить 1,4-1,7 мг/кг.

Таблиця 4.3

Кореляційна матриця вмісту мікроелементів у пробах ґрунту на об'єкті «Захід»

Елемент	Cu	Pb	Zn	V	Cr	Be
Cu	1,00					
Pb	0,02	1,00				
Zn	0,42	0,05	1,00			
V	0,71	0,11	0,26	1,00		
Cr	0,90	0,04	0,32	0,88	1,00	
Be	-0,06	0,31	-0,01	-0,03	-0,02	1,00

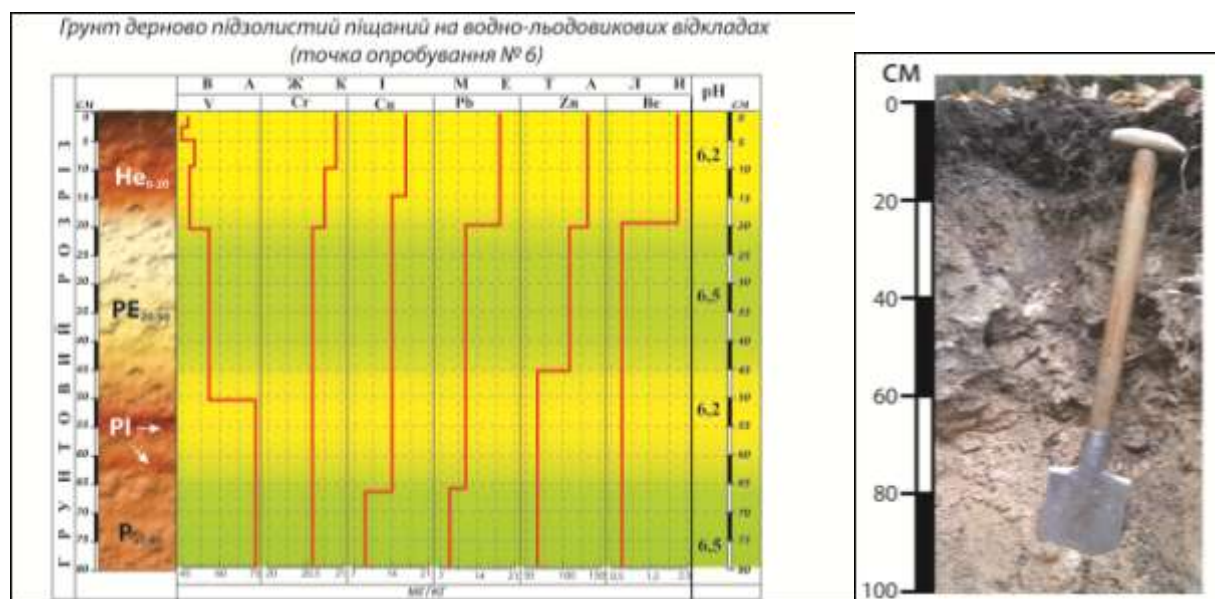


Рис. 4.11. Розподіл мікроелементів по ґрунтовому профілю на території ДП «Захід»

Глибинне опробування ґрунтів ДП «Захід» показало, що вмісти важких металів та берилію закономірно знижуються з глибиною (рис. 4.11., табл. 4.4). Виключення становить поведінка ванадію в деяких точках опробування – його концентрація вниз по профілю зростає. До глибини 80 см не зафіксовано

прошарків накопичення досліджуваних елементів, можливо, через відсутність на цьому прорізку суттєвих геохімічних бар'єрів. Кисотно-лужні властивості з глибиною також мало змінні і коливаються в межах рН 6,2-6,5, тобто створено близькі до нейтральних кисотно-лужні умови.

Таблиця 4.4

Глибинне опробування ґрунту ДП «Захід»

Точка відбору (згідно рис. 4.9.)	Глибина відбору, см	Вміст мікроелементів (мг/кг)					
		V	Cr	Cu	Pb	Zn	Be
6	10	45	20,9	16,9	17	131,3	1,8
	80	70	20,6	8,4	8,6	64,0	0,8
13	10	40	42,5	111,4	260,2	270,1	0,9
	60	25	31	58	110,3	110	0,6
58	10	40	90	50	50	98,6	1,1
	60	20,1	55,9	25,8	30,4	66,5	0,8

Отже, ділянка ДП «Захід» є територією помірно допустимого рівня забруднення, важкі метали (Pb, Zn, Cu, Cr, Hg) утворюють локальні техногенні аномалії. Середній вміст берилію перевищує фонові значення у 5 разів. Відмічаються локальні окремі точки (<1%), головним чином біля виробничого комплексу, де вміст берилію перевищує фонові показники більше ніж в 10 разів.

4.4.2. Мікроелементи в зоні впливу об'єктів енергетики

В даному підрозділі розглядається вплив об'єктів енергетики на мікроелементний склад ґрунтів м. Києва. Порівнюється вплив електростанцій, що працюють на природному газу (ТЕЦ-5) та вугіллі (Дарницька ТЕЦ). Також описується своєрідний об'єкт – ВАТ «Завод по переробці відходів «Енергія», який використовує енергію, що утворюється при утилізації побутових відходів, для обігріву сусідніх промислових та жилих будівель.

Таблиця 4.5

Усереднені показники забруднення атмосфери тепловими електростанціями, г/кВт·год [150]

Забруднюючі речовини	Види палива			
	Кам'яне вугілля	Буре вугілля	Мазут	Природний газ
Двооксид сірки	6,0	7,7	7,4	0,002
Тверді частинки	1,4	2,7	0,7	-
Оксиди азоту	21,0	3,45	2,45	1,9
Фтористі сполуки	0,05	0,11	0,004	-

З усіх типів електростанцій найбільший негативний вплив на довкілля мають теплові електростанції (ТЕС). Це пов'язане, головним чином, з процесами згоряння органічного палива. В залежності від вихідного складу палива, продукти згорання, що викидаються в атмосферу, містять оксиди азоту, вуглецю, сірки, вуглеводні, пари води та інші речовини у твердому, рідкому і газоподібному стані. Забруднення атмосфери дрібними твердими частинками пов'язане, головним чином, з використанням у якості палива вугілля. Під час спалювання рідкого палива (мазут) з викидами в атмосферу потрапляють: оксиди сірки та азоту, газоподібні та тверді продукти неповного згорання палива; в мазутній золі міститься 6-12 % V, 3-4 % Ni, концентрація інших елементів близька до їх вмісту у вугільній золі [38]. Під час спалювання природного газу в атмосферу також потрапляють оксиди азоту, але суттєво менше, ніж при спалюванні мазуту, та в 10 разів менше твердих продуктів (табл. 4.5). Це пояснюється не тільки властивостями самого палива, але і особливостями процесів спалювання. Природний газ на даний час найбільш екологічно чистим видом палива для ТЕС.

Одним із факторів впливу вугільних ТЕС на довкілля виступають відходи системи складування, транспортування, пилоприготування та золовидалення. небезпечність забруднення довкілля важкими металами від підприємств енергетики обумовлене, головним чином, не суттєвими концентраціями цих

металів у відходах, а величезною кількістю даних відходів. В деяких промислових центрах їх маса перевищує сумарну від усіх інших джерел забруднення [100].

Дарницька ТЕЦ (ТЕЦ-4) введена в експлуатацію в 1954 році. Спочатку станція була спроектована для спалювання донецького антрацитового штибу «АШ», потім її модернізували для спалювання газу та мазуту. Установлена електрична потужність станції складає 160 мегаватт. Димові гази від енергетичних і водонагрівальних котлів відводяться в атмосферу трьома трубами висотою 100 м і діаметром 7,2 м. Для видалення твердих відходів, що утворюються при згоранні вугілля, використовується рідке шлаковидалення.

На сьогодні Дарницька ТЕЦ постачає тепло та електроенергію промисловим підприємствам та жилим масивам Дніпровського і Дарницького районів Києва, в тому числі і Русанівці. Станція опалює близько 10 % жилої площі міста.

ТЕЦ-5, що знаходиться в Голосіївському районі, на сьогодні є найбільшою електроцентральною України. Перший енергоблок був запущений в 1971 році. Станція виробляє теплову та електричну енергію для споживачів Голосіївського, Печерського і Дарницького районів міста, її електрична потужність – 700 МВт, тепла – 1874 Гкал/год. Основним видом палива, що використовується є природний газ, резервним – мазут.

Згідно Екологічного паспорту м. Києва [55] викиди в атмосферне повітря від ТЕЦ-5 за останні роки становлять близько 3,5 тис.т., з них близько 0,4 т припадає на метали та їх сполуки. На станції не організована утилізація попелу і шлакової суміші, що також потрапляють у повітря.

В геоструктурному плані Дарницька ТЕЦ знаходиться в межах Придніпровської низовини. Природні ґрунти даного району дерново-оглеєні з різним ступенем оглеєння, слабо задерновані, малогумусні. Значні площі навколо електростанції вкриті асфальтом, що знижує можливості ґрунтів до самоочищення. ТЕЦ-5 розташовується на східній межі Придніпровської пластової височини. Вона побудована на намівних ґрунтах, в піщаній товщі яких зафіксовані глинисті прошарки на «верховодках» (глибина 2,4-4,8 м від поверхні). Електроцентральною знаходиться в межах розвитку лугових ґрунтів, але природний

грунтових покрив в багатьох місцях значно змінений за рахунок будівництва та сильно забруднений побутовими відходами. Обом територіям властивий супераквальний тип геохімічного режиму ландшафту зі значною можливістю проникнення забруднення в ґрунтові води. За умовами водної міграції типоморфних елементів вони належать до кислого глеєвого типу ($H^+ + Fe^{2+}$). Переважний тип міграції речовини – латерально-висхідний з виносом і акумуляцією речовини в заплаві річки (ТЕЦ-5) та озера (Дарницька ТЕЦ).

Оцінка результатів дослідження показала комплексний характер забруднення, так як значно підвищується вміст не одного, а групи хімічних елементів (табл. 4.6, рис. 4.12.). Інтенсивність накопичення мікроелементів порівняно з фоновими значеннями зменшується в наступних рядах: Дарницька ТЕЦ - $Hg > Zn > Cu > Pb > Ni > Se$, ТЕЦ-5 - $Hg > Pb > Cu > Zn > Se > Ni$. Ґрунти Дарницької ТЕЦ мають вищі вмісти важких металів, бо станція працює частково на вугіллі, а його продукти згоряння містять підвищені концентрації багатьох мікроелементів.

Таблиця 4.6

Вміст мікроелементів у ґрунтах поблизу об'єктів енергетики м. Києва, мг/кг

Назва	Cu	Pb	Zn	Ni	As	Cd	Hg	Se
ТЕЦ-5	86 ±44	67 ±36	127 ±69	24 ±13	2,31 ±1,1	0,29 ±0,15	0,27 ±0,1	0,54 ±0,38
Дарницька ТЕЦ	112 ±71	64 ±14	334 ±120	25 ±15	4,62 ±2,22	0,45 ±0,11	0,6 ±0,28	0,41 ±0,31

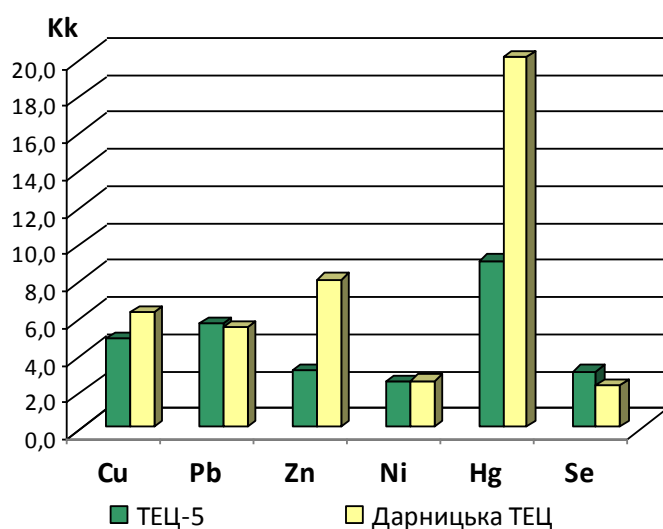


Рис. 4.12 Коефіцієнти концентрацій (Кк) мікроелементів у ґрунтах зони впливу ТЕЦ м. Києва

Комплексність забруднення від теплових електростанцій гарно проявляється при застосуванні кореляційного аналізу (табл. 4.7, 4.8). Для ґрунтів досліджуваних об'єктів спостерігається чітка асоціація Ni-Co-V-Cr. Найбільш ймовірно, вони є елементами викидів електростанцій, що не вловлюються димоочисними фільтрами. В ґрунтах ТЕЦ-5 виявлено також сильні взаємозв'язки Cu-Pb (коефіцієнт кореляції - 0,86). На думку автора, ця кореляція з'явилася за рахунок впливу автотранспорту, бо поблизу ТЕЦ-5 знаходиться велика транспортна розв'язка.

Таблиця 4.7

Кореляційні взаємозв'язки вмісту важких металів у ґрунтах ТЕЦ-5

Елемент	Ni	Co	V	Cr	Cu	Pb	Zn
Ni	1						
Co	0,70	1					
V	0,74	0,49	1				
Cr	0,74	0,75	0,75	1			
Cu	0,13	0,23	0,16	0,54	1		
Pb	0,38	0,21	0,19	0,53	0,86	1	
Zn	0,63	0,29	-0,08	0,48	0,33	0,60	1

Таблиця 4.8

Кореляційні взаємозв'язки вмісту важких металів у ґрунтах Дарницької ТЕЦ

Елемент	Ni	Co	V	Cr	Cu	Pb	Zn
Ni	1						
Co	0,51	1					
V	0,76	0,34	1				
Cr	0,67	0,72	0,60	1			
Cu	0,60	0,10	0,50	0,24	1		
Pb	0,03	-0,36	0,06	-0,24	0,18	1	
Zn	0,20	-0,07	0,15	0,23	-0,02	-0,09	1

Хімічний склад ґрунтів досліджуваних ТЕЦ подібний (табл. 4.9). Спостерігається значний вміст кремнезему (80-85 % SiO_2). Але ґрунти ТЕЦ-5 мають більшу глиноземність та меншу залізистість за рахунок підвищеного вмісту лужних та лужно-земельних елементів. Вміст у ґрунтах органічної речовини в обох випадках незначний: Дарницька ТЕЦ – 1,69 %, ТЕЦ-5 – 2,5 %. Серед обмінних катіонів переважає кальцій, СЄ коливається в межах 12-15 мг-екв/100 г, що вказує на незначний сорбційний потенціал цих ґрунтів (табл. 4.2).

Таблиця 4.9

Хімічний склад ґрунтів об'єктів енергетики м. Києва, %

назва	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	H_2O^-	в.п.п	$\text{S}_{\text{заг}}$
ТЕЦ-4	84,5	0,22	2,70	2,36	0,05	0,21	1,14	0,49	0,96	0,10	0,53	6,66	0,05
ТЕЦ-5	80,2	0,28	5,07	1,79	0,06	0,65	1,76	0,95	1,45	0,25	0,22	4,8	0,03

Примітка: в.п.п. – втрати при прокалюванні; H_2O^- - неміцно зв'язана вода; $\text{S}_{\text{заг}}$ – загальний вміст сірки.

Характер зміни вмісту мікроелементів з глибиною проводилося поблизу Дарницької ТЕЦ. Шурф був закладений у північної сторони огорожі, в 600 м від її північно-західного кута, на глибину до 1 м; проби відбиралися через інтервал 10 см. Ґрунт супіщано-глинистий, перемішаний, з включеннями будівельного матеріалу. З глибини 20 см починається пісок дрібнозернистий, кварцового складу. Вниз по профілю поступово збільшується його крупність до приблизно 30 % середньозернистого на глибині 1 м. З 0,6 м з'являється незначна глинистість, окремі плями гідроксидів заліза. Розповсюдженість важких металів на глибину показано на рис. 4.13. Для досліджуваних мікроелементів спостерігається накопичення у верхніх горизонтах з подальшим поступовим зниженням вмісту з глибиною. Контрасні аномалії спостерігаються для міді та цинку. Їх значення на глибині 20-30 см сягають 200 та 350 мг/кг відповідно. Після цього на короткому проміжку спостерігається різке зниження вмісту міді до 60 мг/кг, а цинку до 100 мг/кг. Подібна поведінка властива і свинцю. Таке явище можна пояснити

відсутністю генетичного зв'язку між ґрунтовим покривом та вниз залягаючими породами, так як ґрунти не природні, а привозні. Низькі вмісти важких металів у підстеляючих породах спричинені літологічними особливостями – вони складені головним чином кварцовими пісками. Незначні підвищення концентрацій міді та свинцю спостерігаються на глибині 60-80 см, де присутній прошарок з гідроксидами заліза та підвищеною глинистістю.

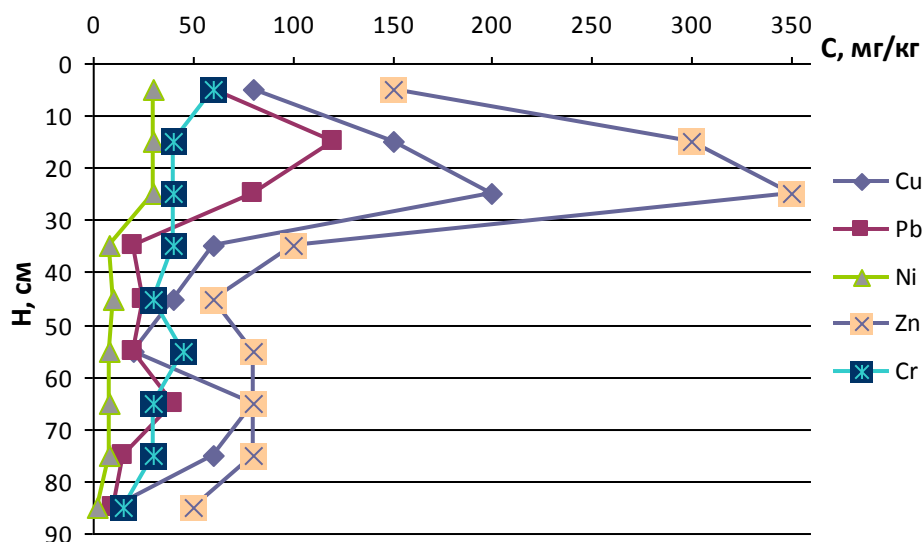


Рис. 4.13. Зміна з глибиною вмісту ВМ поблизу Дарницької ТЕЦ

Отже, теплові електростанції мають суттєвий вплив на погіршення екологічної ситуації м. Києва. Київські ТЕЦ характеризуються помірно-небезпечним (ТЕЦ-5) та сильним (Дарницька ТЕЦ) рівнем забруднення, залежно від виду палива, що використовується. Вугільні електростанції є найбільш екологічно небезпечними серед інших видів електростанцій. Головний вклад в забруднення ґрунтів поблизу них наступних мікроелементів (мг/кг): ртуть – 0,27-0,6; цинк – 127-134; кадмій – 0,29-0,45; мідь – 86-112. Для ґрунтів досліджуваних електростанцій спостерігається чітка асоціація Ni-Co-V-Cr (за даними кореляційного аналізу).

Мікроелементи в зоні ВАТ «Завод по переробці відходів «Енергія»

Знешкодження твердих побутових відходів (ТПВ) на сміттєспалювальних заводах отримало широкий розвиток у світовій практиці. Деякі країни (Данія,

Швейцарія і Японія) спалюють до 70 % своїх ТПВ, Німеччина, Нідерланди і Франція – близько 40 %.

Однак спалювання ТПВ пов'язане зі значними викидами в атмосферу і складністю їх очищення. Сміттєпереробка є одним з екологічно небезпечних видів техногенної діяльності. Під час низькотемпературного спалювання ТПВ (нижче 1000°C) вірогідність утворення високотоксичних газів збільшується. В роботі [38] приведені дані, отримані для викидів сміттєспалювальних заводів колишнього Радянського Союзу. Автор стверджує, що продукти згорання ТПВ крупних міст мають схожий мікроелементний склад. Вони найбільш збагачені Bi, Sn, Cd, Ag, Pb. Але потрібно ще враховувати, що за останні роки у складі твердих побутових відходів збільшився вміст Pb, Hg і Cd, тому конкретний склад забруднювачів встановлюється експериментально для кожного окремого об'єкту. Важкі метали викидаються у формі солей чи оксидів, що є стійкими утвореннями, а отже, поступово накопичуються та з пилом можуть потрапляти в організм людини.

Таблиця 4.10

Порівняння викидів металів із золою виносу під час спалювання вугілля на ТЕС і сміття на сміттєспалювальних заводах (мг на кг палива) [154]

Елемент	Сміттєспалювальний завод	Вугільна електростанція
As	180	490
Ba	2100	1900
Be	4	30
Cd	500	30
Cr	650	370
Co	140	40
Cu	1450	300
Pb	20 000	2100
Hg	>130	5
Sr	290	1800
V	160	850
Zn	48 000	2800

В роботі [154] проведено порівняння викидів металів сміттєспалювальними заводами та ТЕС при спалюванні вугілля (табл. 4.10). При спалюванні сміття в золі виносу спостерігається набагато більше Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Zn.

ВАТ «Завод по переробці відходів «Енергія» є одним із філіалів ПАТ «Київенерго». Він розташований в Дарницькому районі, на північно-східній околиці м. Києва на березі озера Вирлиця. Основним видом діяльності підприємства є термічна обробка та спалювання твердих побутових відходів. Потужність — 365 тис. тон. на рік.

Під час спалювання відходів утворюються димові гази, зольний попіл, шлаки і виробляється теплова енергія у вигляді пару, що використовується на власні потреби заводу, а також на опалення приміщень прилеглих територій. Димові гази, після очищення електрофільтром зольного попелу, викидаються у повітря через димову трубу (висота 120 м). Відходи сміттєспалювання, після видалення з них металолому, вивозяться на полігон для захоронення у вигляді шлакової суміші. За даними [54] у 2014 році на заводі «Енергія» було утворено більше 27 тис. т. відходів, з них 27,2 тис. т. золошлакової суміші, 57 т. брухту чорних та 0,4 т брухту кольорових металів.

Спалювання сміття на заводі «Енергія» проводиться на природному газу. Потужність підприємства дозволяє спалювати до 25 % твердих побутових відходів, що утворюються в м. Києві. Завод також забезпечує теплом 13 об'єктів, що розташовані поблизу нього.

Але підприємство має цілу низку екологічних проблем. Сміттєспалювальний завод не обладнаний у повній мірі устаткуванням для очистки димових газів, що призводить до значного забруднення атмосферного повітря в прилеглих районах міста. Не знаходять вирішення і питання утилізації золи, вловленої електрофільтрами та шлаків з печей спалювання сміття.

В геоструктурному плані досліджувана територія знаходиться в межах Придніпровської низовини. В ландшафтному відношенні спостерігається перехід від транселювіального до супераквального геохімічного режиму. Ґрунтовий покрив навколо заводу представлений переважно техногенними насипними і

навивними відкладами та техногенно-природними ґрунтами: різнозернистими пісками, глинистими пісками, інколи супісками, з включеннями будівельних відходів (уламки цегли, бетону, щебінь, арматура та ін.). Природні ґрунтові комплекси представлені дерново-оглеєними та луговими ґрунтами кислого глеєвого типу. Територія навколо заводу сильно засмічена побутовими відходами. Значне забруднення пов'язане також з розкидуванням та роздуванням шлаків і попелу, які являють собою продукти переробки побутового сміття, при вантаженні та транспортуванні їх у місця захоронення.

Хімічний аналіз верхньої частини ґрунтів показав високий вміст SiO_2 (83-95 мас%), що корелюється зі значним переважанням кварцу і польового шпату у всіх розмірних фракціях ґрунту. Вміст FeO коливається в межах 2,79-5,27 мас %, Al_2O_3 – 1,32-3,23 мас %. Вміст K_2O (0,4-0,9 мас %) переважає над вмістом Na_2O (0,12-0,5 мас %). Вміст CaO незначний: 0,22-0,98 мас %. Спостерігається тенденція зменшення вмісту Al_2O_3 і K_2O в бік заводу «Енергія», біля якого зафіксовані найнижчі значення.

Таблиця 4.11

Ємність катіонного обміну (мг-екв/100 г) ґрунтів лівобережної частини м. Києва

Ґрунти	H^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	СЄ
Зони впливу заводу «Енергія»	<u>1,3-4,33</u> 3,03	<u>0,032-0,866</u> 0,199	<u>0,106-0,245</u> 0,172	<u>4,13-8,765</u> 6,19	<u>0,23-5,5</u> 1,46	<u>6,91-12,92</u> 10,55
Алювіальні ґрунти м. Києва [17]	<u>0,06-18,1</u> 3,84	<u>0,09-0,24</u> 0,16	<u>0,14-0,53</u> 0,24	<u>3,93-21,1</u> 13,28	<u>0,49-1,94</u> 1,0	<u>10,4-39,4</u> 20,38

Примітка: в чисельнику вказаний інтервал значень, в знаменнику – середнє значення.

Дослідження фізико-хімічних властивостей ґрунтів (табл. 4.11) виявило суттєве зменшення кількості обмінних катіонів (майже вдвічі) порівняно з аналогічними ґрунтами в межах Київської агломерації. Це, в свою чергу, знижує можливість фіксації важких металів у структурі ґрунту, знижує його буферність і захисні властивості. Елементи, не поглинуті ГПК, поступають у ґрунтовий

розчин, що робить їх доступними для рослин та створює небезпеку потрапляння токсичних елементів до питних водоносних горизонтів. Серед обмінних катіонів в більшості проб переважає Ca^{2+} , вміст якого досягає 72 % від загальної кількості обміну. Обмінний H^+ в середньому складає 25 %. Частка інших обмінних катіонів незначна.

В ході дослідження було встановлено, що вміст мікроелементів у ґрунтах, які знаходяться в зоні впливу заводу «Енергія» перевищує фонові значення за всіма досліджуваними елементами. Середні значення представлені в табл. 4.12. Середні коефіцієнти концентрації порівняно з фоновією ділянкою досліджуваних мікроелементів наступні: Cd – 12, Cr - 7, Cu – 6,5, Hg - 6, Ni - 4, Zn – 3,3, Pb - 3, Se – 1,4. Також в цьому районі спостерігається підвищення вмісту металів у водах відкритих водоймищ. Згідно досліджень, описаних у роботі [105], концентрація елементів у воді оз. Небреж наступна (мг/л): Cr – 2,82, Cu – 7,05, Zn – 2,82, що значно перевищує ГДК для поверхневих вод. Підвищені вмісти мікроелементів і в оз. Вирлиця - Zn–4,31, Cu–6,46 мг/л. Тобто спостерігається комплексне забруднення довкілля внаслідок діяльності заводу «Енергія».

Таблиця 4.12

Середні вмісти мікроелементів лівобережної частини м. Києва (мг/кг)

Ґрунти	Cu	Pb	Zn	Cr	Ni	Hg	Se	Cd
Зони впливу заводу «Енергія»	125 ±70	35 ±12	75 ±16	64 ±30	45 ±18	0,18 ±0,1	0,26 ±0,1	0,71 ±0,11
Фонові ділянки	19	12	43	9	11	0,03	0,18	0,06

Дослідження просторового розподілу важких металів та селену у верхньому горизонті ґрунту дозволило розділити їх на дві групи. Концентрація Cu, Zn, Hg і Se закономірно підвищується у напрямку сміттєспалювального заводу. Pb, Ni, Cr крім цього утворюють геохімічні аномалії вздовж автошляху з інтенсивним рухом транспорту (понад 4,5 тис/год автомобілів) - проспекту

Миколи Бажана. Це явище є досить закономірним, адже автотранспорт є одним з головних забруднювачів навколишнього середовища, зокрема важкими металами.

Результати розрахунку Z_c представлені на рис. 4.14. Спостерігається приблизно 0,5 км зона навколо заводу «Енергія» зі значеннями Z_c від 30 до 200. Цю територію можна віднести до сильно і надзвичайно сильно забрудненої. Ще одна сильно забруднена зона (Z_c до 50) знаходиться на північний схід від заводу і приурочена до транспортної розв'язки та станції метро.

Автором був розрахований також показник інтенсивності забруднення природного компоненту (P_j) важкими металами першого класу небезпеки [49]. За оціночною шкалою показника P_j категорія екологічної небезпечності забруднення ґрунтів зони впливу заводу «Енергія» визначається як дуже небезпечна ($P_j = 56,2-108,7$).

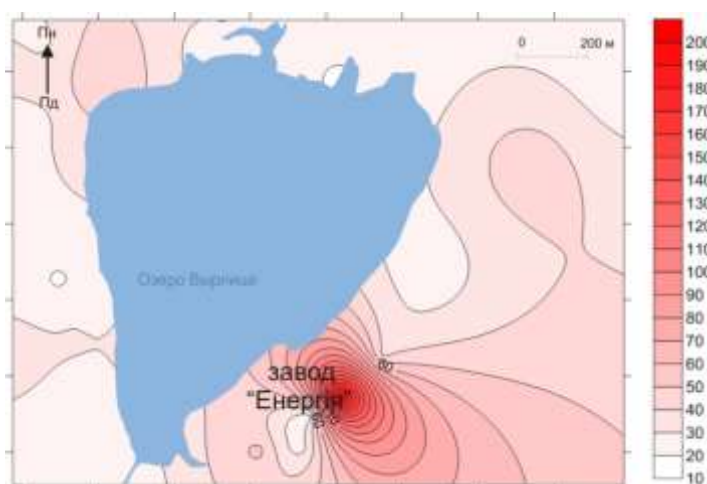


Рисунок 4.14. Сумарний показник забруднення (Z_c) мікроелементами ґрунтів

Цікавими в еколого-геохімічних дослідженнях є також форми надходження важких металів з джерел забруднення. Вони можуть потрапляти у ґрунт через атмосферу у складі грубо- або тонко дисперсної фракції викидів різних підприємств або у розчиненому вигляді разом зі стічними, талими водами або осаджуються атмосферними осадками (дощ, сніг).

У піщаній фракції досліджуваних ґрунтів, складеної головним чином кварцом і польовим шпатом (до 97 %), спостерігаються включення розміром до 1 мм матеріалу техногенного походження. Часточки представляють собою темно-сірі, часто з буруватим відтінком уламки неправильної форми із зернистою

поверхнею. Скоріш за все вони представляють собою продукти спалювання, що виходять з заводу через димову трубу. Ці часточки були відібрані з проб і проаналізовані на вміст важких металів, а отримані значення порівняно з загальним вмістом цих же елементів у пробі. Виявилося, що включення мають вищі значення вмісту нікелю (у 8 разів), хрому і міді (у 5 разів). Це дає підстави припустити, що вони є головними забруднювачами ґрунтів цими важкими металами. Вміст інших досліджуваних елементів в техногенних піщаних часточках менший, ніж у ґрунті. Отже, вони приурочені до тонкодисперсних фракцій.

Для виявлення взаємозв'язків та асоціацій важких металів був проведений кореляційний аналіз (табл. 4.13). Він показав надзвичайно сильну позитивну кореляцію ($R^2 = 0,984$) між кобальтом і хромом. Це підтверджує спільність походження цих елементів, можливо, джерелом їх надходження є пилові частки, що викидаються в повітря при спалюванні відходів на заводі «Енергія». Таке ж припущення можна зробити щодо Cu і Zn, які добре корелюють між собою ($R^2 = 0,701$), а також з Co (0,513 і 0,759 відповідно) і Cr (0,521 і 0,753 відповідно).

Таблиця 4.13

Кореляційна матриця важких металів в ґрунтах досліджуваної території

Елемент	Ni	Co	Cr	Cu	Pb	Zn
Ni	1					
Co	0,385	1				
Cr	0,489	0,984	1			
Cu	0,472	0,513	0,521	1		
Pb	0,087	0,003	0,012	0,474	1	
Zn	0,308	0,759	0,753	0,701	0,310	1

Проведене еколого-геохімічне дослідження ґрунтів зони впливу сміттєспалювального заводу «Енергія» виявило сильне забруднення прилеглих до заводу територій важкими металами. За сумарним показником забруднення ґрунтів ($Z_c=30-200$) досліджувану територію віднесено до зони сильного і

надзвичайно сильного забруднення; за показником інтенсивності забруднення природного компоненту ($P_j = 56,2-108,7$) – до категорії дуже небезпечного забруднення. Найбільше ґрунти збагачені Cr (Кк – 7-40), Cu (Кк – 6,5-35), Hg (Кк – 6-20). Дослідження фізико-хімічних показників ґрунтів виявило їх низьку здатність утримувати у своєму складі важкі метали, а отже і можливість їх латеральної міграції та потрапляння у ґрунтові води. Вивчення просторового розподілу вмістів важких металів виявило два основних джерела забруднення на даній території: викиди заводу «Енергія» та емісії транспортних засобів.

4.4.3. Мікроелементи в зоні впливу автомагістралей

Автомобільні дороги з прилеглою смугою представляють собою особливий техногенний ландшафт, в якому, за рахунок вихлопних газів, речовин, утворених при стиранні складових частин автомобіля і покриття дороги, та інших впливів, змінюється склад атмосфери, ґрунтів, рослин і тварин. На сьогодні автотранспорт є одним з основних джерел забруднення урбанізованих територій [1, 2, 30, 76].

В наш час автомобілі працюють в основному на бензині, дизельному та газовому паливі. Важкі метали входять до складу палива автотранспорту у вигляді природних домішок (Cu, Ni, Cd, Hg) або спеціальних добавок (Pb, Zn, Mn). Більшість марок бензину містять у якості антидетонаційної присадки тетраетил свинець (0,41—0,82 г/л), а в дизельне паливо для зменшення у складі відпрацьованих газів сажі вводять металоорганічні сполуки на основі Pb, Cu, Ni, Cr (0,02—0,25%) [38].

Цинк потрапляє в ґрунт при згоранні моторного мастила, кадмій – з шин, нікель – з бензину та моторного масла. Мікроелементи надходять у ґрунт також при стиранні рухливих металічних та резинових частин автомобіля. Так, при стиранні тормозних колодок в повітря та ґрунт потрапляють Zn, Mo, Ni, Cr, при зносі автопокришок - Cd, Pb, Mo, Zn.

Проблема забруднення важкими металами атмосфери, ґрунтів та рослинності поблизу автострад для м. Києва є надзвичайно актуальною. За даними Держкомстату, автотранспорт є основним забруднювачем атмосферного повітря міста, причому його роль поступово зростає, як за рахунок збільшення

викидів від самого автотранспорту та зростання кількості автомобілів, так і внаслідок зменшення викидів від промислових підприємств. Також на інтенсивність забруднення впливають затори на дорогах. За даними КМДА, середня швидкість руху по столиці складає 20 км/год [24].

Якщо показник автомобілізації по Україні 170 авто/1000 мешканців, то у Києві він становить 530 авто/1000 мешканців. За результатами досліджень Інституту гігієни та медичної екології ім. Марзеєва АМН України виявлено, що небезпечною величиною для навколишнього природного середовища та здоров'я людини є інтенсивність транспортного потоку понад 300 машин за годину та відстань 100 метрів від проїзної частини вулиць [41]. Більшість транспортних магістралей міста проходять на близькій відстані від житлових будівель.

За даними [72] середня інтенсивність руху на магістралях міста становить 18,7 тис. приведених одиниць за добу, що в 2,6 рази перевищує безпечну величину. Найбільше навантаження досягає 50-85 тис. приведених одиниць на мостах через р. Дніпро, кільцевій дорозі, просп. Перемоги, просп. 40-річчя Жовтня, бул. Дружби народів та інших. Інтенсивність руху між правим і лівим берегом складає понад 300 тис. приведених одиниць за добу і 27,1 тис. приведених одиниць за годину «пік», що на 20 % перевищує пропускну спроможність діючих мостів та створює небезпечне для здоров'я людини забруднення повітря.

В даній роботі досліджувався вміст важких металів вздовж автошляхів з інтенсивним рухом м. Києва. Проби відбиралися в радіусі ближнього впливу автодороги на ґрунт – до 5 м від кромки дороги.

За хімічним складом досліджувані ґрунти мало відрізняються один від одного (табл. 4.14). Це пов'язане головним чином з тим, що вони представлені сумішшю природних ґрунтів та привозних пісків, будівельних відходів та інших речовин, що використовувалися для підсипки доріг.

Таблиця 4.14

Хімічний склад ґрунтів вздовж автодоріг м. Києва (%)

дороги	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	в.п.п.	S _{заг}
Правий берег	83,18 ±5,04	0,29 ±0,1	3,01 ±1,37	1,47 ±0,58	0,05 ±0,02	0,55 ±0,32	1,50 ±0,8	0,42 ±0,17	1,05 ±0,33	0,09 ±0,06	7,09 ±2,96	0,04 ±0,01
Лівий берег	82,79 ±8,24	0,24 ±0,12	2,64 ±0,99	1,56 ±0,84	0,11 ±0,05	0,62 ±0,24	2,01 ±2,32	0,41 ±0,22	0,93 ±0,35	0,26 ±0,06	7,41 ±4,47	0,03 ±0,01

Примітка: в.п.п. – втрати при прокалюванні; H₂O* - неміцно зв'язана вода; S_{заг} – загальний вміст сірки.

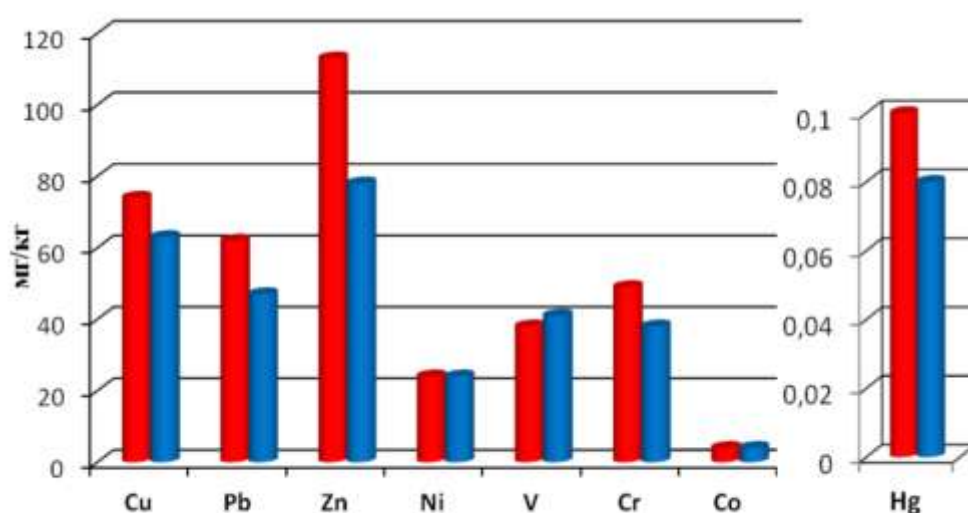


Рис. 4.15. Вміст важких металів у ґрунтах вздовж автошляхів м. Києва: червоний колір – правобережна, синій колір – лівобережна частина міста.

Виявлено, що найбільшими забруднювачами автошляхів м. Києва серед важких металів, порівняно з фоновими значеннями, виступають свинець, цинк, ртуть і нікель (рис. 4.15.). Підвищені вмісти свинцю пов'язані головним чином з тим, що досі багато марок бензину містять його похідні. Хоча за останні роки з'явилися нові технології очистки автомобільного пального, що суттєво зменшило кількість шкідливих викидів, але ґрунти є досить інертною системою, яка, накопичуючи та утримуючи в собі важкі метали та інші забруднюючі речовини, має довгий період самоочищення [2, 58]. Середні коефіцієнти концентрації важких металів, порівняно з фоновими значеннями наступні: Pb–4,83; Zn–4,93;

Hg–2,67; Ni–1,82; Cr–1,33; Cu–1,26. Згідно з класифікацією, представленою в [38], середнє забруднення ґрунтового покриву важкими металами поблизу автошляхів Київської агломерації ($Z_c=12$) є допустимим. Ґрунти автошляхів, що розташовані на правому березі міста, особливо центральної частини, мають дещо вищі вмісти досліджуваних елементів. Це можна пояснити довшою історією розвитку цих районів, скупченням тут автотранспорту, як наслідок, значною кількістю заторів. У більшості випадків спостерігається пряма кореляція між інтенсивністю транспортного потоку та вмістом важких металів у ґрунтах.

Для ґрунтів зони впливу автомагістралей виявлені суттєві позитивні зв'язки між Ni-V-Cr з $R = 0,93-0,94$ (табл. 4.15). Це елементи змінної валентності, характеризуються схожою поведінкою при гіпергенних геохімічних процесах.

Таблиця 4.15

Кореляційні взаємозв'язки між вмістами ВМ проб ґрунту вздовж автомагістралей м.Києва

Елемент	Cu	Pb	Zn	Ni	V	Cr
Cu	1,00					
Pb	0,68	1,00				
Zn	0,42	0,48	1,00			
Ni	0,38	0,19	0,40	1,00		
V	0,29	0,16	0,47	0,94	1,00	
Cr	0,36	0,21	0,50	0,93	0,93	1,00

Аналіз рухомості важких металів у ґрунтах вздовж автомагістралей дозволив побудувати відповідний ряд (в дужках рухомість, %): Cu(16)>Zn(15)>Pb(12)>Ni(11). Рухомість важких металів вища, але не значно (на 5-6 %) у порівнянні з лісопарковими зонами м. Києва. Також спостерігається збільшення рухомості міді по відношенню до цинку.

Як було сказано раніше, забруднення від автотранспорту переважно аерозольне. Опосередковано забруднення атмосфери можна виявити за допомогою дослідження снігового покриву. Хімічний склад снігових відкладів

формується під впливом багатьох факторів: первинного поступання речовини разом з твердими атмосферними опадами, поглинання аерозолів та газів атмосфери, випаровування речовини з снігового покриву, його взаємодії з ґрунтово-рослинним комплексом, адвекції атмосферного повітря, впливу мікроорганізмів, тварин та господарської діяльності людини [72]. Забруднення снігового покриву важкими металами може відбуватися декількома шляхами: первинне забруднення при формуванні хмар та випадінні на поверхню ґрунту, поглинання аерозолів з атмосфери та осідання часток пилу на його поверхні.

Таблиця 4.16

Макрокомпонентний склад снігових вод, мг/л

Компоненти	Фонові значення	Вздовж автошляхів м. Києва
Мінералізація, мг/л	63±13	88±45
pH	6,8±0,44	7,39±1,12
SO ₄ ²⁻	13,17±4,9	17,01±16
HCO ₃ ⁻	23,38±9,25	26,66±20,03
Cl ⁻	14,83±4,06	11,01±10,21
Ca ²⁺	9,69±4,55	13,57±1,07
Mg ²⁺	3,91±0,86	1,55±1,03
Na ⁺ +K ⁺	2,16±1,82	4,15±3,48

Макрокомпонентний склад снігових вод, відібраних поблизу автошляхів міста, значно варіює (табл. 4.16). На нього впливають викиди в атмосферу автотранспорту, найближчих підприємств та електростанцій. Снігові води, відібрані поблизу автодоріг, мають вищу мінералізацію та більш лужну реакцію (7,4 проти 6,8), ніж на фоновій ділянці. Досить стабільним у м. Києві є вміст кальцію у снігових водах (13,6 мг/л), на чотири одиниці вищий за фоновий (9,7 мг/л). По інших компонентах значення перекриваються межами похибки.

Вміст важких металів у снігових опадах поблизу вулиць м. Києва значно перевищує фонові значення (табл. 4.17). Середні коефіцієнти концентрацій

порівняно з фоновою ділянкою наступні: Cr – 30, Ni – 20, Mn – 11,4, Pb – 10, Cu – 5,6, V – 1,4. Інтенсивне забруднення снігу міддю спостерігається на лівобережній частині міста (Броварський проспект, вул. Братиславська) і сягає 300 – 500 мг/кг сухого залишку. Суттєві підвищення вмісту нікелю та хрому зафіксовані по просп. Ак. Палладіна (Кк: Ni–40, Cr–66) та просп. Ак. Вернадського (Кк: Ni–25, Cr–33). Цинк виявлений тільки у пробі з просп. Ак. Вернадського (100 мг/кг сухого залишку).

Таблиця 4.17

Вміст важких металів у сухому залишку снігового покриву

№ зразка	Сухий залишок г/л	Вміст у сухому залишку, мг/кг							
		Mn	Ni	Co	V	Cr	Cu	Pb	Zn
Ф-1	0,0136	50	2	-	2	3	50	2	-
Ф-2	0,0132	20	-	-	2	3	10	4	-
С-3	0,1844	800	80	6	5	200	80	30	-
С-4	0,044	400	50	4	2	100	60	10	100
С-5	0,0648	200	40	3	2	60	40	10	-
С-6	0,0408	400	30	3	2	80	30	20	-
С-7	0,1412	400	30	2	3	80	300	10	-
С-8	0,0436	200	10	-	3	10	500	40	-

Примітка: Ф-1, Ф-2 – фонові значення (долина р. Рокач, 25 км від Києва); С-3 – просп. Ак. Палладіна; С-4 – просп. Ак. Вернадського; С-5 – просп. Перемоги; С-6 – вул. Щербакова; С-7 – Броварський просп.; С-8 – вул. Братиславська; «-» – вміст елемента нижче межі визначення методики.

Отримані дані свідчать, що сніг є гарним індикатором забруднення атмосфери. Дослідження снігового покриву поблизу автошляхів з інтенсивним рухом ще раз доводить, що автомобільний транспорт вносить значний вклад у забруднення ВМ компонентів навколишнього середовища м. Києва.

Літературні дані [2, 65, 76] вказують, що більше 20 % викидів автотранспорту осідають безпосередньо поблизу автошляху, найінтенсивніше

забруднення спостерігається найчастіше на відстані до 10 м. Крупні частинки важких металів осідають безпосередньо біля полотна дороги (5-7 м), дрібні потоками повітря можуть переноситися на великі відстані (у роботах [2, 65, 76] зафіксоване забруднення свинцем на відстані до 500 м від полотна дороги).

Дослідження зміни вмісту важких металів при віддаленні від автотраси проводилося в межах Києво-Святошинського району вздовж траси М 07 (Е 373) «Київ-Варшава». На обраній ділянці по обидва боки від траси проростають природні лісові рослинні угруповання – головним чином сосновий ліс з підліском, серед дерев переважає сосна і дуб, зустрічаються береза, акація, осина. Було закладено три профілі поперек автостради на відстань до 50 м від полотна дороги.

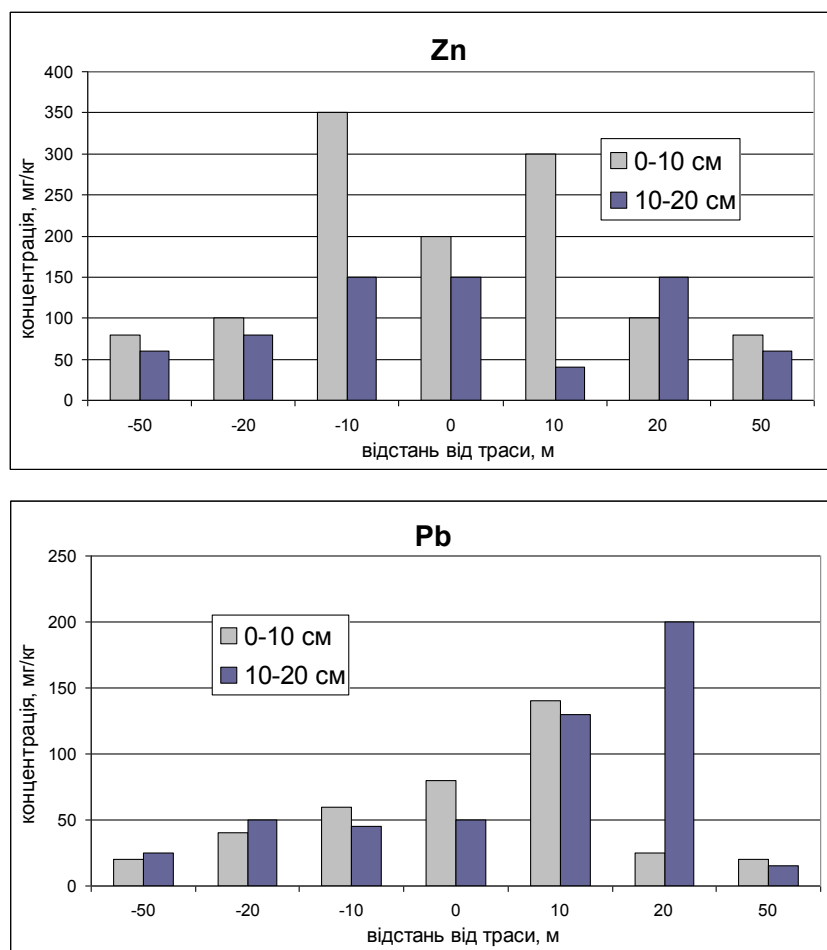


Рис. 4.16. Вміст в цинку та свинцю у ґрунтах зони впливу автостради М 07 по профілю 3

Аналіз отриманих результатів показав, що спостерігається поступове зниження вмісту ВМ при віддалені від автостради. На відстані 50 м їх концентрація часто наближається до фонового значення. Інтенсивне забруднення фіксується на відстань до 10-15 м. Наприклад, для цинку і свинцю по профілю 3 максимальний вміст спостерігається на відстані 10 м від полотна дороги, потім він поступово знижується (рис. 4.16.).

У більшості випадках максимальний вміст важких металів спостерігається в поверхневій частині розрізу (0-10 см), ці елементи, потрапляючи у ґрунт повітряним шляхом від автошляху, зв'язуються в перегнійно-гумусному горизонті, багатому органічною речовиною.

Отже, автомобільні шляхи є потужним джерелом забруднення ґрунтів та атмосфери важкими металами. Їх вплив залежить від інтенсивності автомобільного потоку, складу ґрунтового покриву, наявності зелених насаджень. Придорожні ґрунти Києва найбільш забруднені в центральній частині міста та на кільцевих дорогах навколо міста. Головними забруднювачами серед важких металів виступають цинк (Кк–4,9) та свинець (Кк–4,8). Виявлено, що інтенсивне накопичення у ґрунтах токсичних мікроелементів припадає на відрізок 0-15 м від автостради.

4.3. Основні геохімічні закономірності розподілу мікроелементів в лісопаркових зонах Київської агломерації

Парки і лісопаркові зони відіграють важливу роль у житті міста. Вони є місцем відпочинку та оздоровлення населення, природними очищувачами повітря. Парки сприяють покращенню екологічної ситуації міста, поглинаючи небезпечні викиди. Також лісопаркові зони Києва є місцями, де майже повністю збережені природні біоєкоценози – ґрунти, рослинний та тваринний світ.

Але лісові угруповання Києва також піддаються техногенному впливу, в деяких місцях досить значному. Завдяки інтенсивній забудові і розширенню міста значна кількість промислових об'єктів та житлових комплексів розташувалися впритул до лісопаркових зон, інколи зменшуючи їх площу. Головним джерелом забруднення рекреаційних зон Києва на сьогодні виступає автотранспорт.

В даній роботі на вміст мікроелементів у ґрунтах досліджувалися великі лісопаркові зони на околицях м. Києва – Голосіївський ліс, Пуща-Водицький лісопарк, парк Дубки, а також ботанічний сад ім. М. Гришка НАН України.

Голосіївський ліс є частиною Голосіївського національного парку. Він знаходиться на межі двох ґрунтово-кліматичних зон – Полісся і Лісостепу. Рельєф яружно-балковий, спостерігаються підвищення різної висоти, схили, перепади висот досягають 50 м, що спричинює зміни геохімічних режимів ландшафту: у верхніх частинах схилів елювіальний, у нижніх частинах - транселювіальний, в пониженнях рельєфу з мережею озер – супераквальний. Наявні кліматичні умови сприяють підзолистому процесу, а рослинний покрив – дерновому, при цьому перший вважається основним, а другий – допоміжним [104]. У північній і центральній частині лісу зосереджені головним чином дерново-підзолисті ґрунти, у західній – сірі опідзолені, у південній та південно-східній – чорноземи. Формування перших відбувалось на льодовикових і водно-льодовикових відкладах переважно супіщаного і легкосуглинкового гранулометричного складу. Сірі та світло-сірі опідзолені ґрунти утворилися на лесах і лесоподібних суглинках легкосуглинкового гранулометричного складу.

Домінуючими у Голосіївському лісі є ландшафтно-геохімічні системи Н-Са класу, де ґрунти виявляють слабо кислу реакцію. Ландшафтно-геохімічні системи класу Н, Н-Fe трапляються в балках і западинах – ґрунти виявляють слабо лужну реакцію [56]. Ліси переважно дубово-грабові.

Національний ботанічний сад імені Миколи Гришка НАН України заснований в 1935 році. Займає площу 117 га, входить в природно-заповідний фонд України і є об'єктом комплексної охорони, відносячись до земель природного та історико-культурного значення. Ботанічний сад складається з різних ботаніко-географічних ділянок, що імітують природні рослинні угруповання, характерні для географічних регіонів та екосистем Євразії. Розташування ботанічного саду у центральній частині Києва сприяє його забрудненню, особливо крайових частин, різного роду шкідливими речовинами, в тому числі важкими металами. Переважають ландшафти кислого та кислого-

глеєвого типу. Ґрунти – дерново-підзолисті та дерново-оглеєні. Але природний ґрунтовий покрив значною мірою порушений внаслідок планування рослинних угруповань ботанічного саду.

Парк Партизанської Слави є регіонально-ландшафтним парком, що розташовується в Дарницькому районі м. Києва. Займає площу близько 112 га, основна частина якої малоокультурнена і представлена природним лісом. Значна територія (близько 32 %) зайнята рідколіссям сосни звичайної. Всього в парку нараховується 36 видів деревних рослин. Серед них переважає сосна, ростуть клен цукровий, робінія, псевдоакація, рябина звичайна, береза повисла, дуб червоний, дуб звичайний, липа серцевидна. Близько 9 га займають галявини. Луговий ландшафт представлений ділянками поблизу трьох озер. Тип геохімічного ландшафту супераквальний кислого класу. Ґрунти – дерново-підзолисті.

Пуща-Водицький лісопарк займає площу 360 га. Основні породи дерев, що проростають у лісопарку – сосна, ялина, дуб, також зустрічаються клен, береза, туя, катальпа, липа та ін. Він розташований на північно-західній околиці м. Києва. Тут знаходиться велика кількість санаторіїв, дитячих таборів та будинки відпочинку. Ландшафти кислого та кислого-глеєвого класу з дерново-підзолистими та дерново-оглеєними ґрунтами.

Таблиця 4.18

Середній вміст важких металів у ґрунтах паркових зон м. Києва, мг/кг

Назва	Cu	Pb	Zn	Ni	V	Cr	Hg	Cd	Se
Парк Партизанської Слави	40	40	3	10	13	13	0,06	-	-
Голосіївський парк	50	43	30	25	40	40	0,03	0,06	0,18
Пуща-Водицький лісопарк	18	12	42	10	30	3	0,03	0,05	0,18
Ботанічний сад ім. М. Гришка НАНУ	20	12	44	12	20	15	0,07	0,06	0,17
Парк Дубки	40	30	-	5	20	10	0,06	0,24	-

Примітка: «-» - дані відсутні.

Дані по середньому вмісту важких металів та селену у ґрунтах досліджуваних лісопаркових зон представлений в табл. 4.18. Найбільші вмісти важких металів зафіксовані в Голосіївському парку. Ці території зараз інтенсивно забудовуються, навколо парку з'являються невеликі підприємства, що впливає на екологічний стан даної ділянки. Найменші значення виявлені у Пуща-Водицькому лісопарку (окрім цинку, вміст якого становить 42 мг/кг). Парк «Дубки» відрізняється підвищеним вмістом кадмію. Збільшення кількості важких металів у ґрунтах лісопаркових зон виявлено в місцях несанкціонованих смітників.

Таблиця 4.19

Фізико-хімічні умови ґрунтів лісопаркових зон

Назва	H ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	СЄ	С _{орг}	pH _{вод}
	мг·екв/100 г						%	у.о.
Парк Партизанської слави	7,99	0,07	0,23	10,50	0,31	19,08	3,61	6,01
Голосіївський ліс	1,42	0,08	0,58	11,93	0,86	14,86	2,70	7,60
Пуща-Водицький лісопарк	8,51	0,1	0,3	16,22	0,31	25,44	2,28	6,82

Примітка: С_{орг} – вміст органічного вуглецю, pH_{вод} – кислотно-лужна характеристика водної витяжки ґрунту.

На розподіл важких металів значною мірою впливають фізико-хімічні умови ґрунтів (табл. 4.19). Досліджувані лісопаркові зони характеризуються головним чином слабко-кислими та нейтральними кислотно-лужними умовами (pH 6-7,6), вміст органічної речовини коливається в межах 2,3-3,6 %. Такі умови сприяють зниженню рухомості більшості мікроелементів, хоча вміст гумусу досить низький. СЄ найбільша в лісовій частині парку Партизанської слави, що вказує на кращі буферні властивості цих ґрунтів. Переважає обмінний кальцій (7,2–11,93 мг·екв/100 г), значною є також гідролітична кислотність (H⁺ 1,5-8 мг·екв/100 г). Перехід важких металів у розчин менш ймовірний у ґрунтах, колоїди яких насичені Ca²⁺. Такі колоїди краще агрегуються, відносно механічно та

гідростійкі. Найбільший вміст обмінного кальцію виявлений в ґрунтах Голосіївського лісу, що розвинуті на лесових суглинках.

Для дослідження розподілу мікроелементів на глибину були закладені два профілі до 1 м глибиною – в Голосіївському лісі та парку Дубки (рис. 4.17.). В Голосіївському лісі гумусний горизонт малопотужний – 5 см. Вниз по профілю склад порід піщаний з різним ступенем глинистості. До глибини 15 см спостерігається зниження вмісту досліджуваних важких металів, так як відбувається їх концентрація в гумусному горизонті. Це вказує на антропогенне надходження елементів у верхні горизонти профілю. На глибині близько 30 см спостерігається накопичення всіх мікроелементів. На цьому відрізку збільшується глинистість порід та з'являються карбонати. Скоріш за все елементи осідають на сорбційному бар'єрі. Далі вниз по профілю концентрація металів різко падає і зазнає незначних коливань до глибини 100 см.

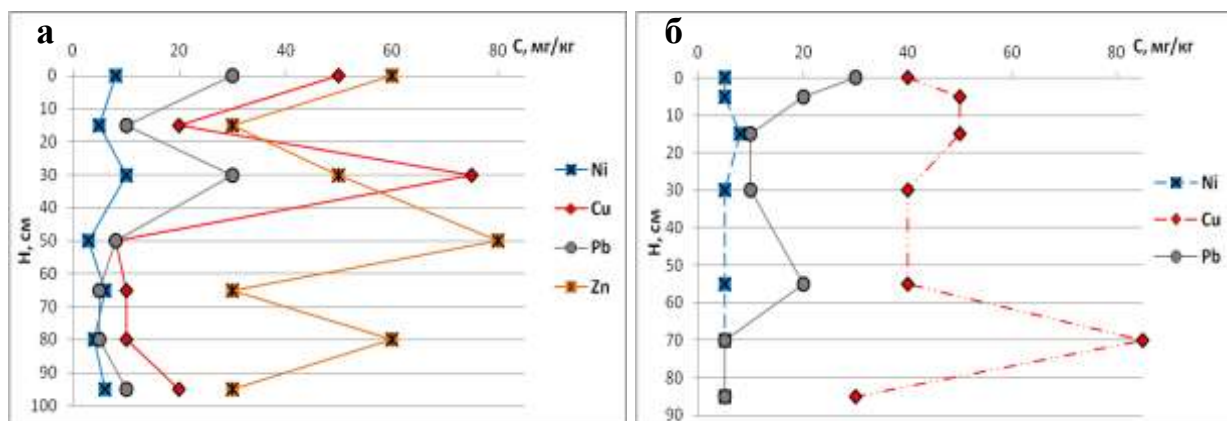


Рис. 4.17. Зміна вмісту важких металів у ґрунтах з глибиною: а) Голосіївський ліс; б) парк Дубки.

В парку Дубки потужність гумусного горизонту теж близько 5 см. Склад порід піщаний. Як і в Голосіївському лісі, вміст нікелю коливається в незначних межах вниз по профілю і майже не залежить від складу порід. Поведінка міді та свинцю у верхніх горизонтах різна. Вміст свинцю з глибиною знижується, незначне накопичення спостерігається лише на глибині 50-60 м. А вміст міді до глибини 15 см, навпаки, збільшується.

4.4. Фізико-хімічна характеристика та гранулометричний склад ґрунтів Київської агломерації

Серед властивостей ґрунту, що в значній мірі впливають на міграцію та акумуляцію мікроелементів найважливішими вважаються сорбційна ємність ГПК (СЕ), буферність ґрунтів, рН та фільтраційна здатність [17].

Ґрунтово-поглинальний комплекс – це сукупність мінеральних, органічних та органо-мінеральних компонентів твердої фази ґрунтів, що мають йоннообмінну здатність. Мінеральна частина ГПК складається із сполук SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 і продуктів синтезу їх колоїдних гідратів, що утворюються унаслідок взаємної коагуляції. У органічну частину входять гумусові речовини у вільному або майже вільному стані і солі гумінових і фульвокислот. Органо-мінеральна складова містить сполуки типу хелатів і адсорбційні сполуки гумінових і фульвокислот з частками глинистих мінералів [46]. В обмінній формі знаходяться багато макро- та мікроелементів. Найбільш важливими є Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , H^+ . Від складу обмінних катіонів залежать фізичні та хімічні властивості ґрунтів. Наприклад, обмінний Na^+ викликає пептизацію колоїдів, утворення корки на поверхні ґрунту, погіршення водної проникності, в той же час в оптимальних кількостях (до 3 % від СЕ) забезпечує дисперсність колоїдів, рухомість гумусової речовини і поповнення ґрунтових розчинів біологічно необхідними компонентами. Обмінний Ca^{2+} сприяє структуруванню, гумусоутворенню, кислотно-основній буферності, здатний до йоннообмінного поглинання корінням рослин. Катіони кальцію разом з магнієм переважають в поглинальному комплексі чорноземних ґрунтів, надаючи їм реакцію, близьку до нейтральної. Ґрунти, насичені катіоном водню – це кислі дерново-підзолисті ґрунти. Чим більша гідролітична кислотність ґрунту (H^+), тим менше в них рухомих форм Na, K, Ca, Mg.

Головна функція ГПК з точки зору екогеохімії – це участь в обмінних реакціях із забруднюючою речовиною. Обмінною здатністю К.К. Гедройц назвав здатність ґрунту обмінювати катіони ґрунтового поглинального комплексу на катіони нейтральних сольових розчинів чи на йони водню кислоти [9]. Він же

встановив основні закономірності обміну між частками ґрунту і оточуючими його розчинами:

- будь-який катіон, поглинутий ґрунтом, може бути витіснений іншим катіоном;
- обмін катіонів в розчинах нейтральних солей проходить швидко і в еквівалентних кількостях;
- підвищення концентрації катіона витискувача збільшує кількість витіснених з ґрунту катіонів, але не пропорційно збільшенню концентрації розчину.

Здатність поглинання ґрунтами різних катіонів зростає зі збільшенням їх валентності та атомної маси. Виключення становить йон водню, який поглинається ґрунтом інтенсивніше за одновалентні та двовалентні йони.

Фізико-хімічна характеристика ґрунтів досліджуваних територій наведена в табл. 4.20 та викладена в роботах автора [119, 142].

Одним з найважливіших факторів, що визначають поведінку мікроелементів у ґрунтах та їх доступність для рослин, виступає органічна речовина. Це пояснюється її високою катіонообмінною здатністю за рахунок наявності різних функціональних груп. В умовах кислого та нейтрального середовища в реакціях обміну з металами бере участь водень карбоксильних, в лужних умовах – фенольних та спиртових груп. Найбільш активними є карбоксильні групи [109].

Вміст органічної речовини в досліджуваних ґрунтах змінюється від 0,86 % до 5,13 %. Найменші значення спостерігаються для ґрунтів зони впливу заводу «Енергія». Вони мають піщаний склад, що сприяє процесам розмиву та проникнення в нижні горизонти профілю утворених на поверхні речовин. У межах лісопаркових зон зафіксовано найвищі значення; тут відбувається процес накопичення органічної речовини через утворення шару лісової підстилки. Вміст органічної речовини залежить як від природних (тип рослинності, особливості рельєфу, кліматичні умови, механічний склад ґрунту тощо), так і від антропогенних (розташування джерел забруднення) чинників. Несприятливі міські умови, головним чином, забруднення, ущільнення і пересихання ґрунтів, а

також постійне прибирання є головними причинами гальмування процесу розкладу мертвого органічного опаду, який проходить, головним чином, під впливом ферментативної діяльності мікроорганізмів. Зменшення їх маси знижує і обсяг гуміфікації. Також існують дані [83], що забруднення середовища важкими металами гальмує процеси розкладу органічної речовини та процес гуміфікації у стадії фульвокислот.

Таблиця 4.20

Фізико-хімічні властивості ґрунтів м. Києва

Досліджувані об'єкти	C _{орг} , %	pH _в	Обмінні катіони, мг-екв/100 г					
			H ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	СЄ
Автомагістралі (25)	2,52 ±1,10	6,9	6,20 ±0,35	8,20 ±3,05	1,90 ±0,39	0,21 ±0,20	0,40 ±0,02	16,91
Автостанції (5)	1,59 ±0,94	6,6	0,89 ±0,26	9,86 ±2,97	0,72 ±0,39	0,59 ±0,24	0,08 ±0,01	12,14
ТЕЦ (10)	1,69 ±0,70	6,5	2,86 ±0,84	9,60 ±3,40	0,55 ±0,41	0,16 ±0,08	0,06 ±0,02	13,23
З-д «Енергія» (15)	0,86 ±0,15	5,6	3,03 ±1,33	6,19 ±1,52	1,46 ±1,02	0,17 ±0,05	0,20 ±0,13	11,05
З-д «Радикал» (15)	3,65 ±1,00	5,1	5,4 ±1,26	9,10 ±2,44	1,10 ±0,08	0,16 ±0,09	0,42 ±0,11	16,18
Борщагівський хім- фарм з-д (9)	1,38 ±0,30	5,2	0,47 ±0,26	7,64 ±0,89	1,01 ±0,11	0,35 ±0,21	0,12 ±0,02	9,59
Лісопаркова зона (16)	5,13 ±0,07	7,6	8,51 ±3,87	16,22 ±6,6	0,31 ±0,27	0,3 ±0,13	0,1 ±0,05	25,44

Примітка: в дужках вказана кількість проб, pH_в – кислотно-лужна характеристика водної витяжки ґрунту, C_{орг} – вміст органічного вуглецю

Як правило, чим вищий вміст органічного вуглецю, тим більша СЄ, яка для ґрунтів техногенних об'єктів коливається в межах 10,20–13,26 мг-екв/100 г, лісопаркової зони – 16,95–31,4 мг-екв/100 г ґрунту з переважанням обмінного кальцію. За даними [17] ця величина для ґрунтів Києва, не підданих інтенсивному техногенному навантаженню, становить 20,4–27,1 мг-екв/100 г ґрунту. Тобто для

техногенних ґрунтів спостерігається значне зменшення (в 2 рази і більше) кількості обмінних катіонів. Це, в свою чергу, знижує можливість утворення фіксованих форм металів, зменшує буферність і захисні властивості ґрунтів. На ємність поглинання впливають також кислотно-лужні умови: при збільшенні рН цей показник підвищується. Досліджувані ґрунти характеризуються від слабо кислих до близьких до нейтральних кислотно-лужними умовами. Зменшення лужності спостерігається в зонах впливу заводів («Енергія», «Радикал», Борщагівських хім.-фарм. завод). З літератури відомо [5], що при нейтральній та слабо лужній реакції середовища утворюються важкорозчинні сполуки важких металів: гідроксиди, сульфіді, фосфати, карбонати та оксалати. У випадку збільшення кислотності ґрунту важкорозчинні сполуки переходять у більш рухомі. Однак існують метали, рухомість яких при нейтралізації ґрунту зростає: наприклад, молібден та хром здатні у слабо кислому та лужному середовищі утворювати розчинні солі [5]. Кадмій та ртуть також можуть зберігати рухомість у лужному середовищі за рахунок утворення комплексних сполук з органічною речовиною [68].

Таблиця 4.21

Середня буферна здатність ґрунтів м. Києва до важких металів

Техногенні об'єкти	Cu	Pb	Zn	Ni
Дарницька ТЕЦ (10)	0,15	0,20	0,10	0,80
Завод «Енергія» (15)	0,10	0,62	0,09	0,21
Автомагістралі (25)	0,14	0,13	0,16	0,58
Лісопаркова зона (16)	0,64	0,64	8,48	2,54

Примітка: в дужках вказана кількість проб

Мірою буферної чи захисної здатності ґрунтів у відношенні важких металів виступає співвідношення їх СЄ (ємності катіонного обміну, що визначається як сума обмінних катіонів ґрунту), до кількості важкого металу ($СЄ/[Me]$) [53]. Чим вищий показник $СЄ/[Me]$, тим більшу кількість елементу здатен утримувати ґрунт (табл. 4.21). Ґрунти лісопаркових зон мають вищі захисні властивості порівняно з

техногенними об'єктами. Це можна пояснити їх меншою техногенною деградованістю.

Суттєвий вплив на перерозподіл мікроелементів, в тому числі важких металів, має гранулометричний склад ґрунту. Багаті на глинисті компоненти ґрунти акумулюють важкі метали, адсорбуючи їх. В ґрунтах легкого складу, при цьому кислих та бідних на гумус, процеси міграції мікроелементів посилюються.

Для дослідження були відібрані зразки ґрунтів з різного роду техногенним навантаженням. Їх механічний склад представлений в табл. 4.22. Визначення гранулометричного складу міських ґрунтів як фактора, який обумовлює фільтраційні, водно-повітряні, сорбційні та інші властивості надало можливість визначити ряд їх особливостей. Так, поверхневі горизонти більшості досліджених ґрунтів мають легкий піщаний та супіщаний гранулометричний склад, що зумовлює їх досить високі фільтраційні властивості. Суттєво піщаними є ґрунти заводів «Енергія», «Радикал» та Центрального автовокзалу, де вміст алевритової та глинистої фракцій не перевищує 10 %. Високі значення алевритової та глинистої складової вздовж досліджуваної автодороги (просп. Палладіна) пов'язане, скоріш за все, з домішкою привозних ґрунтів.

Таблиця 4.22

Механічний склад ґрунтів м. Києва, %

Об'єкт Фракція	Піщана (>0,05 мм)	Алевритова (0,05-0,005 мм)	Глиниста (<0,005 мм)
Голосіївський ліс	54,3	32,58	12,22
Автодорога	40,25	40,58	18,16
Завод «Енергія»	94,4	4,5	1,1
Дарницька ТЕЦ	75,1	16,8	7
Борщагівський ХФЗ	86,1	11,2	2,7
Центральний автовокзал	88,15	5,7	3,62
Завод «Радикал»	87,2	8,4	2,4

Концентрування мікроелементів відбувається, головним чином, у глинистій розмірній фракції ґрунтів (табл. 4.23), особливо інтенсивне для цинку та міді. Це пояснюється мінералогічними особливостями цієї фракції. Вона містить у своєму складі глинисті мінерали та тонкодисперсну органічну речовину, які виступають сорбентами для важких металів. Трьохшарові мінерали, з решіткою, що розширюється (монтморилоніт, гідрослюди), утримують йони важких металів в міжшарових проміжках і досить міцно на сколах кристалів мінералу.

Таблиця 4.23

Вміст важких металів у фракціях ґрунтів Київської агломерації (мг/кг)

Об'єкт	Фракції	Mn	Ni	V	Cr	Cu	Pb	Zn
Голосіївський ліс	піщана	300	6	20	20	40	20	-
	алевритова	400	50	40	40	80	30	100
	глиниста	600	20	10	20	60	80	200
Автошляхи	піщана	300	8	30	10	40	30	-
	алевритова	500	50	60	50	80	40	80
	глиниста	500	80	60	80	100	40	200
Завод «Енергія»	піщана	300	8	10	10	50	100	-
	алевритова	500	10	20	30	100	300	80
	глиниста	500	30	20	20	300	40	4000
Дарницька ТЕЦ	піщана	300	8	20	10	50	40	5000
	алевритова	500	50	30	50	300	60	6000
	глиниста	500	60	50	50	300	100	8000
Борщагівський ХФЗ	піщана	450	8	10	30	60	50	-
	алевритова	500	10	10	30	100	60	-
	глиниста	500	10	10	20	100	80	300
Центральний автовокзал	піщана	350	30	10	40	60	30	80
	алевритова	450	40	30	60	150	80	100
	глиниста	400	40	40	40	100	50	600
Завод «Радикал»	піщана	300	10	10	40	50	30	80
	алевритова	400	10	30	50	100	60	80
	глиниста	450	50	50	80	100	40	400

Примітка: «-» - вміст за межами виявлення методики.

Вивчення мінерального складу глинистої фракції за допомогою рентгенівського фазового аналізу [96] показало, що основними глинистими мінералами досліджуваних ґрунтів є гідрослюди типу іліту, набухаючі смектити (монтморилоніт), каолініт. У всіх пробах до глинистої фракції за розмірністю входить тонкодисперсний кварц та польові шпати. Більшість зразків (окрім ґрунтів заводу «Енергія» та Центрального автовокзалу) містять також кальцит.

Алевритова фракція також концентрує важкі метали у порівнянні з ґрунтом в цілому, але в меншій мірі, ніж глиниста складова. Виключенням є зразки з Центрального автовокзалу та Голосіївського лісу, в яких Ni, Cu, Pb, Cr концентруються саме в цій розмірності. Також, накопичення свинцю у більшості зразків відбувається у алевритовій фракції. Знаходження важких металів у даній фракції пояснюється присутністю у цій розмірності більшості акцесорних мінералів і продуктів хімічного та біологічного вивітрювання. Наприклад, в роботі [11] відмічено, що підвищений вміст кобальту та деяких інших мікроелементів в пиловатій фракції зв'язаний з наявністю мінералів полуторних оксидів.

У складі піщаної розмірності частини ґрунтів вміст важких металів залежить від наявності мікрровключень на зернах кварцу та польових шпатів, що складають дану фракцію.

На концентрацію мікроелементів у всіх розмірних фракціях ґрунту суттєвий вплив має також наявність частинок антропогенного походження: уламків будівельного матеріалу, пластмас, часточок металевих конструкцій, пилових викидів об'єктів промисловості, енергетики та ін.

Отже, ґрунти Київської агломерації характеризуються низьким вмістом органічної речовини ($C_{org} = 0,86-3,65 \%$), що збільшується в межах лісопаркових зон (до $5,13 \%$ у лісопарку «Пуща-Водиця»). Реакція середовища ґрунтів змінюються від кислої (завод «Радикал», Борщагівський хім.-фарм. завод) до нейтральної (Голосіївський парк, автомагістралі). Ємність катіонного обміну для ґрунтів, на яких розташовані техногенні об'єкти коливається в межах $10,20-13,26$ мг-екв/100 г ґрунту; лісопаркової зони – $16,95-31,4$ мг-екв/100 г з переважанням

обмінного кальцію. Вивчення сорбційної ємності ГПК та буферності ґрунтів показало, що буферні властивості ґрунтів зменшуються вдвічі на техногенно-забруднених територіях порівняно фоновими значеннями.

4.5. Форми знаходження та рухомість мікроелементів у ґрунтах Київської агломерації

При проведенні еколого-геохімічних досліджень недостатньо даних про розповсюдженість елементів в геохімічній системі. Важливим є вивчення їх форм знаходження, що дає можливість оцінити міграційну здатність досліджуваних хімічних елементів. Валовий вміст характеризує запас сполук цих елементів природного та техногенного походження. Однак, для оцінки потенційної небезпеки цих речовин для екосистеми, їх здатності переходити з ґрунтів у рослини, ґрунтові розчини та ґрунтові води, тобто реальний ступінь техногенного забруднення, необхідні знання про рухомість мікроелементів [57]. Згідно [99], до рухомих форм відносяться речовини ґрунтового розчину, а також сполуки, що входять у склад твердих фаз ґрунту та знаходяться у стані динамічної рівноваги з хімічними елементами ґрунтового розчину. Утримуються вони твердими фазами ґрунту завдяки реакціям сорбції-десорбції, осадження-розчинення, йонного обміну, комплексоутворення.

4.5.1. Форми знаходження мікроелементів у ґрунтах Київської агломерації

Мікроелементи в ґрунтах знаходяться в наступних формах: легкообмінні йони, колоїдні частки, комплекси з гумусовими кислотами, адсорбовані комплекси на гідроксидах заліза, марганцю, карбонатах і глинистих дисперсних мінералах, а також ізоморфні домішки [117]. При дослідженні за допомогою методу послідовних екстракцій виділялися такі форми знаходження важких металів у ґрунтах:

- Водорозчинна форма – це сполуки, що екстрагуються з ґрунтів водою.
- Обмінна форма, що представлена неміцно адсорбованими формами ВМ, зв'язаними з гідроксидами заліза, марганцю, алюмінію, кремнію, органічною речовиною, глинистими мінералами.

- Карбонатна форма, яка об'єднує сорбовані карбонатами важкі метали і ізоморфні домішки.

- Сорбована на аморфних гідроксидах – сукупність форм металів, які утворюють поверхневі комплекси, що переходять у розчин при руйнуванні гідроксидів заліза і марганцю.

- Зв'язана з органічною речовиною, що представлена міцними металоорганічними комплексами.

- Залишкова важкорозчинна форма, яка об'єднує частину металів, що входять в кристалічну решітку пороодоутворюючих і акцесорних мінералів та формують власні важкорозчинні сполуки.

До рухомих форм віднесено водорозчинну та йоннообмінну; крім того є умовно рухомі (мобільні) форми, коли метали отримують здатність до міграції у слабко кислому середовищі. Необхідність визначення цієї форми обумовлена тим, що внаслідок життєдіяльності ґрунтової мікрофлори (актиноміцети, міксоміцети, бактерії) утворюється значна кількість легкорозчинних органічних кислот, під дією яких мікроелементи набувають здатності до міграції. Крім того, кислотні дощі, які часто випадають над містами внаслідок процесів техногенезу, також сприяють переходу цієї частини елементів з нерухомої до рухомих форм.

Результати дослідження форм знаходження ВМ у ґрунтах м. Києва з різним техногенним навантаженням наведені в табл. 4.24 та представлені в роботах [28, 119, 142]. Валова концентрація визначалася як сума вмістів усіх форм знаходження елементу. Додатково вивчалися форми знаходження ВМ у донних відкладах озер м. Києва [86].

Найбільша частка металів досліджуваних територій концентрується в органічній формі (34-44 %, в парковій зоні збільшується до 52 %). Це пояснюється високою катіонообмінною властивістю органічних речовин та їх здатність до утворення стійких комплексів з важкими металами. Проби відбиралися з верхнього гумусного горизонту ґрунтів, де вміст органічної речовини максимальний.

Таблиця 4.24

Форми знаходження ВМ у ґрунтах м. Києва

ВМ	Валовий вміст (середнє значення), мг/кг	Форми знаходження					
		Водороз- чинна	Йонно- обмінна	Зв'язана з карбона- тами	Зв'язана з оксидами Fe, Mn	Зв'язана з органічною речовиною	Важкороз- чинна
Завод Радикал (15)*							
Cu	122	0,036/0,03	19,52/16	4,88/4	24,4/20	46,36/38	26,84/22
Pb	145	0,043/0,03	20,3/14	4,35/3	31,9/22	52,2/36	36,25/25
Zn	116	0,012/0,01	18,56/16	6,96/6	23,2/20	44,08/38	23,2/20
Ni	19	0,01/0,05	1,9/10	1,52/8	4,56/24	7,22/38	3,8/20
Hg	10	0,002/0,02	1,6/16	0,8/8	2,6/26	4/40	1/10
Cd	0,58	3·10 ⁻⁴ /0,06	0,104/18	0,035/6	0,151/26	0,22/38	0,104/18
ВАТ «Завод по переробці відходів «Енергія» (15)							
Cu	158	0,032/0,02	28,44/18	4,74/3	41,08/26	56,88/36	26,86/17
Pb	67	0,013/0,02	6,7/10	2,68/4	14,74/22	24,12/36	18,76/28
Zn	172	0,017/0,01	20,64/12	10,32/6	37,84/22	65,36/38	37,84/22
Ni	54	0,011/0,02	4,32/8	3,24/6	12,96/24	21,6/40	11,88/22
Дарницька ТЕЦ (10)							
Cu	110	0,055/0,05	9,9/9	4,4/4	28,6/26	39,6/36	27,5/25
Pb	64	0,019/0,03	6,4/10	3,84/6	14,08/22	21,76/34	17,92/28
Zn	350	0,035/0,01	42/12	28/8	80,5/23	126/36	73,5/21
Ni	32	0,01/0,03	1,92/6	2,56/8	7,68/24	12,16/38	7,68/24
Завод «Арсенал» (6)							
Cu	40	0,008/0,02	6,4/16	1,6/4	10,4/26	14,4/36	7,2/18
Pb	10	0,006/0,06	1,4/14	0,6/6	2,8/28	3,4/34	1,8/18
Zn	50	0,015/0,03	8/16	2,5/5	14/28	16/32	9,5/19
Ni	20	0,004/0,02	3,4/17	1,2/6	4,8/24	7,2/36	3,4/17
Борщагівський хім.-фарм завод (9)							
Cu	50	0,005/0,01	5,5/11	4/8	9/18	23/46	8,5/17
Pb	177	0,053/0,03	17,7/10	7,08/4	31,86/18	67,26/38	53,1/30
Zn	217	0,022/0,01	26,04/12	13,02/6	47,74/22	91,14/42	39,06/18
Ni	37	0,004/0,01	2,22/6	2,22/6	8,88/24	16,28/44	7,4/20

Продовження таблиці 4.24

Автовокзали (10)							
Cu	54	0,011/0,02	8,64/16	2,16/4	11,88/22	21,6/40	9,72/18
Pb	54	0,038/0,07	6,48/12	1,62/3	11,34/21	19,44/36	15,12/28
Zn	350	0,21/0,06	52,5/15	21/6	91/26	140/40	45,5/13
Ni	33	0,013/0,04	3,63/11	1,98/6	7,92/24	13,86/42	5,61/17
Автошляхи м. Києва (25)							
Cu	173	0,104/0,06	24,22/14	5,19/3	34,6/20	62,28/36	46,71/27
Pb	88	0,026/0,03	10,56/12	2,64/3	15,84/18	29,92/34	29,04/33
Zn	267	0,16/0,06	40,05/15	16,02/6	53,4/20	106,8/40	50,73/19
Ni	30	0,003/0,01	3,3/11	2,1/7	5,4/18	11,4/38	7,8/26
Лісопаркова зона (16)							
Cu	40	0,004/0,01	4/10	2/5	6,4/16	19,2/48	7,6/19
Pb	40	0,012/0,03	3,6/9	1,6/4	7,6/19	20,8/52	6,4/16
Zn	3	$3 \cdot 10^{-4}/0,01$	0,36/12	0,15/5	0,6/20	1,44/48	0,45/15
Ni	10	0,002/0,02	0,6/6	0,6/6	2,3/23	4,6/46	1,9/19

Примітка: у чисельнику подана концентрація форми знаходження металу, мг/кг; у знаменнику – відсоток від валового вмісту металу; * - в дужках зазначена кількість проб.

Значну роль в адсорбції мікроелементів грають оксиди і гідроксиди Al, Fe і Mn. Поглинання важких металів оксидами та гідроксидами залежить від pH середовища: в кислих ґрунтах Fe і Mn знаходяться у рухомому стані, а при нейтралізації перетворюються в нерозчинні гідроксиди, які, утворюючи колоїди, адсорбують ВМ з ґрунтових розчинів [5].

Вміст важких металів, сорбованих оксидами і гідроксидами Fe і Mn коливається в межах 18-28 % від загального вмісту. На важкорозчинну форму припадає 16-33 % загального вмісту. Максимальні значення спостерігаються для Pb – 25-33 %. В цю групу потрапляють метали, які фіксуються в кристалічній решітці та можуть бути вилучені лише при руйнуванні мінералу.

Йоннообмінна форма складає 6-18 % загального вмісту. Найменші значення (6-12 %) спостерігаються у лісопарковій зоні. Метали в цій формі активно поглинаються рослинами та можуть легко потрапляти до ґрунтових вод завдяки

механізму йонного обміну. Для досліджуваних ділянок присутність Cu і Zn в цій формі більша, ніж Pb і Ni. За літературними даними вміст металів для незабруднених ґрунтів в цій фракції становить від 2 до 7 % [122]. На сорбовані карбонатами йони важких металів припадає 3-8 % загального вмісту.

Найбільш рухомою і доступною для рослин частиною сполук важких металів у ґрунтах є їх водорозчинні форми, тобто кількість йонів металів, що поступили в ґрунтовий розчин. Стан рівноваги в системі тверда фаза - розчин визначає сорбційні процеси, характер і направленість яких залежить від властивостей і складу ґрунту. Вміст цієї форми найменший (0,01-0,07 %).

Отримані результати дозволили скласти ряди рухомості важких металів у ґрунтах м. Києва (в дужках рухомість у %):

завод «Радикал» $\text{Cd} (18) > \text{Hg} = \text{Zn} = \text{Cu} (16) > \text{Pb} (14) > \text{Ni} (10)$,

завод «Енергія» - $\text{Cu} (18) > \text{Zn} (12) > \text{Pb} (10) > \text{Ni} (8)$,

Дарницька ТЕЦ – $\text{Zn} (12) > \text{Pb} (10) > \text{Cu} (9) > \text{Ni} (6)$,

завод Арсенал $\text{Ni} (17) > \text{Zn} = \text{Cu} (16) > \text{Pb} (14)$,

автошляхи – $\text{Cu} (16) > \text{Zn} (15) > \text{Pb} (12) > \text{Ni} (11)$,

парк Партизанської слави – $\text{Zn} (12) > \text{Cu} (10) > \text{Pb} (9) > \text{Ni} (6)$.

Розрахована рухомість Cu, Pb, Zn, Ni для техногенних ґрунтів становить 10-18 %, для лісопаркових зон – 6-12 %. Нікель і свинець мають меншу рухомість, ніж мідь і цинк. В більшості випадків спостерігається збільшення рухомості важких металів при підвищенні їх валового вмісту у ґрунтах.

Сумуючи вищесказане, можна зробити наступні висновки. У ґрунтах, зайнятих техногенними об'єктами, форми знаходження важких металів наступні (%): йоннообмінні – 10-18; поглинуті органічною речовиною - 32-36; сорбовані на гідроксидах – 20-28. В лісопарковій зоні збільшується вміст форм, зв'язаних з гумусовими кислотами – 46-52 % і зменшується частка обмінних форм важких металів – 6-12 %. Встановлено, що ряди інтенсивності забруднення важкими металами в більшості випадків не співпадають з рядами їх рухомості, що залежить від властивостей елементів та фізико-хімічних характеристик ґрунтів. Зі

збільшенням загального забруднення ґрунтів спостерігається збільшення рухомості важких металів, а отже і їх доступності для рослин.

4.5.2. Мікроелементи у ґрунтових розчинах

До тих пір, поки важкі метали міцно зв'язані складовими частинами ґрунту і важкодоступні, їх негативний вплив на навколишнє середовище буде незначним. Однак, якщо ґрунтові умови дозволяють перейти їм у ґрунтовий розчин, з'являється пряма небезпека забруднення, виникає ймовірність проникнення їх в рослини, а також в організм людини і тварин.

Основний шлях міграції елементів у ґрунтах – водний. Він залежить від здатності хімічних речовин до розчинності. Найголовніші компоненти, що визначають хімічний склад ґрунтових вод – H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , складають 90-95 % всіх розчинених у воді солей. Змінний характер розчинності мають залізо, алюміній, кремній, фосфор та деякі інші елементи. ВМ існують в ґрунтових розчинах у вигляді простих йонів (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} та ін.), в різних розчинних комплексах з неорганічними і органічними лігандами ($ZnCl^+$, $CdSO_4^0$), чи пов'язані з мобільним органічним чи неорганічним колоїдним матеріалом. Рівень концентрації важких металів у ґрунтових розчинах визначається добутком розчинності їх осадів, константами йонного обміну та константами стійкості існуючих у ґрунтах комплексних сполук важких металів з органічними та неорганічними лігандами [31, 48]. Хімічні властивості таких розчинів визначаються природою розчинених речовин (завислі частки, колоїди, гідросполуки, молекули, йони), особливостями розчинника та типом хімічної взаємодії між ними.

Концентрація у ґрунтовому розчині ВМ, що потрапляють у водну витяжку, характеризує найбільш активну частину їх сполук. Це найагресивніша та динамічна фракція ВМ, що характеризує ступінь рухомості мікроелемента у ґрунті. Високий вміст водорозчинних форм ВМ може призводити не тільки до забруднення рослинної продукції, а і до повної її загибелі [139].

Експериментальне дослідження міграційної здатності халькофільних металів (Cu, Pb, Zn) в різних ґрунтових системах було проведене А.І. Самчуком зі

співавторами [93]. Вони виявили, що інтенсивність виносу з ґрунтів цих мікроелементів залежить від вмісту гумусу. Зі збільшенням кількості піску в експериментальних ґрунтах концентрація металів у водних витяжках зменшувалася. У роботі виявлено, що міграційна здатність в ґрунтовій системі зменшується у ряду $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn}$. Міграція важких металів здійснюється головним чином у вигляді водорозчинних та органічних комплексів. В ґрунтах, які мають значні кількості розчиненої органічної речовини, зростання рН може мобілізувати метали через формування комплексів.

В даній роботі досліджувалися водні витяжки з ґрунтів, взятих поблизу промислових об'єктів м. Києва (завод «Радикал», сміттєспалювальний завод «Енергія») та в межах лісопаркових зон (Голосіївський ліс, Парк Партизанської слави).

Таблиця 4.25

Хімічний склад водних витяжок ґрунтів, мг/л

Йони	Завод «Радикал»	Завод «Енергія»	ТЕЦ-5	Голосіївський ліс	Парк партизанської слави
SO_4^{-2}	24,00	4,70	3,70	1,90	9,06
HCO_3^-	141,36	48,77	76,33	36,81	37,00
Cl^-	66,50	10,46	37,56	10,20	19,68
Ca^{+2}	60,00	20,70	32,40	13,50	15,30
Mg^{+2}	11,11	2,17	1,73	0,87	0,64
Na^+	6,40	1,04	3,67	0,99	6,08
K^+	2,60	6,69	6,14	3,95	4,81
pH	6,2	7,2	6,5	7,6	6,01

Хімічний склад отриманих водних витяжок представлений в табл. 4.25. Водні розчини гідрокарбонатно-кальцієві. Поблизу промислових підприємств спостерігається збільшення частки сульфат-йонів (12-23 %-екв) порівняно з парковими зонами (5-6 %-екв). На думку автора, це може бути пов'язане з

газовими викидами досліджуваних об'єктів. Завод «Радикал» на сьогодні вже закритий, але навколо його території розташовані інші підприємства, найбільші з яких ВАТ «Хімволокно» та Дарницька ТЕЦ. Досліджувані ґрунти характеризуються слабо-кислою та нейтральною реакцією середовища. В зразку з Голосіївського лісу вона наближається до лужної.

Таблиця 4.26

Вміст важких металів у водних витяжках ґрунтів, мкг/л

Еле- мент	Енергія	ТЕЦ-5	Голосіївський ліс	Парк Партизанської слави
Cr	0,46	0,731	0,334	2,422
Mn	18,287	3,904	0,67	0,453
Co	0,111	0,17	0,019	0,036
Ni	3,696	6,103	1,528	1,702
Cu	14,439	36,98	3,031	2,916
Zn	26,572	42,187	9,682	34,472
Cd	0,029	0,088	0,009	0,027

Встановлено, що для більшості важких металів характерне підвищення вмісту водорозчинних форм поблизу об'єктів промисловості та енергетики (табл. 4.26, рис. 4.18.). Виключенням є вміст хрому та цинку у ґрунтах Парку Партизанської слави. Високі концентрації цинку порівняно з іншими досліджуваними мікроелементами у всіх водних витяжках ґрунтів (10-42 мкг/кг) пояснюються рухомістю даного металу у близьких до нейтральних умовах. Нікель при даних рН слабо мігрує, головним чином у колоїдному стані. Його вміст в паркових зонах більш ніж вдвічі нижчий, ніж поблизу промислових об'єктів. Можливо, через присутність у паркових зонах більшої кількості органічної речовини та глинистих мінералів, на яких відбувається сорбція нікелю та меншими вмістами даного елементу у ґрунтах. Найбільші концентрації водорозчинних важких металів 1 та 2 класу небезпеки (кадмій, мідь, нікель, цинк)

виявлені у ґрунтах поблизу ТЕЦ-5. Оскільки вона розташована на березі р. Дніпро, існує велика ймовірність потрапляння цих небезпечних мікроелементів у найбільший водний об'єкт міста.

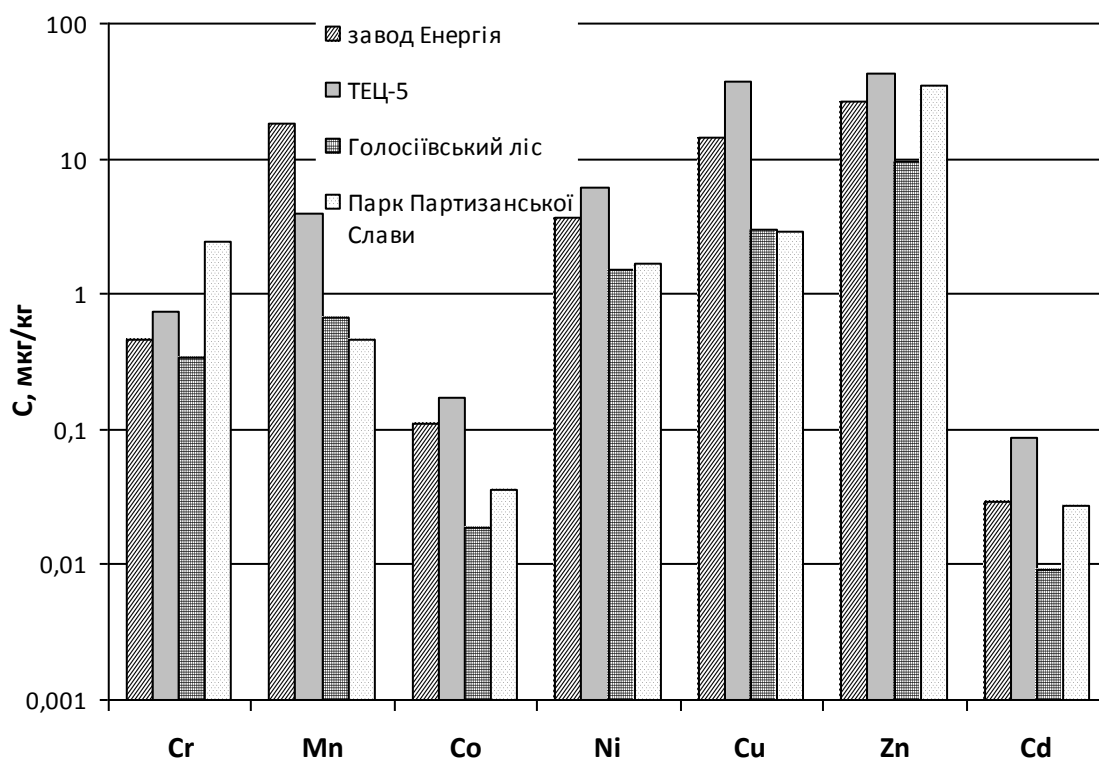


Рис. 4.18. Вміст важких металів у водних витяжках ґрунтів

Метали, які асоціюють з водною фазою ґрунтів, можуть переміщуватися через вадозну зону до ґрунтових вод. Зменшення мобільності металів механізмами адсорбції і осадження перешкоджатиме цьому. Взаємодія метал-ґрунт, при якій метали приєднуються до поверхні частинок ґрунту, знижує його рухомість до того моменту, поки не буде досягнута межа ємності. Зміни в геохімічних умовах, такі як руйнування органічної речовини, варіації в рН, окисно-відновному потенціалі чи складі ґрунтового розчину також можуть змінювати мобільність елементів. Тому важкі метали ґрунтового розчину постійно знаходяться у динамічній рівновазі з мінеральною та органічною частинами ґрунту, отже їх концентрація може змінюватися залежно від навколишніх умов та параметрів ґрунтового покриву.

4.5.3. Дослідження розчинності та комплексоутворення гідроксидів металів у фульвових кислотах

Важливе значення при переносі хімічних елементів у зоні гіпергенезу мають комплексні сполуки. Для більшості з них характерна висока розчинність та збільшення рН гідролізу, внаслідок чого комплексоутворення розширює діапазон водної міграції багатьох елементів [98].

Органічна речовина має величезний вплив на процеси міграції хімічних елементів у земній корі, особливо ґрунтах, завдяки утворенню стійких металоорганічних сполук. Головними компонентами органічної речовини ґрунтів виступають гумінові та фульвові кислоти. Вони синтезуються з продуктів розкладу та окиснення органічної маси. При цьому фульвові кислоти (ФК) утворюються у кислому середовищі (хвойні ліси), в якому найактивнішими є гриби, тоді як гумінові кислоти (ГК) характерні для ґрунтів зі слабо лужною реакцією, в яких переважають тваринні деструктори (діброви, бучини) [83].

Взаємодія між гуміновими речовинами та ВМ відбувається за допомогою йонного обміну, сорбції на поверхні, коагуляції і пептизації. Основними продуктами взаємодії при цьому виступають прості солі – гумати та фульвати важких металів, а також комплексні і внутрішньо комплексні (хелатні) металовмісні сполуки [67]. Міцність утримання ВМ в цих сполуках неоднакова: гумати та фульвати вивільняють катіони вже в результаті обмінної реакції, для розриву хелатного зв'язку потрібна більша енергія. Комплекси з участю хелатоутворюючих лігандів більш стійкі.

Переважає більшість мікроелементів, зв'язаних з органічною речовиною, переноситься у вигляді фульватів, так як ФК мають вищу дисперсність, гідрофільність і містять значно більшу кількість функціональних груп, ніж гумінові кислоти. ФК складають від 25 % до 75 % маси органічної речовини ґрунтів, залежно від їх типу. Більше 60 % ваги молекули ФК припадає на функціональні групи, що і визначає активну взаємодію з металами [134].

Інтенсивність зв'язування мікроелементів органічною речовиною ґрунтів залежить від реакції середовища, йонної форми мікроелементу, а також від

співвідношення «органічна речовина/елемент». Наприклад, максимальна кількість міді зв'язується ФК при $\text{pH} = 6-7$. За даними [69], металофульватні комплекси виступають одним з компонентів водорозчинних органічних речовин, що здатні активно включатися в трофічні ланцюги екосистем.

В умовах Українського Полісся, до якого відноситься північна частина Київської агломерації, підвищена вологість і кислотність сприяють процесу підзолювання і окиснення гумусу. В цьому випадку, в продуктах окиснення гумусових кислот в підзолистих ґрунтах переважають фульвові та оксикарбонатні кислоти, які складають більше 40 %. В таких умовах міграція металів у ґрунтових розчинах буде обумовлена, головним чином, утворенням розчинних комплексів з фульвовою та оксикарбонатною кислотами. Наявні дані по комплексоутворенню ВМ з неорганічними та органічними лігандами і оксикарбонатними кислотами [98, 103]. Однак, дані по розчинності та комплексоутворенню важких металів з ФК в літературі обмежені та недостатні.

Стійкість сполук металів з органічними лігандами залежить від величини константи стійкості комплексу, на яку не впливають концентрації вихідних речовин і продуктів реакції. При рівних концентраціях металів, що беруть участь в природних процесах, кількість зв'язаних з органічною речовиною буде тим більша, чим більша константа стійкості утвореної сполуки. В результаті конкуренції за даний ліганд метали можуть заміщувати один одного в залежності від значення константи стійкості.

Комплексоутворення важких металів з ФК в даній роботі вивчалися за допомогою методу розчинності згідно з методикою К.Б. Яцимирського [152].

В роботі застосовувалися препарати ФК, що були виділені з підзолистих ґрунтів Святошинського району м. Києва за схемою, описаною в роботі [98]. Вони очищалися методом переосадження, діалізу. Підготовлені препарати мають наступний елементний склад, %: С – 44,0, О – 49,0, Н – 4,46, N – 2,54.

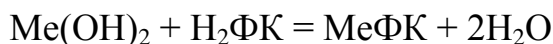
Середньовагові молекулярні маси асоціатів ФК при $\text{pH} \sim 6$ були визначенні методом фільтрації через сефадекси G25 в колонці; висота шару 46 см, діаметр колонки 1,8 см. Встановлено, що основна частина ФК елююються у фракціях, що

відповідають об'єму вихідної речовини з молекулярною масою 3000-5000. Співставлення вихідних кривих ФК і вихідних кривих комплексів металів з ФК показує, що вони симбатні або практично співпадають.

Спектрофотометричним методом встановлено, що при $\lambda = 410$ нм значення константи дисоціації ФК складають $K_1 = 10^{-3}$; $K_2 = 1,5 \cdot 10^{-5}$.

Визначення вмісту важких металів у препаратах проводилося методом ІСР-MS аналізу. Проби розкладалися у суміші азотної та хлористої кислоти (5:1) в мікрохвильовій печі.

Процес розчинення та комплексоутворення в присутності ФК можна представити у вигляді наступного рівняння:



Розчинність гідроксидів металів в присутності ліганда – фульвової кислоти, описується наступним рівнянням (допускаючи утворення одного комплексу):

$$S = C_{\text{Me}^{n+}} + C_{\text{MeL}_n}$$

Враховуючи, що $C_{\text{Me}} = \frac{\Pi}{C_L}$ і зробивши перетворення, рівняння можна записати у наступному вигляді:

$$S = \frac{\Pi}{K_H} C_L,$$

де S – розчинність гідроксиду металу, моль/л; C_L – концентрація ліганда – фульвової кислоти, моль/л; K – константа рівноваги реакції фульватного комплексу з важким металом; Π – добуток розчинності гідроксиду металу у воді.

Для розрахунку рівноважної концентрації асоціату ФК застосовувалося наступне рівняння [113]:

$$[\text{ФК}^{2-}] = \frac{C_{\text{ФК}} \cdot \bar{K}_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2},$$

де $C_{\text{ФК}}$ – загальна концентрація асоціату ФК; K_1 , K_2 – константи дисоціації ФК.

Результати розчинності гідроксидів металів у ФК представлені в табл. 4.27. Значення констант рівноваги реакції наведені в табл. 4.28. Дослідження опубліковані в роботах [27, 118].

Таблиця 4.27

Розчинність гідроксидів Pb, Cd, Zn, Zr ($-\lg C_{\text{ме}}$) в розчинах ФК ($-\lg C_{\text{ФК}}$)

№ п/п	$C_{\text{ФК}}$	C_{Pb}	C_{Cd}	C_{Zn}	C_{Zr}
1	4,3	-	-	-	6,32
2	4,1	3,70	3,50	3,53	6,30
3	3,6	3,65	3,45	3,50	6,05
4	3,4	3,60	3,40	3,45	5,40
5	3,0	3,50	3,30	3,40	5,14
6	2,6	3,40	3,20	3,30	5,12
7	2,2	3,30	3,00	3,20	-
8	1,6	3,10	2,80	2,90	-
9	1,4	2,80	2,90	2,85	-

Примітка: «-» - дані відсутні

З цих даних видно, що ФК утворює міцні комплекси з важкими металами. Отримані значення по розчинності та комплексоутворенню важких металів з ФК дозволяють більш обґрунтовано представити міграцію ВМ в природних поверхневих водах, ґрунтових розчинах Київської агломерації. Співставлення експериментальних та літературних даних по комплексоутворенню ВМ з іншими лігандами (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) показують, що більш вірогідною і домінуючою формою міграції ВМ в природних водах поліського ландшафтно-геохімічного району з рН 5,5-6,5 будуть фульватні комплекси, оскільки вони більш стійкі, а концентрація ліганду – фульвової кислоти, вище інших. Однак, при підвищенні рН і зменшенні вмісту ФК в лісостепових і степових ландшафтно-геохімічних районах значний вплив починають мати процеси гідролізу та утворення гідроксокомплексів.

Таблиця 4.28

Рівняння реакції, що відображають комплексоутворення і розчинність в системі гідроксид металу – фульвова кислота – вода

Рівняння реакції	Константа рівноваги	Константа утворення комплексу, $\lg K$	$DP_{Me(OH)_n}$
$Pb(OH)_2 + H_2ФК = PbФК + 2H_2O$	$K = \frac{[PbФК]}{[ФК^{2-}]}$	19,95	$1,1 \cdot 10^{-20}$
$ZrO(OH)_2 + H_2ФК = ZrOФК + 2H_2O$	$K = \frac{[ZrФК]}{[ФК^{2-}]}$	21,7	$2 \cdot 10^{-24}$
$Zn(OH)_2 + H_2ФК = ZnФК + 2H_2O$	$K = \frac{[ZnФК]}{[ФК^{2-}]}$	17,6	$7 \cdot 10^{-18}$
$Cd(OH)_2 + H_2ФК = CdФК + 2H_2O$	$K = \frac{[CdФК]}{[ФК^{2-}]}$	13,6	$2,2 \cdot 10^{-14}$

Таким чином, у даному підрозділі представлені результати дослідження розчинності та комплексоутворення гідроксидів цирконію, свинцю, цинку і кадмію у фульватних розчинах. Встановлені значення констант рівноваги реакції утворення їх комплексів з ФК, які складають: $\lg K_{Pb}=19,95$, $\lg K_{Cd}=13,6$, $\lg K_{Zn}=17,6$, $\lg K_{Zr}=21,7$.

4.6. Застосування штучних хелатних сорбентів при еколого-геохімічних дослідженнях

Проведення моніторингу довкілля передбачає виявлення ореолів забруднення, визначення їх інтенсивності та характеру розподілу компонентів. Найчастіше з цією метою використовують природні утворення: ґрунти, рослини, сніг, мули. Але вони мають певні недоліки: низьку сорбційну ємність, нестійкість і неоднорідність хімічного складу. Найбільш ефективні способи концентрування засновані на застосуванні сорбентів, перед усім йоннообмінників. Суть методу з використанням штучних сорбентів для контролю забруднення полягає у створенні штучного геохімічного сорбційного бар'єру, накопичення елемента на якому пропорційне його концентрації в певному середовищі, у даному дослідженні -

в ґрунті. Відбувається фіксація рухомої частки хімічних елементів сорбційним матеріалом внаслідок іонного обміну та комплексоутворення.

На сьогодні розроблені і випускаються в промислових масштабах різні види йоннообмінників. Целюлозні волокна відносяться до найбільш перспективних матеріалів, що застосовуються для модифікації з ціллю надання іонообмінних властивостей [131]. Іоніти на основі целюлози широко застосовуються завдяки простоті отримання і високій швидкості сорбції, а також за рахунок їх біосумісності і доступності сировини.

Найбільш розповсюджені у якості целюлозних іонітів є фосфати целюлози. Фосфорвмісні іонообмінники порівняно з сорбентами, що містять інші типи функціональних груп, мають широкий діапазон властивостей. Залежно від умов вони можуть проявляти кислий, нейтральний чи основний характер, мають хімічну і радіаційну стійкість, термостійкість, утворюють міцні комплекси з іонами полівалентних металів.

Вперше застосовували сорбенти для моніторингу забруднення довкілля та при пошуку корисних копалин на теренах колишнього Радянського Союзу К.І. Лукашов та Б.Ф. Міцкевич [89, 98]. Подібні дослідження були продовжені у роботах [17, 21].

В даній роботі застосовувалася методика, запропонована К.І. Лукашовим [87]. Використовувалися вугільні сорбенти та сорбенти на основі целюлози. Для отримання іонітів з високою обмінною ємністю, вибірковістю, стійкістю в різних середовищах проводили етерифікацію целюлози фосфорною кислотою. Щоб зменшити деструктивну дію фосфорної кислоти, етерифікацію проводять в середовищі азотовмісних сполук (основ), в якості яких використовують аміак, сечовину. Основними стадіями цього процесу є обробка вихідного целюлозного матеріалу (марля, тканина, волокна, гранули) у водному розчині фосфорної кислоти і сечовини, звільнення матеріалу від надлишку розчину, висушування до постійної маси при 80-90 °С, термообробка матеріалу при 140-150 °С протягом 30-60 хв, промивка дистильованою водою, сушка готового продукту [87].

Фосфат целюлози, синтезований за наведеною технологічною схемою, є поліфункціональним іоном, що містить сильно- і слабокислі групи. Сорбція полівалентних іонів металів відбувається за механізмом як катіонного обміну, так і комплексоутворення.

Отримані таким чином сорбенти вагою 5 г укладалися в капронові мішечки і закопувалися на глибині 20 см у ґрунт. Через місяць сорбенти діставалися, відмивали в дистильованій воді, висушувалися до постійної маси при температурі 105 °С та аналізувалися. Попередньо було визначено вміст елементів у ґрунті у точках закладення сорбенту.

Сорбенти закладалися на лівобережній частині м. Києва в межах Дарницького і Деснянського районів. Досліджувалися промислові зони підприємства «Радикал» та ВАТ «Завод по переробці відходів «Енергія», двухметрова зона поблизу автомагістралей та лісопаркова зона Парку Партизанської слави. Дослідження проводилося у весняний період, коли у ґрунтах спостерігається найбільша рухомість мікроелементів [17, 21]. Результати представлені в табл. 4.29 та в роботах [16, 25, 37, 137].

Таблиця 4.29

Вміст важких металів на сорбентах в межах Київської агломерації, мг/кг

Місце закладки	Cu	Pb	Zn	Ni	V	Cr	Mn
Завод «Радикал»	100	10	80	80	3	5	100
Автомагістральна зона	90	20	100	40	2	2	30
Завод «Енергія»	100	20	10	10	2	2	20
Парк Партизанської слави	10	8	5	10	2	2	30
«чистий» сорбент	8	6	-	2	3	2	20

Найбільша кількість важких металів зафіксована на сорбентах з ділянок зі значним техногенним навантаженням. Особливо інтенсивно накопичується на них Cu, Zn, Ni, в меншій мірі – Pb. Концентрування V і Cr на штучних геохімічних бар'єрах в представлених дослідженнях не спостерігається. Накопичення важких металів на сорбентах в цілому пропорційне вмісту цих елементів у ґрунтах (табл.

4.30). У деяких випадках спостерігається вищі концентрації мікроелементу на сорбційному матеріалі, порівняно з валовим вмістом у ґрунті в точці закладення. Скоріш за все це пов'язане з тим, що сорбент вбирав додаткові кількості важких металів з міграційних потоків.

Таблиця 4.30

Вміст важких металів у ґрунтах на ділянках закладення сорбентів

Місце відбору	Cu	Pb	Zn	Ni	V	Cr	Mn
Завод «Радикал»	400	100	300	80	30	60	400
Автомагістральна зона	50	50	80	6	10	20	300
Сміттєспалювальний завод «Енергія»	100	50	300	6	30	50	350
Парк Партизанської слави	40	40	3	10	14	14	680

Значні вмісти ВМ спостерігаються на сорбентах, закладених в межах промзони заводу «Радикал». Кількість міді зростає в 12 разів, нікелю – в 40 разів, свинцю – в 1,6 рази, порівняно зі значеннями в сорбенті до його закладки у ґрунт. Значні вмісти цих мікроелементів спостерігаються і вздовж автомагістралей: Cu=90 мг/кг, Zn=100 мг/кг, Ni=40 мг/кг, Pb=20 мг/кг. Найменше насичення сорбентів ВМ спостерігається в межах лісопаркової зони.

Так як на штучних сорбентах відбувається фіксація рухомої частки хімічних елементів внаслідок іонного обміну та комплексоутворення, то їх можна опосередковано використовувати для оцінки і порівняння рухомості досліджуваних мікроелементів. Таким чином, для ґрунтів заводу «Радикал» найбільш рухливими виступають Ni, Zn, в меншій мірі – Cu, для заводу «Енергія» - Cu, Zn; для автомагістральної зони – Zn, Ni.

Штучні композиційні сорбенти були використані також і при визначенні мікроелементів у природних водах. Автором, сумісно з А.І. Самчуком, О.П. Красюк, В.М. Іщенко і Т.В. Петренко, розроблений спосіб визначення кадмію, нікелю, свинцю та берилію в природних водах при заданих значеннях рН методом мас-спектрометрії з індукційно-зв'язаною плазмою (ICP-MS) після їх

концентрування за допомогою композиційного хелатного сорбенту фосфатцелюлози (КХС-3).

Аналіз проводився за наступною схемою. В конічну колбу поміщали 1 л профільтрованої аналізованої води, встановлювали певний рівень рН. До розчину додавали 1 г композиційного хелатного сорбенту модифікованої целюлози (КХС-3), який являє собою суміш окисненого вугілля і поліакрилонітрильного волокна, модифікованих хіноксалін-2, 3-дитіолом. Все це перемішували на електромеханічному вібраторі (30 хв.). Потім сорбент відокремлювали, промивали його дистильованою водою, підсушували на повітрі і озолювали в тиглі із скло-вуглецю в муфельній печі при 450-500°C протягом 30 хв. Залишок в тиглі після озолення розчиняли в 5 мл азотної кислоти (1:1). Розчин упарювали до вологих солей. Солі розчиняли в 10 мл 5 %-ої азотної кислоти. Потім проводили визначення токсичних металів і берилію методом ICP-MS. Вміст металів визначають за градуйованими графіками побудованими по розчинах порівняння.

Таблиця 4.31

Ступінь вилучення токсичних металів із природної води на сорбенті КХС-3 в залежності від рН розчину ($v=1000$ мл, $C_{\text{ме}}=1$ ppb)

рН розчину	Ступінь вилучення, %			
	кадмій	нікель	свинець	берилій
1,5	25	28	26	20
2,0	28	30	29	30
3,4	80	80	78	68
3,5	98	98	98	99
3,6	99	99	99	98
4,0	99	99	99	99
5,0	99	98	99	99
6,6	99	98	99	98
7,0	60	66	92	80
8,0	30	42	30	30

Спосіб було перевірено на пробах природних вод модельних розчинів. В пробу води вводили домішки з відомою кількістю токсичних металів. Аналіз проводився при різних значеннях рН розчину та визначався ступінь вилучення елементів з природної води запропонованим способом (табл. 4.31). З цих результатів видно, що створення заданих значень рН досліджуваних проб води у межах 3,5-6,6 забезпечує ступінь вилучення мікроелементів із води від 98 до 99 %.

Гранична межа визначення кадмію, нікелю, свинцю, берилію, згідно запропонованого способу, становить 0,001; 0,0005; 0,001; 0,00005 мкг/мл відповідно, тоді як раніше такі концентрації у випадку кадмію та берилію не визначалися зовсім. Окрім високої чутливості, запропонований спосіб відзначається експресністю (час аналізу – близько 1 години).

Цей спосіб може знайти широке і якісне практичне застосування для контролю забруднення природних вод токсичними металами. На дану розробку авторами був отриманий патент на корисну модель № 119387.

Висновки. Вивчення закономірностей розподілу мікроелементів в умовно чистих та техногенно забруднених полігонах Київської агломерації виявило інтенсивні процеси накопичення даних мікроелементів у ґрунтах. На характер розподілу важких металів у поверхневих відкладах міста впливає головним чином техногенна діяльність людини. В середньому, ґрунти міста Києва характеризуються помірно-небезпечним рівнем забруднення важкими металами, але шляхом геохімічного картографування виділені ділянки їх значного накопичення. Інтенсивність забруднення важкими металами зростає поблизу промислових підприємств (завод «Радикал»: Zc – 366, підприємство «Захід»: Zc – 30, сміттєспалювальний завод «Енергія»: Zc – 35), вздовж автошляхів (Zc – 12). Виявлено, що характер та інтенсивність забруднення від об'єктів енергетики залежить від виду палива, що використовується ними. Найбільш екологічно небезпечними є вугільні електростанції (Zc = 40 поблизу Дарницької ТЕЦ). За даними кореляційного аналізу для кожного об'єкту встановлені наступні

геохімічні асоціації: завод «Радикал» - Hg-Cu-Pb-Zn, завод «Енергія» - Co-Cr-Cu-Zn, ТЕЦ - Ni-Co-V-Cr, автомагістралі - Ni-V-Cr, підприємство «Захід» - Cu-V-Cr.

Виявлено, що важкі метали-забруднювачі фіксуються головним чином у верхній частині ґрунтового профілю – гумусному горизонті. Вниз по профілю виявлені геохімічні бар'єри, але з меншими вмістами мікроелементів.

Показано, що небезпечність забруднення важкими металами контролюється фізико-хімічними властивостями ґрунту: кислотно-лужні умови, сорбційна ємність, склад обмінних катіонів, вміст органічної речовини. Вони визначають характер і направленість сорбційних процесів, розчинність мікроелементів та їх комплексоутворення. Ґрунти Київської агломерації характеризуються низьким вмістом органічної речовини ($C_{\text{орг}}$ – 0,86-3,65 %), що збільшується в межах лісопаркових зон (до 5,13 % у лісопарку «Пуща-Водиця»). Реакція середовища ґрунтів змінюються від кислої (завод «Радикал», Борщагівський хім.-фарм. завод) до нейтральної (Голосіївський парк, автомагістралі). Ємність катіонного обміну для ґрунтів, на яких розташовані техногенні об'єкти коливається в межах 10,20 – 13,26 мг-екв/100 г ґрунту; лісопаркової зони – 16,95 – 31,4 мг-екв/100 г з переважанням обмінного кальцію. Вивчення сорбційної ємності ґрунтово-поглинального комплексу та буферності ґрунтів показало, що буферні властивості ґрунтів зменшуються вдвічі на техногенно-забруднених територіях порівняно фоновими значеннями. Значна частка кварцу у всіх розмірностях ґрунту та переважання піщаної фракції у поєднанні з низькою гумусністю ґрунтів м. Києва спричиняють низьку здатність ґрунтів виконувати санітарну функцію.

Виявлено, що у ґрунтах, зайнятих техногенними об'єктами, збільшується частка обмінних форм важких металів (до 18 %) та зменшується вміст форм, зв'язаних з гумусовими кислотами (32-36%) порівняно з лісопарковими зонами. Встановлено, що для більшості важких металів характерне підвищення вмісту водорозчинних (рухомих) форм поблизу об'єктів промисловості та енергетики, що вказує на погіршення екологічної обстановки на даних територіях. Виявлено, що ряди загального вмісту важких металів в більшості випадків не співпадають з рядами їх рухомості, що залежить від властивостей елементів та фізико-хімічних

характеристик ґрунтів. Зі збільшенням загального забруднення ґрунтів спостерігається збільшення рухомості важких металів, а отже і їх доступності для рослин.

Експериментальними дослідженнями розчинності та комплексоутворення підтверджено, що фульвова кислота утворює міцні комплекси з важкими металами та встановлено константи їх стійкості. Фульватні комплекси є найбільш вірогідною формою міграції важких металів у ґрунтових розчинах поліського ландшафтно-геохімічного району з рН 5,5-6,5.

Результати експериментальних досліджень підтверджують можливість застосування штучних композиційних сорбентів для дослідження вмісту рухомих форм мікроелементів у ґрунтах.

Розроблений і запатентований спосіб визначення кадмію, нікелю, свинцю та берилію в природних водах при заданих значеннях рН методом мас-спектрометрії з індукційно-зв'язаною плазмою після їх концентрування за допомогою композиційного хелатного сорбенту фосфатцелюлози (КХС-3).

РОЗДІЛ 5

Біогеохімічні особливості накопичення мікроелементів рослинністю та дикорослими грибами в умовах Київської агломерації

5.1. Біогеохімічні особливості накопичення мікроелементів рослинністю в умовах Київської агломерації

Рослини у ході свого росту та розвитку вилучають з оточуючого середовища велике число елементів, які включаються в різні біохімічні процеси в якості каталізаторів чи пасивно накопичуються в живих тканинах. Більшість елементів, що знаходяться у складі рослин в мізерних концентраціях, мають важливе значення для процесів життєдіяльності, зокрема, в нуклеїновому обміні, фотосинтезі, біосинтезі білків та ін. Вони є важливою складовою частиною ферментів, вітамінів та гормонів. Встановлено, наприклад, що в синтезі і обміні білкових речовин рослин значну роль відіграє молібден, який входить до складу ферменту нітратредуктази. При нестачі цього елемента гальмується процес відновлення нітратів, порушується нормальний хід білкового обміну. Мідь входить до складу ферментів, що контролюють окисні процеси в організмі, цинк бере активну участь в азотному обміні та гідролізі крохмалю, кобальт підвищує інтенсивність процесів дихання та фотосинтезу [13]. Завдяки своїй здатності змінювати валентність деякі метали займають центральне положення в окисно-відновних реакціях, що протікають в рослинах. Mn, Co, Cu, Ni, Zn, завдяки незаповненості валентних оболонок, здатні брати участь в вільно-радикальних реакціях, що прискорюють біохімічні процеси в клітинах.

Надходження елементів з ґрунту в рослини залежить від форм їх знаходження в ґрунті, а також від його загального хімічного та механічного складу, реакції, окисно-відновного потенціалу, зволоженості, структури, кількості органічної речовини, фізичних властивостей і біологічної діяльності ґрунтових організмів [95, 97]. Рослини засвоюють хімічні елементи в кількостях, які необхідні для виконання їх життєвих функцій. Але при цьому наявність

підвищених концентрацій певного елементу в ґрунті часто призводить до вимушеного його засвоєння, що може бути шкідливим для життєдіяльності. В той же час у рослин є різноманітні стратегії запобігання зростанню вмісту важких металів [128]. Одні види проявляють толерантність та здатні накопичувати важкі метали до високих концентрацій, інші знижують їх надлишкове надходження, використовуючи свої бар'єрні функції.

Поглинання хімічних елементів рослинами – це активний процес. Пасивна дифузія складає всього 2-3 % від загальної маси засвоєних мінеральних компонентів [138]. Важкі метали потрапляють в рослини головним чином завдяки абсорбції корінням [66]. В більшості випадків, швидкість поглинання елементів корелює з вмістом їх рухомих форм [139]. Існує також прямий обмін катіонів між ґрунтом і корінням рослин. Інтенсивність надходження металів у рослини носить змінний характер і залежить від багатьох факторів: виду та віку рослини, ґрунтових та кліматичних умов та може на порядки відрізнятися у різних органах.

Мікроелементи потрапляють у рослини не тільки через коріння, а й безпосередньо з атмосферного повітря. Надходження елементів в рослини через листя (фоліарне поглинання), відбувається, головним чином, шляхом неметаболічного проникнення через кутикулу. Ці метали можуть переноситися з листя в інші органи та тканини. При переносі катіонів у рослинах найважливішу роль грають хелатоутворюючі ліганди [139].

Незважаючи на змінність в здатності до накопичення мікроелементів, біоаккумуляція елементів рослинами має певну тенденцію. По ступеню накопичення виділяється декілька груп елементів [139]:

1. Cd, Cs, Rb – поглинаються легко;
2. Zn, Mo, Cu, Pb, Ag, As, Co – мають середній ступінь поглинання;
3. Mn Ni, Li, Cr, Be, Sb – слабо поглинаються;
4. Se, Fe, Zn, Ba, Te - важкодоступні рослинам.

Надходженню мікроелементів до рослин сприяє слабкокисле та нейтральне середовище, а також наявність органічних кислот. Аномально високі концентрації металів, що зустрічаються в живих організмах, виникають внаслідок

фізіологічних особливостей деяких видів організмів чи збагаченості металами їх середовища життя. Надлишок важких металів у рослинах може пригнічувати фотосинтез, порушувати проникність мембран і процеси амоніфікації, нітрифікації та ін., викликати відхилення у розвитку та рості. По мірі зростання концентрації ВМ спочатку затримується ріст рослин, потім спостерігається хлороз листя, який змінюється некрозами, і, нарешті, пошкоджується коренева система. Прямий вплив їх надлишку в рослинних клітинах обумовлений реакціями комплексоутворення, в результаті яких відбувається блокування ферментів або осадження білків. Дезактивація ферментативних систем відбувається в результаті заміни металу ферменту на метал-забруднювач [138]. Опосередкований вплив забруднення полягає в тому, що відбувається збіднення елементами живлення, зміна реакції ґрунту, співвідношення між формами ВМ, пригнічення мікрофлори.

Встановлено, що максимальне накопичення рослинами мікроелементів відбувається ранньою весною (молоді паростки) та восени. Весна є періодом інтенсивного росту, а отже, і максимальної взаємодії з ґрунтовими компонентами. Восени надлишок води у ґрунті сприяє появі металів (Zn, Co, Cu та ін.) в більш розчинній формі [114, 168].

Якість природного середовища за умов агломерацій великого міста, безперечно, впливає на життєдіяльність рослин. Риси специфічності умов мінерального живлення рослин в містах обумовлюються широким колом чинників, зокрема розірваністю біогеохімічних колообігів речовин, заасфальтуванням великих площ територій, наявністю в середовищі токсичних речовин, котрі можуть спричиняти вплив на системи поглинання й транспорту речовин в ґрунтах і рослинах, надмірним зростанням у ґрунті іонів натрію й хлору, що зумовлено посипанням вулиць хлоридом натрію в зимовий час, тощо. Серед описаних чинників впливу одним із пріоритетних є підвищення вмісту важких металів в ґрунтах і рослинах, спричинене сильним техногенним навантаженням на довкілля у великих містах.

Таблиця 5.1

Середній вміст (n=5-10) важких металів у газонній траві м. Києва, мг/кг золи

Місце відбору		Ni	V	Cr	Cu	Pb	Mn
ТЕЦ	1	6	4	5	11	52	320
	14	5	3	4	6	60	120
Промислові підприємства	3	5	5	5	3	40	150
	8	-	4	3	12	7	200
	11	3	3	3	3	24	140
	13	10	10	1	6	50	400
Вулиці	2	8	4	5	5	20	250
	4	4	6	5	60	40	450
	5	30	8	10	80	100	400
	7	10	6	8	30	200	250
Автостанції	6	10	20	10	40	80	250
	18	8	6	8	30	100	450
Паркові зони	9	5	4	4	5	50	500
	10	3	6	4	2	167	300
	12	6	3	6	9	42	600
	15	3	3	3	10	50	800
	16	2	5	4	3	20	100
	17	5	2	5	-	60	100
Фон [17]		2,6	3,4	3,6	13,5	5	277

Примітка: 1 – Дарницька ТЕЦ; 2 – вул. Набережна-Хрещатинська; 3 – завод «Радикал»; 4 – Одеська площа; 5 – Володимирська гірка; 6 – А/с Південна; 7 – Батієва гора; 8 – підприємство «Захід»; 9 – Маріїнський парк; 10 – Сад Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАНУ; 11 – ВАТ «Завод по переробці відходів «Енергія»; 12 – парк Пушкіна; 13 – завод Електронмаш; 14 – ТЕЦ-5; 15 – Голосіївський парк, 16 – Гідропарк; 17 – парк Київського політехнічного університету; 18 – А/с Дачна.

Найбільш інформативними для екологічних цілей є рослини, придатні за своїми фізіологічними показниками для вивчення та широко розповсюджені на даній території. Для екологічного дослідження території Київської агломерації може бути використана найбільш розповсюджена рослинність міських газонів -

Agropyron repens (пирій повзучий). Результати дослідження макро- та мікрокомпонентного складу газонної трави представлені в табл. 5.1 та 5.2. і опубліковані в роботах [26, 116].

Серед мінеральних компонентів зола газонної трави найбільше збагачена калієм – 5-10 мас%. Серед лужноземельних елементів переважає кальцій – 1-2,8 мас%, концентрація магнію дещо менша – 0,5-1,5 мас%. Вміст алюмінію та заліза незначний та коливається в межах 0,03-0,13 мас% та 0,04-0,14 мас% відповідно.

Таблиця 5.2

Середній вміст головних мінеральних компонентів у газонній траві м. Києва, мас% від сухої ваги

Ділянки досліджень	№ проби	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe
ТЕЦ	1	0,63	9,38	1,53	1,25	0,03	0,11
	14	0,70	5,61	1,32	1,00	0,07	0,06
Промислові підприємства	3	0,67	12,52	1,35	0,53	0,10	0,08
	8	0,72	7,89	2,23	1,56	0,08	0,06
	11	0,91	2,12	1,07	0,98	0,14	0,10
	13	0,60	6,39	1,04	0,49	0,03	0,04
Вулиці	2	0,83	8,61	1,36	0,71	0,07	0,08
	7	0,58	9,15	1,18	0,70	0,07	0,14
Автостанції	6	0,45	6,24	1,63	1,05	0,07	0,08
	18	0,30	10,14	1,52	0,92	0,04	0,07
Паркові зони	10	0,39	10,33	2,87	0,97	0,06	0,12
	15	0,43	6,83	1,04	1,01	0,05	0,07
	16	0,38	6,82	1,95	1,24	0,07	0,07

Примітка: нумерація точок опробування та сама, що і в табл. 5.1

Газонна трава м. Києва характеризується підвищеним вмістом цілого ряду мікроелементів – Mn, Ti, Cu, Pb. Як видно з табл. 5.1, концентрація важких металів у газонній траві м. Києва змінюється у широких межах, що пояснюється різноманіттям типів ґрунтів території міста, а також різним ступенем

техногенного впливу. Значне накопичення міді та свинцю характерне для рослин, що проростають вздовж автошляхів та на території автостанцій: Cu – 20-200 мг/кг, Pb – 30-80 мг/кг, Ni – 8-30 мг/кг. Порівняно з фоновими значеннями, пирій Київської агломерації збагачений на свинець (Кк – 4-40), в меншій мірі – нікель (Кк – 1,2-11,5). У розділі 4 даної дисертаційної роботи було показано, що при інтенсивному техногенному навантаженні збільшується число мобільних форм важких металів, що відображається на хімічному складі рослин.

Коефіцієнти біологічного поглинання важких металів для газонної трави Київської агломерації змінюються у наступних межах: для Mn – 1,1-35 (середнє – 8,2), Ni – 0,1-2,1 (1,5), V – 0,09-1,24 (0,7), Cr – 0,5-1,4 (0,9), Cu – 0,8-5,7 (3), Pb – 0,7-10 (4). Ці значення вказують, що трав'яна рослинність має тенденцію до накопичення багатьох металів. Порівнюючи отримані дані з коефіцієнтами поглинання для рослинності Українського Полісся, приведеними в роботі [17], можна відмітити, що для Київської трав'яної рослинності спостерігається більш інтенсивне накопичення мікроелементів. Усереднений ряд рухомості важких металів для пирію повзучого в межах м. Києва має наступний вигляд: Mn>Pb>Cu>Co>Ni>Cr>V, в той час як для ґрунтів: Cu>Pb>Zn>Cr>Ni>V>Mn. Різка зміна положення марганцю пояснюється фізіологічною потребою рослинного організму у цьому елементі. Таким чином, рослинність активно поглинає метали при підвищенні їх вмісту в довкіллі та виступає у якості індикатора забруднення урболандшафтів.

Накопичення мікроелементів нерівномірне по різних органах рослини (рис. 5.1., рис. 5.2.). Як було сказано раніше (розділ 3), даного роду дослідження було проведене автором на трав'янистій рослинності Голосіївського лісу. Найбільші вмісти важких металів спостерігаються у корінні рослин, особливо для полину (Наприклад, Pb–33; Cu–150 мг/кг сухої ваги) та подорожнику (Pb–54; Cu–120 мг/кг сухої ваги). Це пояснюється тим, що коріння виступає першим бар'єром для токсичних доз мікроелементів. При проникненні важких металів у коріння рослин відбувається їх хелатування і, як наслідок, зменшення рухомості [151]. Таким чином, метали не повністю транспортуються у наземну частину рослини. Згідно

наявних досліджень [67, 129], найбільша кількість важких металів затримується корінням, менше – листям і стеблом. В останню чергу накопичення спостерігається в насінні, плодах, коренеплодах і клубнях.

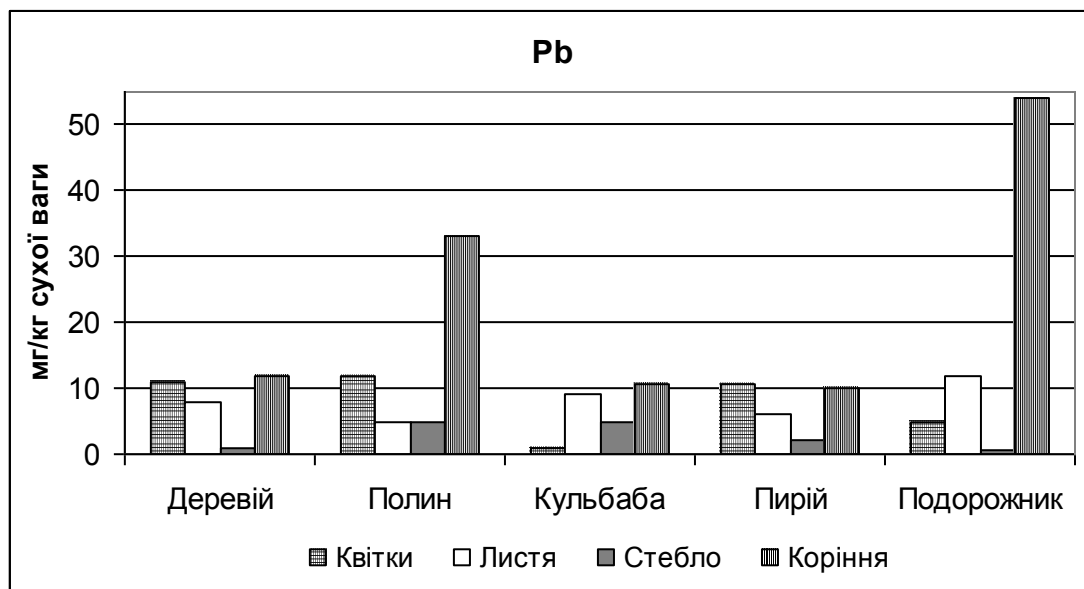


Рис. 5.1. Вміст свинцю у різних органах трав'янистих рослин

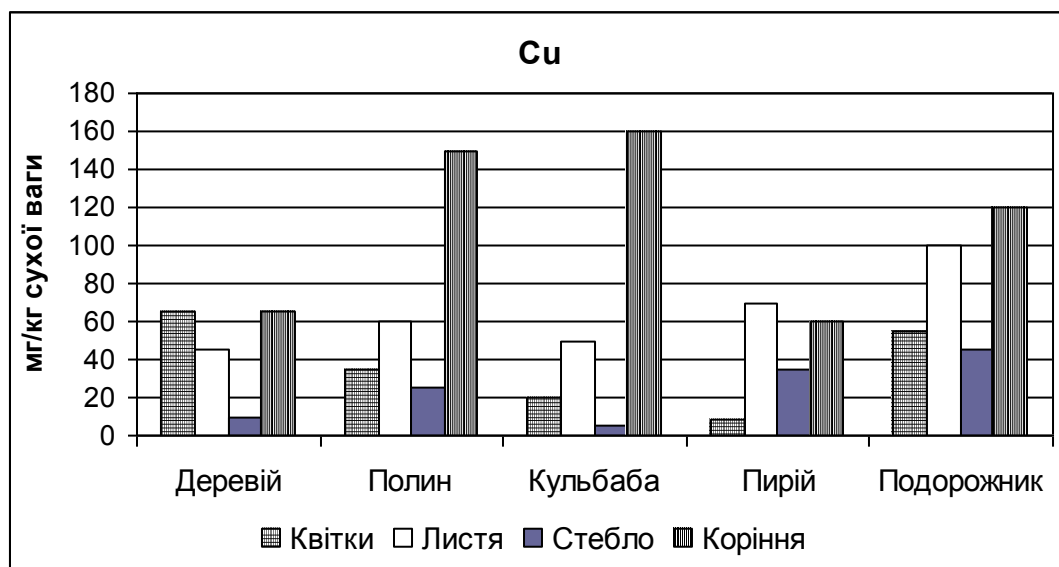


Рис. 5.2. Вміст міді у різних органах трав'янистих рослин

В даному дослідженні вміст важких металів у стеблі виявився незначний (Pb – 0,5-5; Cu – 15-50 мг/кг сухої ваги), зазвичай менший, ніж у інших органах. Надходження досліджуваних елементів у квітки і листя відбувається не тільки з

грунту, а і з техногенним пилом атмосфери, що підвищує вмісти металів у цих органах. Найбільші значення зафіксовані у листі подорожнику (Pb–12; Cu–100 мг/кг сухої ваги); високі вмісти виявлені також у квітках деревію - Pb–11; Cu–65 мг/кг сухої ваги.

Серед рослинності Київської агломерації на вміст важких металів досліджувалися також дерева. Роль дерев у містах є вкрай важливою, бо завдяки їх наявності істотно покращується склад повітря, гальмується розповсюдження токсичних викидів тощо. Тому проблема забезпечення деревних порід умовами, сприятливими для їх зростання, є актуальною і важливою. В умовах міста аж ніяк не вистачало часу для еволюційного формування фізіологічної, морфо-функціональної адаптації рослин до специфічних умов мінерального живлення. У зв'язку з цим існує нагальна потреба у вивченні особливостей стану мінеральних елементів в ґрунтах міських агломерацій, специфіки їх поглинання та транслокації в органах різних деревних порід. Це необхідно для того, щоб встановити, які види дерев найбільш придатні для їх культивування в умовах міста.

Дані хімічних визначень вмісту макрокомпонентів в опалих листках різних деревних порід представлені в табл. 5.3. Результати досліджень викладені в наукових виданнях [102, 121].

Таблиця 5.3

Вміст макроелементів у опалому листі дерев, %

Дерево	Na	K	Ca	Mg	P	S	зольність, %
<i>Populus</i> (тополя)	0,08	3,14	14,52	2,04	0,67	0,41	22,78
<i>Betula</i> (береза)	0,08	3,49	15,55	1,05	0,69	0,9	9,63
<i>Quercus</i> (дуб)	0,08	3,19	15,55	0,66	0,47	0,75	10,63
<i>Acer</i> (клен)	0,02	2,32	15,49	3,89	0,4	0,85	14,97

Вміст натрію в листках дерев свіжого опаду коливається в межах 0,02–0,08%. За вмістом калію у листках в осінній період дерева розташовуються у наступному порядку: береза (3,49 %) > дуб (3,19 %) > тополя (3,14 %) > клен

(2,2 %). Після зимового періоду відбувається винос калію із листків всіх видів дерев, концентрація натрію при цьому майже не змінюється.

Вміст лужноземельних елементів (кальцію і магнію) в свіжо-опалих листках дерев варіює у межах 14,5-15 % і 0,66–3,89 % відповідно. Найбільша кількість магнію відзначається у листках клену і тополі (3,89 і 2,04% відповідно), найменша – у дуба (0,66%). Після зимового періоду спостерігається значний винос магнію із листків тополі.

Відомо, що на міграційну поведінку макро- та мікроелементів в системі «рослина-грунт» в значній мірі впливає вміст фосфору та органічних кислот в листках та ґрунтах [23, 95]. Згідно отриманих даних, вміст фосфору в листках деревних порід становив 0,4-0,69 %.

У рослинах фосфор знаходиться в органічній та мінеральній формах. Після їх відмирання фосфорні сполуки мінералізуються, утворюючи важкорозчинні солі кальцію, магнію, заліза. Завдяки дії ґрунтових бактерій, що сприяють їх розчинності, ці сполуки знову стають доступними для рослин [95].

Таким чином, у опалих листках тополі, які пролежали зиму спостерігається сильне збіднення Mg (10 разів) і підвищення концентрації Na в 2 рази. Опалі листки берези характеризується суттєвим зменшенням кількості P (14 разів), Ca (5 разів) і S (3 рази), проте незначним накопиченням Mg (з 1,05 до 1,17%). Для листків дуба характерне чотирьохкратне збіднення на Na і таке ж збагачення на Mg. Для листків клену у весняний період спостерігається помірне збіднення (порівняно з осіннім) на всі макроелементи, окрім фосфору, для якого відбувається накопичення в 1,5 рази.

За порядком концентрації в листках різних деревних порід (табл. 5.4) мінеральні елементи можна об'єднати у три групи:

1. Елементи з підвищеною концентрацією – Mn, Ti;
2. Елементи середніх концентрацій - Zr, Cu, Zn;
3. Мікроелементи - Ni, Co, V, Cr, Mo, Pb, Se.

Таблиця 5.4

Середній вміст мікроелементів в листі дерев, мг/кг золи

Дерево	Mn	Ti	Zr	Mo	V	Cu	Pb	Zn	Cr	Se*
<i>Populus</i> (тополя)	320	210	160	3	5	20	12	50	4	11
<i>Betula</i> (береза)	980	520	42	2	4	180	20	280	3	12
<i>Alnus</i> (вільха)	800	480	40	0,4	7	8,2	8	84	-	-
<i>Viburnum</i> (калина)	240	300	300	3	6	15	3	28	-	-
<i>Quercus</i> (дуб)	3110	800	56	3	12	23	14	86	5	14
<i>Aesculus hippocastanum</i> (кінський каштан)	2200	760	50	2,4	4	10	12	80	4	-
<i>Juglans</i> (волоський горіх)	2700	820	54	2,8	6	12	10	86	5	18
<i>Acer</i> (клен)	2800	1000	110	2,6	5	18	20	30	4	12

Примітка: * - концентрація елемента подана в мкг/кг; «-» - вміст елементу знаходиться поза межами визначення методики.

Дослідження вмісту мінеральних елементів у листках різних деревних порід показує, що найбільше концентрують Mn, Ti, Zr види родів дуб, каштан, горіх у порівнянні з березою та вільхою. Листки берези збагачені, порівняно з іншими видами дерев, Cu, Zn, Pb. Найбільший вміст селену спостерігається для листків видів горіху. Мо та Cr виявлено майже в однакових кількостях у всіх досліджуваних породах дерев, окрім вільхи та калини.

Мікроелементи по-різному вилучаються рослинами із ґрунту. Показником інтенсивності надходження виступає коефіцієнт біологічного накопичення (K_n). Високі K_n в листках досліджуваних дерев характерні для Mn, V (K_n 4-12), середні значення виявлені для Cu, Zn, Mo, Pb (K_n – 1-4), низькі коефіцієнти властиві Ti, Zr, Cr, Se (K_n – 0,07-0,86). Виключення становлять листки берези, для яких виявлено інтенсивне збагачення на Cu ($K_n=11$) та Zn ($K_n=9$) (рис.5.3).

Згідно значення коефіцієнту біологічного накопичення встановлено наступні ряди інтенсивності накопичення мікроелементів деревними породами м. Києва:

Тополя - V>Mo>Zn>Cu>Pb>Mn>Cr>Se;

Береза - $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{V} > \text{Mo} > \text{Mn} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Se}$;

Вільха - $\text{V} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Mo}$;

Калина - $\text{V} > \text{Mo} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Pb}$;

Дуб - $\text{V} > \text{Mn} > \text{Mo} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Se}$;

Каштан - $\text{Mn} > \text{V} > \text{Mo} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cr}$;

Горіх - $\text{Mn} > \text{V} > \text{Mo} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Se}$;

Клен - $\text{Mn} > \text{V} > \text{Mo} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cr} > \text{Se}$.

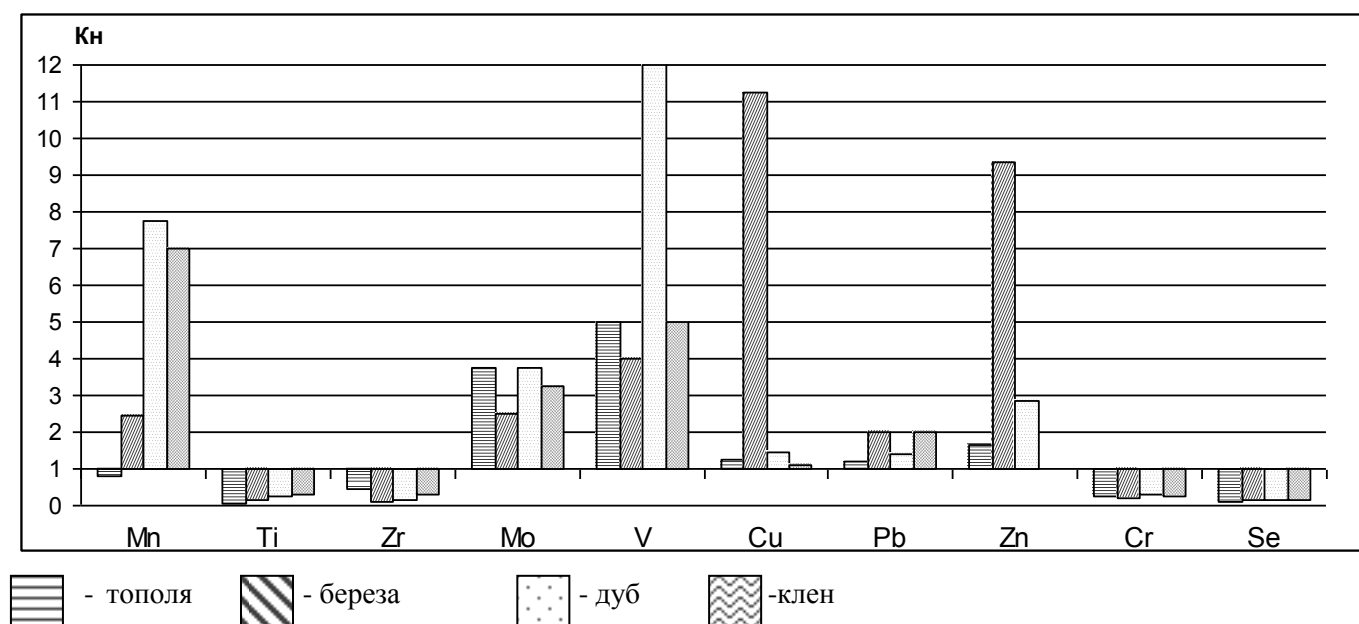


Рисунок 5.3. Коефіцієнти біологічного накопичення (K_n) мікроелементів у листі різних порід дерев.

Подібні дослідження проводилися також для деревних порід Українського Полісся, результати яких наведені у публікації А.І. Самчука зі співавторами [17]. Дані по середньому вмісту мікроелементів в золі листків дерев Київської агломерації та Українського Полісся корелюють, однак рослини м. Києва більш збагачені мікроелементами та мають вищі коефіцієнти поглинання, що обумовлене специфічними умовами міської агломерації.

Порівняння концентрацій мікроелементів у листках, зібраних у осінній та весняний періоди (рис. 5.4.), свідчить про те, що вміст Ti, Zr, Mo, V змінюється слабо (3-5 %). На противагу цьому, концентрація Cu, Zn, Mn, Pb, Se суттєво

зменшується (25-30 %) після зимівлі опалого листя. Очевидно, це обумовлене утворенням рухомих форм перерахованих вище елементів під дією фульвової кислоти. Отже останні елементи швидше надходять до ґрунту і стають доступними для рослин. Ti, Zr, Mo, V мають довший цикл перетворення, що з часом може призвести до збіднення ґрунтів цими елементами. Вивчення швидкості відновлення елементного складу ґрунтів необхідне для вирішення питання про внесення відповідних добрив.

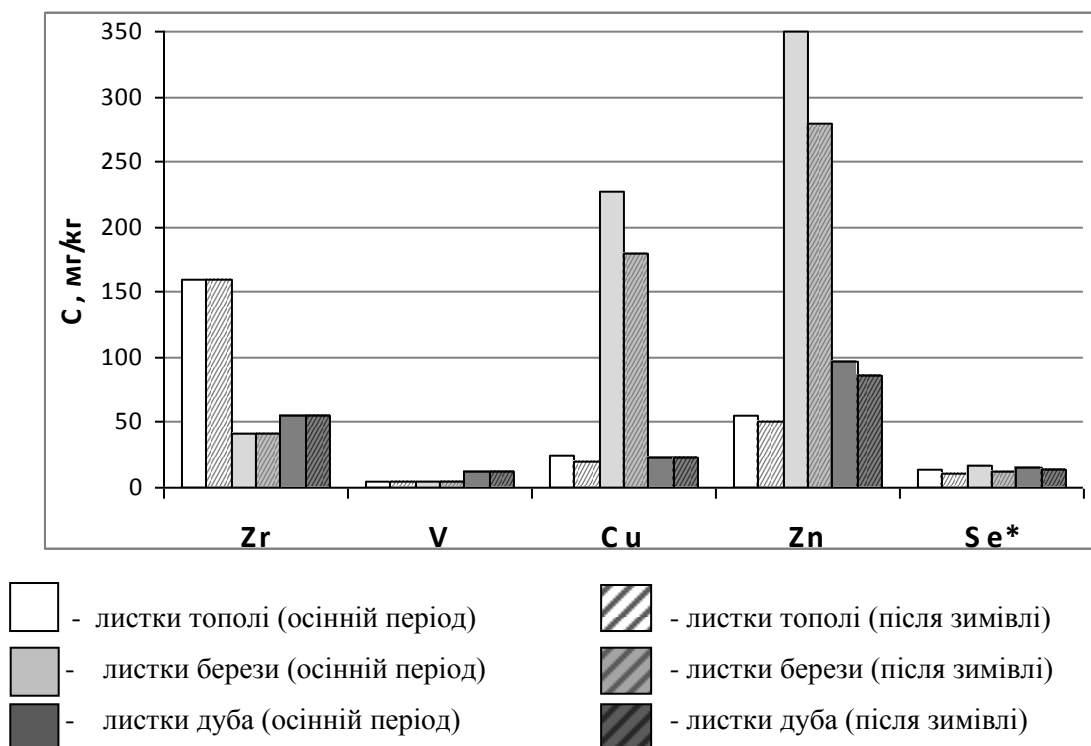


Рисунок 5.4. Середній вміст мікроелементів в опалих листках різних порід дерев у весняний і осінній періоди, мг/кг. Примітка: * - концентрація елемента подана в мкг/кг

Для дослідження рухомості важких металів нами були визначені форми їх знаходження у ґрунті (рис. 5.5.). Для всіх мікроелементів найбільша частка серед рухомих форм припадає на органічну (40-50 %), менша – на сорбовану гідроксидами (28-38 %). Для Mn, Cr, Ni фіксована форма переважає над іонно-обмінною, для Cu, Pb спостерігається зворотна тенденція. Частка водорозчинної форми незначна – 0,04 – 0,1 %. Співвідношення між рухомими формами важких

металів в ґрунтах варіює залежно від того, яка деревна порода на них зростає. Ґрунти під березами характеризуються найбільшою часткою водорозчинних (0,08-0,15%), іонно-обмінних (14-18 %) та органічних форм (46-50 %). Порівняно з іншими деревами, під тополями спостерігається підвищення частки сорбованої форми (32–38 %).

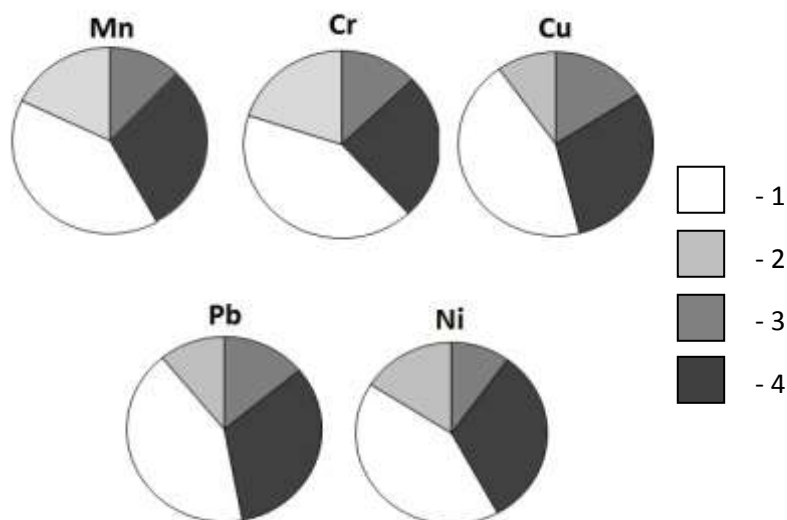


Рисунок 5.5. Рухомі форми знаходження мікроелементів у ґрунтах, %: 1 – зв'язана з органічною речовиною; 2 – важкорозчинна; 3 – йоннообмінна; 4 – зв'язана з аморфними гідроксидами

Поведінка важких металів в ґрунтах значною мірою обумовлюється наявністю і кількістю в них органічної речовини, особливо гумусових (гумінових та фульвових) кислот. Вони впливають на процеси розчинності, утворення нерозчинних і розчинних комплексних сполук, коагуляцію і екранування поверхні мінеральних часток плівками гелів.

З табл. 5.5 видно, що найбільшу кількість гумусу вміщує ґрунт під березою, а найменшу – під тополею. Цей результат показує особливості впливу листового опаду на органічний склад ґрунту. Найбільше ґрунт збагачує гумусом береза, листки якої швидко розкладаються, тоді як у тополі, де за зимовий період переважає процес мінералізації листового опаду, утворення у ґрунті гумінових речовин найменше.

Таблиця 5.5

Вміст органічної речовини у ґрунтах під деревами різних порід (%)

Дерево	Вміст органічного вуглецю	Вміст гумусу	Адсорбована вода при 100-105°C	Втрати при прокалюванні при 1000°C
Береза	3,77	6,41	1,7	10,31
Дуб	2,93	4,98	2,09	10,49
Клен	2,87	4,88	1,59	7,92
Тополя	2,48	4,21	1,44	7,41

5.2. Біогеохімічні особливості накопичення мікроелементів дикорослими грибами в умовах Київської агломерації

Макроміцети виступають невід'ємною складовою частиною лісових та паркових екосистем. Найважливішою функцією грибів в біоценозах є розклад органічної речовини. Таким чином, вони беруть активну участь у ґрунтоутворювальних процесах, визначаючи хімічний склад органічної речовини, кислотність ґрунту і, навіть, температурні характеристики [32].

Аналіз літератури свідчить, що дикорослі гриби мають здатність до активної біоабсорбції мікроелементів. У плодових тілах макроміцетів з антропогенно забруднених територій виявляють небезпечні концентрації міді, ртуті, свинцю, миш'яку, цинку та кадмію, що створює потенційну небезпеку для здоров'я людини при включенні цих грибів у трофічні ланцюги [47, 77, 91, 157]. Це відбувається завдяки ефективному механізму акумуляції елементів грибами з ґрунтів. Вона обумовлена специфічною просторовою та фізико-хімічною будовою грибниці. Така висока біоаккумулятивна здатність деяких видів дає можливість застосовувати їх для біоіндикації забруднення довкілля. Також набули широко розвитку програми використання грибів для біоремедіації [153]. Більшість дослідників вважають, що гриби акумулюють хімічні елементи майже повністю з субстрату [8, 47, 77], в той час, як мохи та лишайники, що використовуються у якості біоіндикаторів, вбирають важкі метали головним чином з атмосфери.

Поглинання грибами мікроелементів досягає максимуму в періоди інтенсивного росту міцелію та утворення плодів. З літературних даних відомо, що обмінні процеси найбільш інтенсивні в шляпках макроміцетів, тому концентрація в них мікроелементів зазвичай вища, ніж у ніжках [39, 145].

Гриби мають вибіркову властивість накопичувати елементи. Висока ступінь поглинання характерна для ртуті, кадмію, цинку, міді, селену. В літературі накопичена велика кількість матеріалу по вмісту ВМ у грибах. Інтенсивне накопичення кобальту та цинку відмічено в опеньках [145], хрому – сиріжках [129], в шампінйонах фіксується високі концентрації кадмію (в деяких випадках до 170 мг/кг), значна кількість цинку виявлена в мухоморах – до 400 мг/кг сухої ваги, вміст міді в зонтику досягає 560 мг/кг [41].

Узагальнюючи наявні літературні дані, можна виокремити головні фактори, що впливають на накопичення мікроелементів макроміцетами. Це, перш за все, видова та трофічна приналежність грибів, синергічні та антагоністичні міжелементні взаємодії, біодоступність, що визначається фізико-хімічними характеристиками субстрату.

Вмісти мікроелементів у досліджуваних дикорослих грибах можна представити у вигляді таких низхідних послідовностей:

Білий гриб - Fe>Zn>Cu>Se>Mn>Ag>Mo>Cd>Hg>As;

Дубовик Zn>Fe>Cu>Se>Ag>Mn>As>Hg>Cd;

Польський гриб Fe>Zn>Mn>Cu>Mo>Cd>Ag>Se>As>Hg;

Моховик тріщинуватий Zn>Fe>Cu>Mn>Cd>Ag>As>Se>Hg;

Маслюк звичайний Fe>Zn>Cu>Mn>Se>As>Ag>Cd>Hg;

Підосичник Fe>Zn>Cu>Mn>Ag>Se>As>Cd>Hg;

Гриб-навозник Fe>Cu>Zn >Mn>Se>Ag>Hg>As>Mo>Cd;

Гуропор синіючий (синяк) Zn>Fe>Mn >Cu >Ag >As >Mo>Hg >Se > Cd.

Як видно з наведених послідовностей, найбільші вмісти серед досліджуваних припадають на залізо, цинк, мідь та марганець. Вони є біофільними та необхідними для життєдіяльності елементами. Літературні дані свідчать, що накопичення міді плодовими тілами грибів виявлене в різних

географічних регіонах як на фонових ділянках, так і при забрудненні середовища [71, 172]. Найменші вмісти у грибах зафіксовані для високотоксичних елементів: ртуть, кадмій, миш'як. Результати досліджень викладені в роботі [120].

Особливу небезпеку представляє собою тенденція їстівних грибів накопичувати ВМ. Наприклад, найвищі вмісти елементів 1 та 2 класу небезпеки у плодових тілах білого гриба виявлені в зразках, зібраних поблизу ТЕЦ та автомагістралей (табл. 5.6). У цих грибах зафіксовані значні концентрації миш'яку (0,6-1,2 мг/кг), ртуті (0,2-0,4 мг/кг), міді (70-200 мг/кг), що на порядок вищі, ніж в лісопарку та заказнику. Це робить небезпечним їх використання у якості харчових продуктів. Вміст інших ВМ на антропогенно забруднених ділянках підвищувався в середньому у 2-5 разів.

Таблиця 5.6

Вміст мікроелементів у плодових тілах білого гриба (*Boletus edulis*) у різних місцях зростання (мг/кг сухої ваги)

Місце збору	Cu	Zn	Pb	As	Hg	Se
Зона Трипільської ТЕЦ	101-200	106-140	1-3,3	0,9-1,2	0,35-0,41	25-36
Автомагістральна зона	69-126	98-140	1,2-2,9	0,6-0,8	0,2-0,65	15-17
Масив Новобіличі (Святошинський район м. Києва)	62-110	90-120	0,9-2,1	0,3-0,6	0,16-0,20	17-20
Пуща-Водицький лісопарк	32-40	40-50	0,8-0,96	0,16-0,21	0,03-0,05	20-30
Заказник «Жуків хутір»	24-33	35-40	0,6-0,8	0,18-0,20	0,03-0,05	19-20

Загалом, отримані дані вказують на досить високий вміст токсичних елементів у плодових тілах болетальних грибів: кадмію 6,2 мг/кг у білому грибі, 10 мг/кг у моховику; ртуті, миш'яку 0,04-0,90 мг/кг у дубовику і моховику.

Таблиця 5.7

Вміст мікроелементів у плодових тілах дикорослих грибів Києво-Святошинського району (мг/кг сухої маси)

Назва гриба	Cd	Hg	As	Cu	Se
<i>Boletus edulis</i> Білий гриб	0,1-6,02	0,05-0,65	0,2-0,95	47-103	10-32
<i>Boletus luridus</i> Дубовик	0,2-5,0	0,01-0,65	0,1-0,96	44-51	25,8
<i>Xerocomus badius</i> Польський гриб	0,5-5	0,02	0,1-0,2	24-36	0,5
<i>Boletus chrysenteron</i> Моховик тріщинуватий	5-10	0,03-0,6	0,2-0,39	28-47	0,1
<i>Boletus luteus</i> Маслюк	0,5-1	0,02	0,10-0,53	2,1-2,9	1-5
<i>Agaricus campestris</i> Печериця лучна	5,0-50	1-10	1-2,1	42-180	20-50
<i>Amanita muscaria</i> Мухомор червоний	5-10	-	1,1-1,8	6-25	10-36
<i>Agaricus arvensis</i> Печериця польова	5-20	2-20	1,8-2,1	60-120	17-30

Примітка: «-» - дані відсутні

Проте порівняння вмісту токсичних елементів у болетальних грибах із даними щодо інших видів показало, що найнебезпечнішими є представники родів *Agaricaceae* (печерицеві) та *Amanitaceae* (мухоморові). В плодових тілах печериці польової та мухомора червоного зафіксовано найвищі вмісти кадмію, ртуті, миш'яку та селену (табл. 5.7). Печериці також мають значні вмісти міді.

Транспорт сполук та накопичення Hg в плодових тілах грибів обумовлює процес вибіркової взаємодії з сульфідними групами білків, або SH-групами [163, 171]. В [162] зафіксовано, що найактивніше накопичують Hg представники роду *Boletus*, наряду з *Agaricus* (печерицеві), що підтверджується і в даному

дослідженні. Кадмій в грибах пов'язаний з низькомолекулярними протеїнами [156]. Його концентратором виступають печерицеві, мухоморові [163].

В загальному, незважаючи на різноманіття механізмів, що призводять до акумуляції металів, більшість авторів приходять до висновку, що в плодових тілах грибів накопичення металів відбувається внаслідок зв'язування їх з різноманітними функціональними групами білків [115].

Таблиця 5.8

Вміст важких металів та селену у грибах парку «Феофанія», мг/кг сухої маси

Назва гриба	V	Cr	Cu	Se	Zn	Cd	Hg	Pb
<i>Coprinus comatus</i> - навозник	2,9	7,6	48	0,165	24	0,001	0,093	0,78
<i>Armillariella mellea</i> - опеньок осінній	2,4	3,2	8	2,4	31	-	0,03	1,2
<i>Macrolepiota procera</i> - гриб-зонтик	2,4	3,2	66	2,6	30	0,3	0,05	0,9
<i>Gyroporus cyanescens</i> – Гуропор синіючий	0,7	7,6	25	0,042	46	0,034	0,075	0,78

Вибірковість накопичення мікроелементів різними видами грибів добре простежується при вивченні плодових тіл, що розвивалися в близьких ландшафтно-геохімічних умовах (табл. 5.8). Гриби, які були зібрані в межах території ландшафтного парку «Феофанія», характеризуються значними варіаціями вмісту важких металів, що спричинені біологічними особливостями представників різних видів. Найвищі вмісти Cr виявлені у плодових тілах мікосимбіотрофного виду *Gyroporus cyanescens* та гумусового сапротрофа *Coprinus comatus*. Підстилковий сапротроф *Macrolepiota procera* має найвищі вмісти Cd (Кн–10), Cu (Кн–29), Pb. Значним накопиченням ртуті (Кн–1,24) та ванадію характеризується *Coprinus comatus*.

Результати проведених досліджень підтверджують вибірковий характер біоабсорбції грибами-макроміцетами важких металів. Певним видами грибів властивий певний перелік абсорбованих хімічних елементів. Таким чином, вміст мікроелементів детермінується як хімічною природою самого елементу, так і біологічними особливостями грибів.

Одержані дані та аналіз літературних джерел свідчать, що гриби є ефективним природним індикатором забруднення навколишнього середовища важкими металами, так як виступають їх колективними сорбентами. У зв'язку з тим, що представники виду *Boletales* мають здатність до накопичення Cu, Se, As, Cd, Hg, вміст цих елементів доцільно контролювати в плодових тілах дикорослих грибів на антропогенно забруднених територіях.

5.3. Способи покращення якості та захисту зелених насаджень міста від негативного впливу важких металів

Зелені насадження відіграють важливу роль у житті міста. Вони сприяють покращенню екологічної ситуації міста, поглинаючи небезпечні викиди. Пригнічення міських насаджень, особливо деревних та кущових форм, підвищує небезпеку антропогенного впливу. Тому підтримання зелених насаджень міста є край необхідним.

Міські умови характеризуються значними вмістами у повітрі, воді, ґрунтах поліутантів, в тому числі ВМ, які здатні впливати на фізіологічні функції рослин, їх зовнішній вигляд, стан, тривалість життя, порушуючи обмін речовин. Це потребує розробки методів детоксикації надлишку ВМ у ґрунтах для забезпечення нормального розвитку рослин.

Одним з найвідоміших прийомів детоксикації є внесення вапна. Воно виявило ефективність для Pb, Cu, Zn, Cd, Cr. На міграційну поведінку мікроелементів в системі «рослина-ґрунт» в значній мірі впливає вміст фосфору та органічних кислот у ґрунтах [23, 95]. Сприятливий режим фосфору у ґрунтах знижує токсичну дію ВМ, в першу чергу тих, що утворюють нерозчинні фосфати. Внесення фосфору ефективно для Cu, As, Se, Cr. Також практика свідчить, що в

більшості випадків ефективно зменшує надходження ВМ у рослини сумісне внесення вапна, органічної речовини та фосфатів.

У цьому підрозділі пропонується склад біологічно активної суміші з підвищеною ефективною дією, що посилює ріст і покращує якість рослин та може, завдяки своєму складу, мати детоксикуючий ефект в умовах підвищених концентрацій ВМ у ґрунтах міста.

Для вирішення даної задачі сумісно з Національним університетом харчових технологій запропоновано суміш дефекату цукрового виробництва, фосфатної кислоти та сильвініту.

Використаний сильвініт (м. Калуш, Івано-Франківська обл.) має наступний хімічний склад, мас. %: Al_2O_3 – 2,82, K_2O – 18,67, CaO – 3,96, MgO – 2,70, Na_2O – 17,90, SiO_2 – 12,98, Cl – 36,9. Основні компоненти - KCl та NaCl

Дефекат цукрового виробництва (Капітанський цукровий завод, Кіровоградська (Кропивницька) область) має склад, мас. %: Al_2O_3 – 3,13, K_2O – 0,20, CaO – 36,56, MgO – 1,20, Na_2O – 0,14, Fe_2O_3 – 0,77, FeO – 1,44, P_2O_5 – 0,07, H_2O у складу OH^- -груп – 3,68; втрати при прокалюванні – 46,61. Основні складові дефекату - CaCO_3 і суміш багатьох неорганічних та органічних речовин.

Запропонована суміш готується шляхом простого змішування визначених мас дефекату, фосфатної кислоти та сильвініту з наступним нагріванням до температури 105-115 °С, що забезпечує виділення із суміші хлоридної кислоти, яка шкодить ґрунтам.

Для дослідження ефективності біологічно активної суміші запропонованого складу був проведений ряд дослідів з посівами пшениці та жита.

З рис. 5.6. помітно, що домішка сильвініту в кількості 4,2-8,3 мас. % до складу суміші дефекату і фосфатної кислоти збільшує висоту сходів пшениці на 62,4-76,0 %. Додавання цієї кількості сильвініту також забезпечує схожість 80-100 %, візуально сходи пшениці при цьому мають підвищену міцність і стійкість, що є позитивним ефектом запропонованого складу. Друга серія дослідів була проведена з житом. Встановлено, що при вмісті сильвініту 4,2-8,3 мас. % у складу суміші дефекату і фосфатної кислоти спостерігається позитивний вплив на висоту

сходів жита (збільшення висоти на 74,4 %), їх якість та схожість (збільшення на 15 %).

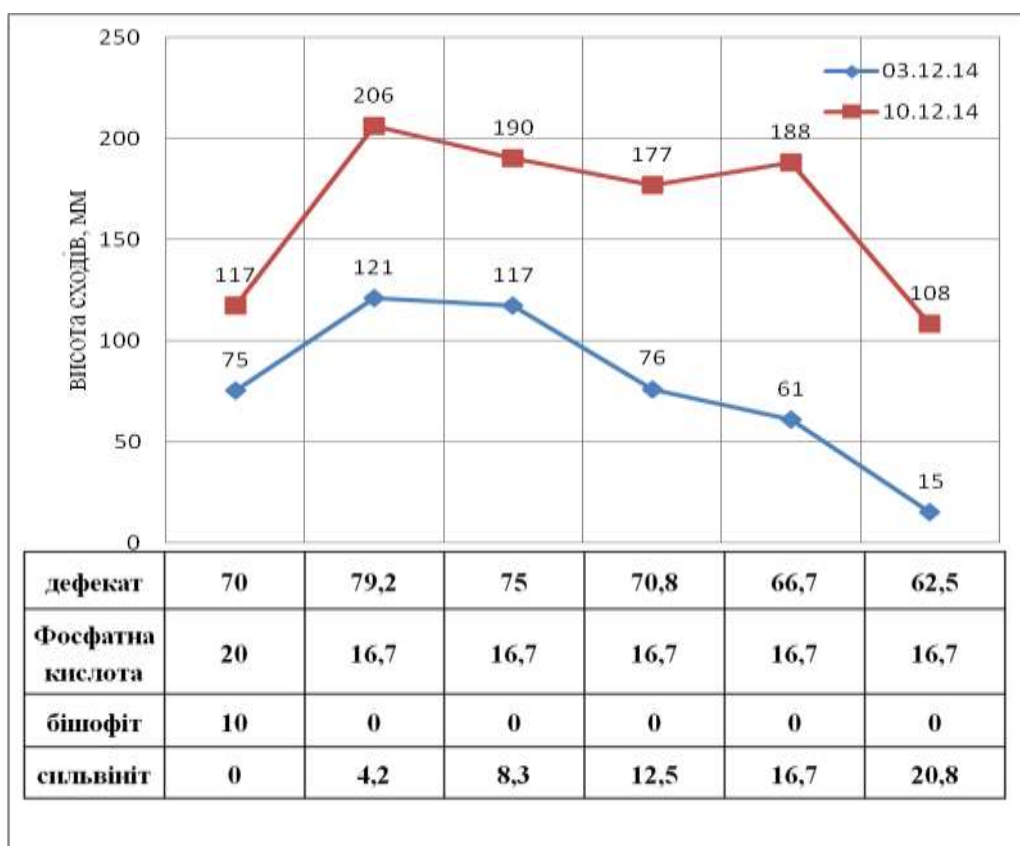


Рис. 5.6. Результати дослідження біологічної активності різного складу сумішей (склад суміші дефекату, фосфатної кислоти, бішофіту та сильвініту поданий у мас%) у дослідах з пшеницею (посів 17.11.14 р).

З рис. 5.6. очевидно, що вміст сильвініту у складі досліджуваної суміші менше 1,7 мас% і більше 8,3 мас% має низьку ефективність біологічної дії. Це відображається на висоті сходів, їх якості та кількості. Тільки вміст сильвініту 1,7 – 8,3 мас. % у складі запропонованої суміші забезпечує підвищену ефективність біологічної дії одержаних кінцевих продуктів. Такий позитивний ефект досягнуто за рахунок того, що внесена у склад суміші кількість сильвініту забезпечує наявність у цільовому складі вмісту K_2O у кількості 0,3-1,5 мас. %.

В ряді дослідів визначено оптимальний склад біологічно активної суміші, мас%: дефекаат цукрового виробництва – 91,2-75,0; фосфатна кислота – 7,1-16,7; сильвініт – 1,7-8,3.

Таким чином, запропонована біологічно активна суміш має підвищену ефективну дію, що збільшує схожість, підвищує висоту сходів, покращує якість сходів рослин, забезпечує їх оптимальне живлення. Крім цього, присутність у складі запропонованої суміші фосфорної кислоти, карбонатів та органічних речовин може сприяти зменшенню потоку ВМ у системі «грунт-рослина», захищаючи міські зелені насадження від негативного впливу надлишку цих мікроелементів.

За результатами дослідження отримано патент на корисну модель № 101668 «Склад біологічно активної суміші» (автори Перепелиця О.П., Самчук А.І., Петренко Т.В., Іщенко В.М., Вовк К.В.).

Висновок. Серед мінеральних компонентів у золі рослин переважає калій та кальцій, при чому газонна трава найбільше збагачена калієм – 5-10 %, а листя дерев - кальцієм (14,5-15,0 %). Після зимового періоду відбувається винос калію із листків всіх видів деревних порід, концентрація кальцію при цьому практично не змінюється.

Вміст мікроелементів специфічний для кожного виду дерев. *Береза* є концентраторами Cu (180 мг/кг), Pb (20 мг/кг), Zn (280 мг/кг), *Горіх* – Se (18 мкг/кг), *Дуб* – Mn (3110 мг/кг), V (12 мг/кг), *Калина* – Zr (300 мг/кг). Після зимівлі вміст Ti, Zr, Mo, V в опалих листках майже не змінюється (3-5 %), а концентрація Cu, Zn, Mn, Pb, Se суттєво зменшується (25-30 %).

Розраховані коефіцієнти біологічного поглинання свідчать, що в листі дерев інтенсивно накопичуються Cu ($K_n=11$), Zn ($K_n=9$), Mn, V ($K_n=4-12$), коефіцієнти незначні для Ti, Zr, Cr, Se ($K_n=0,07-0,86$). Трав'яна рослинність концентрує Mn, Cu, Pb.

Підтверджено, що накопичення мікроелементів нерівномірне по різних органам рослини. Найбільше вони затримуються корінням, де захисні механізми рослини не пропускають їх вище.

Встановлено вибіркового характеру біоабсорбції грибами-макроміцетами мікроелементів. Їх вміст детермінується як хімічною природою самого елемента,

так і біологічними особливостями грибів. Особливо небезпечними для застосування у якості продуктів харчування є представники родів *Agaricaceae* (печерицеві) та *Amanitaceae* (мухоморові). В них зафіксовано найвищий вміст кадмію, ртуті, миш'яку та селену.

Таким чином, рослинність та дикорослі гриби активно поглинають метали при підвищенні їх вмісту в довкіллі та виступають у якості індикатора забруднення урболандшафтів.

Для детоксикації ВМ у ґрунтах урбанізованих територій та покращення росту та розвитку рослинності запропонований наступний склад біологічно активної суміші (мас. %): дефека́т цукрового виробництва – 91,2-75,0; фосфатна кислота – 7,1-16,7; сільвіні́т – 1,7-8,3.

ВИСНОВКИ

1. В результаті вивчення особливостей розподілу мікроелементів у ґрунтах умовно чистих та техногенно забруднених діляно Київської агломерації визначено ступінь забруднення поверхневих відкладів навколо техногенних об'єктів: надзвичайно небезпечний - завод «Радикал» ($Z_c = 366$); небезпечний - Дарницька ТЕЦ ($Z_c = 40$), сміттєспалювальний завод «Енергія» ($Z_c = 35$); помірно небезпечний - ДП «Захід» ($Z_c = 30$), ТЕЦ-5 ($Z_c = 23$); допустимий рівень забруднення зафіксований вздовж автошляхів ($Z_c = 12$). Під впливом кожного об'єкту у ґрунтах сформувалися наступні геохімічні асоціації (індекси відповідають коефіцієнтам концентрації відносно фонового значення): завод «Радикал» - $Hg_{333}-Zn_{13}-Cu_{11}-Cd_{10}-Cr_6-Ni_3-Se, Pb_{2,5}$, завод «Енергія» - $Cd_{12}-Cr_7-Cu_{6,5}-Hg_6-Ni_4-Zn, Pb_3$, Дарницька ТЕЦ - $Hg_{20}-Zn_8-Cd_{7,5}-Cu_6-Pb_5-Cr_{3,5}-Ni_{2,5}$, ТЕЦ-5 - $Hg_9-Pb_6-Cu, Cd_5-Cr, Zn, Se_3$, автомагістралі - Zn, Pb_5-Hg_3-Cr, Ni_2 , підприємство «Захід» - $Pb_{14}-Cr_{11}-Hg_{10}-Zn_{9,5}-Be_5-Cu_{3,5}-V_{2,5}$.

2. Застосування профільних досліджень підтвердило, що на розподіл мікроелементів у поверхневих відкладах в межах території м. Києва впливає переважно господарська діяльність людини. Вплив ґрунтоутворювальних порід та природних геохімічних чинників проявляється менш чітко і лише в окремих випадках.

3. Показано, що небезпечність забруднення важкими металами контролюється фізико-хімічними властивостями ґрунту. Ґрунти техногенно забруднених територій Київської агломерації характеризуються низьким вмістом органічної речовини ($C_{org} = 0,86-3,65\%$) та слабко-кислими і близькими до нейтральних кислотно-лужними умовами. Ємність катіонного обміну для ґрунтів, на яких розташовані техногенні об'єкти, коливається в межах $10,20-13,26$ мг-екв/100 г ґрунту; лісопаркової зони – $16,95-31,4$ мг-екв/100 г з переважанням обмінного кальцію. Все це, у поєднанні з низькою глинистістю та переважно піщаним і супіщаним складом, спричиняють низьку здатність ґрунтів м. Києва виконувати свою санітарну функцію.

4. Забруднення ґрунтів міста призводить до порушення природного співвідношення форм знаходження важких металів. Найбільша частка металів утримується органічними речовинами (34-44% на техногенно забруднених територіях, в парковій зоні збільшується до 52 % від загального вмісту), оксидами і гідроксидами Fe і Mn (18-28 %). Виявлено, що у ґрунтах, зайнятих техногенними об'єктами, збільшується частка обмінних форм важких металів (10-18 %) порівняно з лісопарковими зонами (6-12 %). Для більшості важких металів характерне підвищення вмісту водорозчинних форм поблизу об'єктів промисловості та енергетики. Найбільш рухомі цинк та мідь.

5. Експериментальними дослідженнями розчинності та комплексоутворення з'ясовано, що фульвова кислота утворює міцні комплекси з важкими металами. Знайдені константи стійкості комплексних сполук свинцю, кадмію, цинку і цирконію з фульвовою кислотою: $\lg K_{PbFK}=19,95$, $\lg K_{CdFK}=13,6$, $\lg K_{ZnFK}=17,6$, $\lg K_{ZrFK}=21,7$. Фульватні комплекси є найбільш вірогідною формою міграції важких металів у ґрунтових розчинах поліського ландшафтно-геохімічного району.

6. Розроблено і запатентовано спосіб визначення кадмію, нікелю, свинцю та берилію в природних водах при заданих значеннях рН методом ICP-MS після їх концентрування за допомогою композиційного хелатного сорбенту фосфатцелюлози. Цей спосіб дозволяє збільшити точність, межу виявлення елементів та зменшити тривалість аналізу.

7. На основі статистичних характеристик розподілу вмісту виявлено, що концентрація мікроелементів специфічна для кожного виду дерев: Береза є концентратором Cu, Pb, Zn, Горіх – Se, Дуб – Mn, V, Калина – Zr. Пирій повзучий накопичує Mn, Cu, Pb. Для рослинності м. Києва спостерігається більш інтенсивне накопичення мікроелементів порівняно з рослинністю Київського Полісся.

8. Біоабсорбція важких металів грибами-макроміцетами носить вибіркового характер. Вміст мікроелементів у грибах детермінується хімічною природою самого елементу, біологічними особливостями грибів та вмістом цих

елементів у субстраті. Концентрація мікроелементів (As, Hg, Cu, Pb) у грибах техногенно забруднених територій на порядок вища, ніж в лісових та лісопаркових зонах. Доведена ефективність застосування вищих грибів у якості індикаторів забруднення довкілля важкими металами.

9. Одержано склад біологічно активної суміші на основі дефекату цукрового виробництва, фосфатної кислоти та сільвініту у співвідношенні, мас %: 91,2-75,0; 7,1-16,7; 1,7-8,3 відповідно. Вона сприяє покращенню росту рослин та може забезпечувати захист зелених насаджень міста від надлишку важких металів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Аболмасова А. В. Автотранспорт как основной фактор загрязнения почв придорожного пространства тяжелыми металлами // Сучасний стан регіональних екологічних проблем та шляхи їх вирішення : матеріали Міжнар. наук. конф. Одеса : ОДЕКУ, 2014. – С. 11-13.
2. Автомобильные дороги в экологических системах (проблемы взаимодействия) / Д. Н. Кавтарадзе [и др.]. М., 1999. 240 с.
3. Авцын А. П., Жаворонков А. А., Строчкова Л. С. Принципы классификации заболеваний биогеохимической природы // Арх. Патологи. 1983, № 9. С. 45-54.
4. Александрова Л. Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. Л.: Наука, 1980. 288 с.
5. Алексеев Ю. В. Тяжелые металлы в почве и растениях. Л.: Агропромиздат, 1987. 142 с.
6. Алексеенко В. А., Алексеенко А. В. Химические элементы в геохимических системах. Кларки почв селитебных ландшафтов : монографія. Ростов н/Д : Издательство Южного федерального университета, 2013. 380 с.
7. Аналітичні схеми пробопідготовки гірських порід та мінералів і визначення в них мікроелементів методом мас-спектрометрії з індукційно зв'язаною плазмою (ICP-MS) / Пономаренко О.М. [та ін.] // Мінерал. журн. 2008. 30 (4). С.97-103.
8. Арефьев С. П. Системный анализ биоты дереворазрушающих грибов. Новосибирск: Наука, 2010. 260 с.
9. Аринушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во Московского университета, 1970. 487 с.
10. Барщевский Н. Е., Купраш Р. П. Рельеф территории Киева и проблемы экологии // Геол. журн. 1991. № 2. С. 3-14.
11. Белюченко И. С. Вопросы защиты почв в системе агроландшафта // Научный журнал КубГАУ. 2014. 95(1). 32 с.

12. Бендерский Р. Н. Содержание микроэлементов Cu, Zn, Mn и Co в почвах Черкасской области УССР : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. с.-х. наук / Укр. с. – х. акад. Киев, 1970. 25 с.
13. Беус А. А., Грабовская Л. И., Тихонова Н. В. Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 1976. 248 с.
14. Бурксер Е. С., Федорова Н. Е. Роль химического состава атмосферных осадков в формировании природных вод // Гидрохимические материалы. 1955. Т. 24. С. 13-20.
15. Быстряков И. К. Методологические основы оценки экологического состояния городских почв. // Градостроительство. 1983. № 34. С. 20-26.
16. Важкі метали в ґрунтах Київського мегаполісу / Самчук А. І., Попенко Е. С., Огар Т. В., Вовк К. В. // Актуальні проблеми пошукової та екологічної геохімії: зб. тез Міжнар. наук. конф. (Київ, 1-2 липня 2014 р.) – К.: Інтерсервіс, 2014. С. 97-98.
17. Важкі метали в ґрунтах Українського Полісся та Київського мегаполісу / Самчук А. І. [та ін.]. К.: Наукова думка. 2006. 108 с.
18. Важкі метали у поверхневих відкладах Київського мегаполісу / Вовк К. В., Самчук А. І., Попенко Е. С., Огар Т. В., Манічев В. І. // Геохімія та рудоутворення. 2014. № 34. С. 92–97.
19. Вернадский В. И. Биосфера // Избранные труды по биогеохимии. М.: Мысль, 1967. 376 с.
20. Вернадский В. И. Химический состав живого вещества в связи с химией земной коры : избр. сочинения. М.: Наука, 1960. Т. 5. 400 с.
21. Використання хелатних сорбентів при геохімічному моніторингу довкілля / Самчук А. І. [та ін.] // Пошукова та екологічна геохімія. 2011. №1. С. 13-16.
22. Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. М.: Изд-во АН СССР, 1950. 289 с.
23. Виноградов А. П. Микроэлементы в жизни растений и животных. М.: Изд-во АН СССР, 1952. 320 с.

24. Вишневецький В. І., Колісник І. А., Ротач Н. П. Забруднення атмосферного повітря у м. Києві // Київський географічний щорічник. 2007. 7. С. 209–216.
25. Вовк Е. В., Огарь Т. В. Геохимический мониторинг загрязнения почв Киевской городской агломерации // Международная научно-практическая конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности в рамках первой всероссийской Недели охраны труда: матер. конф. – М.: РХТУ им Д. И. Менделеева, 2015. С. 193-196.
26. Вовк Е. В., Самчук А. И. Эколого-геохимические особенности распределения тяжелых металлов в почве и растениях Киевского мегаполиса // Якість та безпека життя і діяльності людини: стандарти, орієнтири та перспективи: Зб. тез І Всеукр. конф. молодих вчених, студентів та аспірантів (Миколаїв, 15-20 травня 2015 р.) – С. 54-56.
27. Вовк К. В., Самчук А. И. Влияние физико-химических процессов в почвах на образование мобильных форм тяжелых металлов // Сучасні напрямки геологічних досліджень в Україні: Зб. матер. молодіжної наук. конф. – Київ, 2015. С. 16.
28. Вовк К., Самчук А., Кураєва І. Екоаналітичні дослідження форм знаходження важких металів у ґрунтах Київського мегаполісу // Екологія і природокористування в системі оптимізації відносин природи і суспільства: матер. II міжнар. наук.-практ. інтернет-конф. – Тернопіль: Крок, 2015. С. 43-45.
29. Войткевич Г. В., Кизильштейн Л. Я., Холодков Ю. И. Роль органического вещества в концентрации металлов в земной коре. М.: Недра, 1983. 160 с.
30. Волощинська С. С. Біоіндикація стану забруднення довкілля важкими металами (на прикладі автомагістралі «Київ-Варшава») // Вісник Дніпропетровського університету. Біологія. Екологія. 2008. 16 (2). С. 24-28.
31. Вопросы загрязнения и устойчивости почв / Егоров О. С. [и др.] // Минералогический журнал. 1996. 18 (5). С. 68-75.

32. Воробьева Л. А., Лобанова Е. А., Новых Л. Л. Подвижность железа и свинца. // Геохимия тяжелых металлов в природных и техногенных ландшафтах. М.: Изд-во МГУ, 1989. С. 5-12.
33. Галецкий Л. С., Егорова Т. М. Региональный эколого-геохимический анализ влияния тяжелых металлов промышленных отходов на состояние окружающей среды Украины // Екологія та охорона довкілля. 2008. № 5. С. 16-26.
34. Галицкий В. Н., Давыдчук В. С., Шевченко В. Н. Ландшафты пригородной зоны города Киева и их рациональное использование. К.: Наукова думка, 1983. 242 с.
35. Геологія і корисні копалини України: атлас: масштаб 1 : 5 000 000 / ред. Л. С. Галецький; Нац. акад. наук України, М-во екології та природ. ресурсів України. – К.: Видавниче та рекламне агентство "Златограф", 2001. – 168 с.
36. Геохимические аспекты состояния геологической среды Киевской промышленно-городской агломерации / Зарицкий А. И. [и др.] // Геологический журнал. 1991. № 2. С. 34-42.
37. Геохімічний моніторинг забруднення довкілля в зонах ризику агломерації Київського мегаполісу / Самчук А. І., Огар Т. В., Вовк К. В., Стадник В. О., Манічев В. Й. // Геолого-мінералогічний вісник Криворізького національного університету. 2014. № 1-2 (31-32). С. 79-84.
38. Геохимия окружающей среды/Саэт Ю.Е.[и др.]. М.: Недра, 1990. 325с.
39. Герштанский Н. Д. Экология грибов-макромицетов Астраханской области: дисс. на соискание уч. степени д-ра биол. наук. Астрахань, 2006. 261 с.
40. Гігієнічна оцінка забруднення атмосферного повітря в зоні впливу міських вулиць різних категорій / Кіреєва І. С. [та ін.]. К.: МОЗ, 2005. 6 с.
41. Гладышев В. П., Мордвинова Н. М., Колесникова Е. В. Мониторинг тяжелых металлов в грибах и грибной про-дукции Томской области // Гигиена и санитария. 2001. №4. С.51-53.
42. Глазовская М. А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. М.: Высшая школа, 1988. 250 с.

43. Глазовская М. А. Методологические основы оценки эколого-геохимической устойчивости почв к техногенным воздействиям. М.: Изд-во Московского ун-та, 1997. -
44. Глазовская М. А. Принципы классификации почв по опасности их загрязнения тяжелыми металлами // Биологические науки. 1990. № 9. С. 38-52.
45. Гольдшмидт В. М. Сборник статей по геохимии редких элементов. М.-Л.: ГОНТИ, 1938. 168 с.
46. Горбунов Н. И. Минералогия и коллоидная химия почв. М.: Наука, 1974. 314 с.
47. Гродзинська Г. А., Самчук А. І., Сирчін С. О. Вміст мінеральних елементів у болетальних грибах // Вісник НАН України. 2010. № 6. С. 29-35
48. Гукалов В. Н. Оценка состояния тяжелых металлов в черноземах южно-европейской группы степной почвенно-биоклиматической области в системе агроландшафта : дисс. на соискание уч. степени доктора с.-х. наук. Москва, 2015. 350 с.
49. Гуцуляк В. М. Ландшафтна екологія: геохімічний аспект: навч. посібник. Чернівці: Рута, 2002. 272 с.
50. Демчишин М. Г. Геологическая среда Киева // Геол. журн. 1991. № 2. С. 14-24.
51. Долін В. В. Самоочищення наземних екосистем Українського Полісся від радіаційного забруднення : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня доктора геол. наук : спец. 21.06.01 – екологічна безпека. Київ, 2004. 37 с.
52. ДСТУ 4287:2004 Якість ґрунту. Відбирання проб. Київ : Держспоживстандарт України, 2005. 5 с. (Національний стандарт України).
53. Евдокимова Т. А., Мозгова Н. П., Агеева Т. А. Миграция и трансформация соединений меди и никеля и их влияние на физико-химические свойства почвы // Труды V Всесоюзного совещания по исследованию миграции загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. М., 1989. С. 278-284.
54. Екологічний паспорт Дарницького району м. Києва станом на 01 липня 2015 р. [Електронний ресурс]. URL:

http://darn.kievcity.gov.ua/files/2015/7/31/ekologicgnyj_pasport.pdf (дата звернення 04.10.2017).

55. Екологічний паспорт Києва (2012 р.) [Електронний ресурс]. URL: http://menr.gov.ua/docs/protection1/kyiv/Kyiv_ecopasport_2012.doc (дата звернення 15.03.2015).

56. Екологічні проблеми Київських водойм і прилеглих територій / Романенко О. В. [та ін.]. К.: Наукова думка. 2015. 190 с.

57. Еколого-геохімічні дослідження об'єктів довкілля України / за ред. Е. Я. Жовинського, І. В. Кураєвої. К.: Альфа-реклама, 2012. 156 с.

58. Желновач А. Н. Анализ особенностей и последствий влияния автотранспортных систем на почвы и водную среду // Сучасний стан регіональних екологічних проблем та шляхи їх вирішення: матер. Міжнар. наук. конф. молодих вчених. Одеса: ОДЕКУ, 2014. – С. 88-90.

59. Жовинский Э. Я., Кураева И. В. Геохимия фтора (прикладное значение). Киев: Наукова думка, 1987. 158 с.

60. Жовинский Э. Я., Кураева И. В., Новикова Л. Б. Подвижность разных форм цинка, меди, кобальта и никеля в почвах Украины // Минералогический журнал. 1996. 18 (5). С. 57-68.

61. Жовинський Е. Я., Кураєва І. В. Геохімія важких металів у ґрунтах України. Київ: Наукова думка, 2002. 213 с.

62. Жук О. А., Язвинська М. В., Радченко А. І. Вплив Київського мегаполісу на міграцію важких металів у ґрунтах прилеглих рекреаційних зон // Мінералогічний журнал. 2007. 29 (4). С. 75-81.

63. Закономірності розподілу важких металів у ґрунтах урбанізованих територій / Войтюк Ю. Ю., Злобіна К. С., Вовк К. В., Матвієнко О. В. // Сучасна геологічна наука і практика в дослідженнях студентів і молодих фахівців: Матер. XIII Всеукр. наук.-практ. конф. - Кривий Ріг: Видавничий центр Криворізького національного університету, 2017. С.61-64.

64. Иванов В. В. Экологическая геохимия элементов: справочник. М.: Недра, 1996. Кн. 3. 352 с.

65. Иванов В. И. Экология и автомобилизация. М.: Недра, 1989. 125 с.
66. Ильин В. Б. Биогеохимия и агрохимия микроэлементов Mn, Cu, Mo, V в южной части Западной Сибири. Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1973. 390 с.
67. Ильин В. Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1991. 151 с.
68. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях / пер. с англ. Гринчук Д. В., Янин Е. П. М.: Мир, 1989. 439 с.
69. Карпухин А. И., Яшин И. М., Черников В. А. Формирование и миграция комплексов водорастворимых органических веществ с ионами тяжелых металлов в таежных ландшафтах Европейского Севера // Изв. ТСХА. 1993. Вып. 2. С. 107-126.
70. Касимов М. В. Экогеохимия городских ландшафтов. М: изд. Моск. ун-та, 1995. 343 с.
71. Катаева М. Н. Содержание некоторых химических элементов в плодовых телах макромицетов горных тундр Полярного Урала // Микология и фитопатология. 2010. Т. 44. С. 240-247.
72. Клебанова Н. С., Клебанов Д. О. Вплив пересувних та стаціонарних джерел викидів забруднювальних речовин на якість атмосферного повітря в місті Києві в 2009-2010 роках // Наук. праці УкрНДГМІ. 2011. Вип. 260. С. 235 – 249.
73. Ковалевский А. Л. Биогеохимия растений. Улан-Удэ: Бурятское изд-во, 1969. 160 с.
74. Ковальский В. В. Геохимическая экология: очерки. М.: Наука. 1974. 300 с.
75. Ковда В. А., Якушевская И. В., Тараканов А. Н. Микроэлементы в почвах Советского Союза. М.: Изд-во Моск. ун-та. 1959. 67 с.
76. Копытенкова О. И., Леванчук А. В. Метод контроля качества среды обитания в мегаполисе//Успехи современного естествознания. 2006. №9. С. 59-61.
77. Костычев А. А. Возможность использования базидиальных макромицетов в качестве биоиндикаторов загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами и мышьяком // Вестник ОГУ. 2009. № 1. С. 108-112.

78. Крупкий Н. К., Александрова А. М. К вопросу об определении подвижных форм микроэлементов // Микроэлементы в жизни растений, животных и человека: Тр. координац. совещ. проблемной коллегии АН УССР. К. : Наук. думка, 1964. 325 с.
79. Крюченко В. А. Некоторые результаты радиоэкологических исследований в Киеве после чернобыльской аварии // Геологический журнал. 1991. № 2. С. 43 – 49.
80. Кузнецов В. А., Шимко Г. А. Метод постадийных вытяжек при геохимических исследованиях. Минск : Наука и техника. 1990. 65 с.
81. Кураева И. В. Геохимические показатели экологического состояния загрязненных почв // Вісник Дніпропетровського університету. Серія: геологія, географія. 2016. 24 (2). С. 61–69.
82. Кураева И. В. Загрязнение почв урбанизированных территорий Украины тяжелыми металлами // Минер. журн. 1997. 19 (2). С. 43-51.
83. Кучерявий В.П. Екологія: навч. посібник. Львів : Світ, 2000. 500 с.
84. Ладонин Д. В. Соединения тяжелых металлов в почвах – проблемы и методы изучения // Почвоведение. 2002. №6. С. 682-692
85. Лисник В. Г. Ландшафтная дифференциация техногенных радионуклидов: геоинформационные системы и модели : автореф. дисс. на соискание науч. степени д. геогр. наук. М. 2008. 40 с.
86. Литогеохимические особенности донных отложений г. Киева и формы нахождения в них тяжелых металлов / Акимова О. Р., Кураева И. В., Самчук А. И., Вовк Е. В. // Техногенно-екологічна безпека та цивільний захист. 2014. Вип. 7. С. 72-81.
87. Лукашев В. К. Искусственные сорбенты в прикладной и экспериментальной геохимии. Минск: Навука і техника, 1992. 311 с.
88. Лукашев К. И., Лукашев В. К. Геохимия ландшафтов. Минск: Выш. Шк., 1972. 359 с.
89. Лукашев В. К., Лукашев К. И. Использование ионообменных смол при геохимических поисках // Докл. АН БССР. 1978. 22 (6). С. 544 - 546.

90. Люта Н. Г. Особливості оцінки і моніторингу еколого-геохімічного стану ґрунтів і донних відкладів у сучасних умовах (на прикладі Київської промислово-міської агломерації (ПМА)) // Збірник наукових праць УкрДГРІ. 2010. № 3-4. С. 172.
91. Макромицеты: лекарственные свойства и биологические свойства / под ред. Вассера С. П. - К., 2012. 285 с.
92. Малишева Л. Л. Ландшафтно-геохімічна оцінка екологічного стану територій: монографія. К.: РВЦ «Київський університет», 1997. 264 с.
93. Миграция Cu, Pb и Zn в почвенных системах с разным содержанием гумуса / Самчук А. И. [и др.] // Минер. Журнал. 29 (1). 2007. С. 90-94.
94. Микроэлементозы человека / А. П. Авцын [и др.] // М.: Медицина, 1991. 496 с.
95. Минеев В. Г. Агрохимия. М.: Изд-во МГУ, 1990. 486 с.
96. Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М.: Госуд. научно-технич. изд-во литературы по геологии и охране недр. 1957. 870 с.
97. Мицкевич Б. Ф. Геохимические ландшафты Украинского щита. Киев: Наук. думка. 1971. 174 с.
98. Мицкевич Б. Ф., Сущик Ю. Я., Самчук А. И. Физико-химические условия формирования экзогенных ореолов и потоков рассеивания бериллия. Киев: Наукова думка, 1984. 175 с.
99. Мотузова Г. В. Загрязнение почв и сопредельных сред. М.: Изд-во МГУ, 2000. – 71 с.
100. Мотузова Г. В., Безуглова О. С. Экологический мониторинг почв. М.: Академический проект; Гаудеамус, 2007. 237 с.
101. Мур Дж., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах: Контроль и оценка влияния: пер. с англ. М.: Мир, 1987. 228 с.
102. Накопление макро- и микроэлементов в листьях различных древесных пород, произрастающих в Киевском мегаполисе / Самчук А. И., Вовк К. В., Гродзинская А. А., Стадник В. А. // Современные проблемы состояния и

эволюции таксонов биосферы: Тр. Биогеохим. лаб. М.: ГЕОХИ РАН, 2017. Т. 26. С. 433-439.

103. Наумов Г. Б., Риженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 240 с.

104. Нестеров Г. І. Ґрунти Голосіївського лісу // Екологія Голосіївського лісу. К.: Фенікс, 2007. С. 141-147.

105. Огар Т. В. Важкі метали в зоні аерації Українського Полісся : дис. на здобуття наук ступ. канд. геол. наук : спец. 04.00.02 – геохімія. К. 2011. 198 с.

106. Перельман А. И. Геохимия ландшафта. М. : Высш. шк., 1989. 526 с.

107. Перепелиця О. П. Екогеохімія та ендоекологія елементів. К.: ПП Авокадо, 2004. 735 с.

108. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. М.: Химия, 1990. Кн. 2. С. 481-846.

109. Пинский Д. Л. Физико-химические аспекты мониторинга тяжелых металлов в почвах // Региональный экологический мониторинг. М.: Наука, 1983. С. 114-120.

110. Подвижные формы тяжелых металлов в почвах Киевского Полесья / Самчук А. И. [и др.] // Геол. журн. 1993. № 1. С. 81-86.

111. Полинов Б. Б. Геохимические ландшафты: избр. тр. М.: Изд-во АН СССР. 1956. 751 с.

112. Птюшкин А. Н. Комплексное геоэкологическое исследование загрязнения трассы строящейся кольцевой автомобильной дороги вокруг Санкт-Петербурга: дисс. ... канд. техн. наук. Санкт-Петербург, 2007. 132 с.

113. Пятницкий Н. В. Теоретические основы аналитической химии. Киев: Вища школа. 1978. 264 с.

114. Рэуце, К., Кырстя С. Борьба с загрязнением почвы. М.: Агропромиздат, 1986. 221 с.

115. Сазанова К. В., Великова В. Д., Столярова Н. В. Накопление тяжелых металлов грибами. Экологическая и видовая специфичность, механизмы

аккумуляции, потенциальная опасность для человека // Токсикология. 2017. Т. 18. С. 336-361.

116. Самчук А., Вовк Е. Эколого-геохимические особенности распределения тяжелых металлов в почве и растениях Киевского мегаполиса // Modern Science-Moderni věda. 2015. № 1. С. 142-149.

117. Самчук А. И., Бондаренко Г. Н., Долин В. В. Физико-химические условия образования мобильных форм токсичных металлов в почвах // Минер. журн. 1998. 20 (2). С. 48-59.

118. Самчук А. И., Вовк Е. В. Растворимость и комплексообразование в системе «гидроксид металла-фульвовая кислота-вода» // Сучасна геологічна наука і практика в дослідженнях студентів і молодих фахівців: Матер. XIII Всеукр. наук.-практ. конф. - Кривий Ріг: Видавничий центр Криворізького національного університету, 2017. С.14-17.

119. Самчук А. І., Вовк К. В., Акімова О. Р. Форми знаходження важких металів у ґрунтах зон екологічного ризику м. Києва // Геохімія та рудоутворення. 2015. Вип. 35. С. 63-68.

120. Самчук А. І., Вовк К. В., Попенко Е. С. Есенціальні елементи в рослинах і грибах // Ідеї та інновації в системі наук про Землю: Зб. матер. VII Всеукр. молодіжної наук. конф. – К., 2017. С. 84-85.

121. Самчук А. І., Гродзинська Г. А., Вовк К. В. Акумуляція макро- і мікроелементів у листках різних деревних порід в умовах Київського мегаполісу // Екологія та ноосферологія. 2015. 26 (1-2). С. 34-43.

122. Самчук А. И., Маничев В. И., Кураева И. В. Формы нахождения тяжелых металлов в почвах техногенно загрязненных территорий на примере Артемовского и Днепропетровского металлургических комбинатов // Поисковая и экологическая геохимия. 2004. № 4. С. 11-14.

123. Самчук А. И., Огарь Т. В., Дмитренко К. Э. Формы нахождения тяжелых металлов в почвах Украинского Полесья // Пошукова та екологічна геохімія. 2007. № 2. С. 46 – 49.

124. Самчук А. И., Пилипенко А. Т. Аналитическая химия минералов. К.: Наукова думка, 1982. 200 с.
125. Сапрыкин Ф. Я. Геохимия почв и охрана природы // Геохимия, повышение плодородия и охрана почв. Л.: Недра, 1984. 231 с
126. Сауков А. А. Геохимия. Л.: Госгеолиздат, 1951. 347 с.
127. Селен та його асоціації з важкими металами в об'єктах докiлля / Самчук А. І., Огар Т. В., Попенко Е. С., Вовк К. В. // Геохімія та рудоутворення. 2014. № 34. С. 85-91.
128. Сибиркина А. Р. Биогеохимическая оценка содержания тяжелых металлов в сосновых борах Семипалатинского Прииртышья : дисс. на соискание ученой степени док. биол.наук., спец : 03.02.08 – экология. Омск. 2014. 496 с.
129. Сибиркина А. Р. Биогеохимическая оценка содержания тяжелых металлов в листьях кустарниковых растений соснового бора Семипалатинского Прииртышья // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2013. 11 (58). С. 74-77.
130. Соботович Е. В., Белёвцев Р. А. Ядерна енергетика і наслідки Чорнобильської катастрофи // Вісник НАН України. 2009. №4. С.29-39.
131. Солдатов В. С., Сергеев Г. И. // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. 1990. 35 (1). С. 101-106.
132. Сорокина Е. П. Техногенные аномалии в почвах городов как индикатор загрязнения атмосферы промышленными выбросами // Исследование окружающей среды геохимическими методами. М.: ИМГРЭ. 1982. – С. 25-42.
133. Сорокина О. И. Тяжелые металлы в ландшафтах г. Улан-Батора: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. геогр. наук : спец. 25.00.23 - Физическая география и биогеография, география почв и геохимия ландшафтов. Москва, 2013. 24 с.
134. Степанова М. Д. Микроэлементы в органическом веществе почв. Новосибирск: Наука, 1976. 105 с.
135. Токсикология : учебное пособие / сост. И. Н. Полина. Сыктывкар: СЛИ, 2012. 128 с.

136. Тюрин И. В. К методике анализа для сравнительного изучения состава почвенного гумуса // Труды Почвенного ин-та им. В.В. Докучаева. 1951. Т. 38. С. 5-21.
137. Тяжелые металлы в почвах Киевского мегаполиса / Самчук А. И., Вовк К. В., Кураева И. В., Стадник В. А., Красюк О. П. // Современные проблемы геохимии, геологии и поисков месторождений полезных ископаемых: матер. Междунар. науч. конф.– Минск: Право и экономика, 2017. Ч. 2. С. 114-116.
138. Тяжелые металлы в почве и растениях [Электронный ресурс]. URL: <http://biofile.ru/bio/22393.html> (дата звернення 05.06.2017).
139. Тяжелые металлы в системе элемент – почва - зерновые культуры / Соколова О. Я. [и др.] // Вестник ОГУ. № 4. 2006. С. 106-110.
140. Ферсман А. Е. Избранные труды АН СССР. М.: АН СССР. 1960. Т. 5. 860 с.
141. Фізико-хімічні властивості ґрунтів в умовах Київського мегаполісу / Луцишин О. Г. [та ін.] // Доповіді Національної академії наук України. 2011. № 3. С. 197-204.
142. Форми знаходження важких металів у техногенно забруднених ґрунтах міських агломерацій / Самчук А. І., Кураєва І. В., Войтюк Ю. Ю., Матвієнко О. В., Вовк К. В. // Мінералогічний журнал. 2016. 38 (4). С. 66-74.
143. Фролов В. Т. Литология: учеб. пособие. М.: Изд-во МГУ, 1993. Кн. 2. 432 с.
144. Хіміко-аналітичні особливості визначення рідкісноземельних елементів методом мас-спектрометрії в базит-ультрабазитах / Самчук А. І., Сукач В. В., Огар Т. В., Вовк К. В. // Збірник наукових праць УкрДГРІ. 2014. № 3-4. С. 168-177.
145. Цветнова О. Б., Щеглов А. И. Грибы - биоиндикаторы техногенного загрязнения // Природа. 2002. №11. С. 39-46.
146. Черненко Т. В. Реакция лесной растительности на промышленное загрязнение. М.: Наука, 2002. 115 с.

147. Шейкина Е. Ю., Мислюк О. А. Экологическая оценка загрязнения городских почв тяжелыми металлами вдоль основных транспортных магистралей города Черкасы // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. 2008. № 1. С. 17-21.
148. Щербина В. В. Основы геохимии. М.: Недра. 1972. 296 с.
149. Экология города: учебник / под ред. Ф. В. Стольберга. К.: Либра, 2000. 464 с.
150. Эколого-геохимические исследования природных сред в условиях городской агломерации / Жовинский Э. Я. [и др.] // К.: Препр. ИГФМ. 1991. 57 с.
151. Ягодин Б. А. Питание растений // Агрохимия. М.: Агро-промиздат, 1989. С. 33-94
152. Яцимирский К. Б. Устойчивость комплексных соединений в водных растворах // Успехи химии. 1953. 22 (4). С. 410-416.
153. Bioremediation of heavy metal pollution by edible fungi: a review / Liu J. F. [at al.] // Ying Yong Sheng Tai Xue Bao. 2011. 22 (2). P. 543-548.
154. Buekens A., Schoeters J. Thermal Methods in Waste Disposal. EEC, Brussels, 1984. 231 p.
155. Calvet R., Bourgeois S., Msaky J. J. Some experiments on extraction of heavy metals present in soil // Intern. J. Environ. Anal. Chem. 1990. 39. P. 31-45.
156. Esser J., Brunnert H. Isolation and partial purification of cadmium-binding components from fruiting bodies of *Agaricus bisporus* // Environ. Pollut. 1986. Vol. 41. P. 263-275.
157. Falandysz J., Bielawski L. Mercury content of wild edible mushrooms collected near the town of Augustow // Polish J. Environm. Studies. 2001. 10(1), P. 67-71.
158. Garcia-Miragaya J. R., Cardenas A. L. Surface loading effect on Cd and Zn sorption by kaolinite and montmorillonite from low concentration solutions // Water, Air, Soil Pollut. 1986. 27. P. 181-190.

159. Harrisson R. M., Laxen D. P. H., Wilson S. J. Chemical associations of lead, cadmium, copper and zinc in street dusts and roadside soils // *Environ. Sci. and Technol.* 1981. №15. P. 1378-1383.
160. Jong-Woo Choi, Eun-Jin Yoo, Jee-young Kim Pb concentrations and isotopic compositions in the soil and sediments around the abandoned mine in southwest of Korea // *Journal of Agricultural Chemistry and Environment*. 2013. Vol. 2, № 4, P. 101-108.
161. Kabata-Pendias A., Pendias H. Trace elements in soils and plants. London; New York: CRC, Boca Raton, 2001. 413 p.
162. Kalač P., Svoboda L. A review of trace element concentrations in edible mushrooms // *Food Chemistry*. 2000. Vol. 69. P. 273—281.
163. Kojo M., Lodenius M. Cadmium and mercury in macrofungi—mechanism of transport and accumulation // *Angewandte botanik*. 1989. Vol. 63. P. 279—292.
164. Landscape geochemical estimation of city ecological state / Malysheva L. [at al.] // *Landscape transformation in Europe: practical and theoretical aspects: IALE International Conference*. Warsaw, 1996. P. 67 – 75.
165. Lovering T. G. Lead in the Environment. Washington: United States Government printing office, 1976. 262 p.
166. McLaren, R. G., Crawford D. V. Studies on soil copper: II. the specific adsorption of copper by soils // *J. Soil Sci.* 1973. 24. P. 443 - 452.
167. Mitko Voutchkov Heavy metals in soils around the Cement factory in Rockfort, Kingston, Yamaica // *International Journal of Geosciences*. 2011. 2. P.48 - 54.
168. Mitsios I. K., Danalatos N. G. Bioavailability of trance elements in relation to root modification in the rhizosphere // *Trace elements in the environment: biogeochemistry, biotechnology, and bioremediation* / ed. by M. N. V. Prasad, K. S. Sajwan, R. Naidu. Bosa Raton, London, New York: CRC Press, Taylor & Fran-sis Group, 2006. Chapter 2. P. 25-37.
169. Schnitzer M., Skinner S. Organo-metallic interactions in soils. 1. Reactions between a number of metal ions and the organic matter of a podsoi Bh horizon // *Soil sci.* 1963. Vol. 96, № 2. P. 86 - 94.

170. Shuman L. M. Zinc, manganese and copper in soils fractions // Soil Sci. 1979. Vol 127, № 1. P. 25 – 34.
171. Stopford W. Industrial exposure to mercury // The biogeochemistry of mercury in the environment. Topics in environmental health / Ed. J. O. Nriagu. Amsterdam; New York; Oxford, 1979. Vol. 3. P. 367—397.
172. Svoboda L., Zimmermanova K., Kalač P. Concentrations of mercury, cadmium, lead and copper in fruiting bodies of edible mushrooms in an emission area of a copper smelter and a mercury smelter // Sci. Tot. Environ. 2000. Vol. 246. P. 61—67.
173. Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particular trace metals // Anal. Chem. 1979. 51. P. 844-850.