

Національна академія наук України
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П.Семененка

Вовк Катерина В'ячеславівна

УДК 550.42:504 (477)

**ГЕОХІМІЯ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ В ОБ'ЄКТАХ ДОВКІЛЛЯ
КИЇВСЬКОЇ АГЛОМЕРАЦІЇ**

Спеціальність 04.00.02 - геохімія

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата геологічних наук

Київ-2018

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П.Семененка НАН України

Науковий керівник: доктор хімічних наук, старший науковий співробітник
Самчук Анатолій Іванович,
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, головний науковий співробітник відділу геохімії техногенних металів та аналітичної хімії

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, кандидат геолого-мінералогічних наук, старший науковий співробітник
Яковлев Євген Олександрович,
Інститут телекомунікацій і глобального інформаційного простору НАН України, головний науковий співробітник відділу природних ресурсів

доктор геологічних наук, професор
Долін Віктор Володимирович,
ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», головний науковий співробітник відділу екологічної геології та термодинаміки геосфер

Захист відбудеться « 03 » липня 2018 р. о 10⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.203.01 при Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України за адресою: 03680, м. Київ-142, пр. акад. Палладіна, 34. Тел./факс: +38 (044) 424-12-70. Електронна пошта: office.igmr@gmail.com, d26.203.01@gmail.com.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України за адресою: 03680, м. Київ-142, пр. акад. Палладіна, 34.

Автореферат розісланий « » 2018 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.203.01

кандидат геологічних наук



І.А. Швайка

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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. Мета роботи - встановити основні закономірності розподілу мікроелементів на техногенно забруднених та умовно чистих територіях Київської агломерації, визначити показники їх рухомості та біогеохімічні індикатори для оцінки стану довкілля.

Для досягнення цієї мети були поставлені наступні задачі дослідження:

1. Виявити особливості розподілу мікроелементів у поверхневих відкладах умовно чистих і техногенно забруднених територій Київської агломерації.
2. Визначити показники рухомості хімічних елементів у ґрунтах Київської агломерації та вплив на них фізико-хімічних характеристик ґрунтів.
3. Дослідити розчинність та комплексоутворення важких металів з фульвовою кислотою.
4. Виявити особливості 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: $\lg K_{PbФК}=19,95$, $\lg K_{CdФК}=13,6$, $\lg K_{ZnФК}=17,6$, $\lg K_{ZrФК}=21,7$. 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 рН 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 [1, 5, 7, 12, 13, 19], обробка аналітичної бази та інтерпретація результатів дослідження [1, 3, 5, 7, 9-14, 16, 17, 19, 20], участь у формулюванні мети та висновків [1-5, 7-15, 19, 20]. У публікаціях [2, 6, 18] автору належать дослідження вмісту та форм знаходження важких металів у ґрунтах м. Києва. В працях [21, 22] автор брала участь 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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У РОЗДІЛІ 1 «Історія еколого-геохімічних досліджень мікроелементів у Київській агломерації» проаналізовано становлення екологічної геохімії та наведено літературний огляд досліджень щодо закономірностей розподілу мікроелементів у об'єктах довкілля Київської агломерації.

Хімічна та біохімічна антропогенна зміна довкілля та її глобальний характер вперше помічені і оцінені Вернадським В.І. Серед наук геохімічного циклу екологічного спрямування набула геохімія ландшафтів, засновником якої вважається Полинов Б.Б. Важливими в цьому напрямку є напрацювання Глазовської М.А., Лукашова К.І., Перельмана О.І., Міцкевича Б.Ф. та ін.

Праці Виноградова О.П., Ковальського В.В., Іванова В.В., Авцина О.П., Жовинського Е.Я. та ін. присвячені дослідженням вмістів мікроелементів на територіях ендемічних захворювань (мікроелементозів і фітопатологій) та обґрунтуванню висновків про захворюваність населення як інтегрованого показника впливу довкілля на здоров'я людини.

Геохімічним вивченням міських ландшафтів займалися Харрісон Р.М., Сорокіна О.П., Саєт Ю.Ю., Касимов М.В., Кабата-Пендіас А., Галецький Л.С., Єгорова Т.М. та багато інших дослідників.

У м. Києві окремі дослідження змін екологічної ситуації під впливом техногенезу почалися вже з 70-х років ХХ ст. Вивчення і картування забруднення геологічного середовища на території м. Києва і прилеглих районів проводили Лисяний М.М., Люта Н.Г., Саніна І.В., Зарицький А.І., Бистряков І.К. Встановленню закономірностей просторового розподілу радіоактивних елементів присвячені праці Соботовича Є.В., Доліна В.В., Лисника В.Г., Крюченко В.А. Великий внесок у вивчення геохімії мікроелементів у об'єктах довкілля Київського мегаполісу Жовинського Е.Я., Самчука А.І., Кураєвої І.В., Малишевої Л.Л., Галицького В.М., Клоса В.Р.

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.

У **РОЗДІЛІ 2 «Геохімічні умови міграції хімічних елементів в поверхневих відкладах Київської агломерації»** розглянуто природні та техногенні умови Київської агломерації, що впливають на міграцію та акумуляцію мікроелементів у поверхневих відкладах, коротко описані геохімічні та біологічні властивості досліджуваних мікроелементів.

Серед природних розглянуті кліматичні, геолого-геоморфологічні (геологічна будова, рельєф), ландшафтно-геохімічні (ґрунти, рослинний покрив) умови дослідженої території.

Техногенні умови включають соціально-економічні фактори, що відповідають за кількість та розміщення підприємств, інтенсивність транспортного потоку, розвиток інфраструктури міста. Найбільша частка викидів забруднюючих речовин припадає на автомобільний транспорт. Серед підприємств м. Києва в «Екологічному паспорті» вказуються наступні головні забруднювачі атмосферного повітря: ВАТ «Завод по переробці відходів «Енергія», ТЕЦ-5, ТЕЦ-6, ПрАТ «Екостандарт» (Дарницька ТЕЦ) та ТОВ «Євро-реконструкція». Наведено динаміку викидів забруднюючих речовин за 2008-2012 рр.

Коротко охарактеризовані геохімічні та біогеохімічні особливості міді, цинку, свинцю, кадмію, селену, миш'яку, берилію, ртуті та нікелю.

У **РОЗДІЛІ 3 «Об'єкти і методи дослідження»** охарактеризовані обрані об'єкти дослідження та викладено методики пробовідбору, підготовки проб до аналізів, описані використані аналітичні методи дослідження.

В даній роботі вивчалися поверхневі відклади, рослинність та гриби-макроміцети Київської агломерації. Детально досліджувалися окремі промислові об'єкти: ДП «Захід», завод «Радикал», ВАТ «Завод по переробці відходів «Енергія», ТЕЦ-5 та Дарницька ТЕЦ. Значна увага приділялася впливу автошляхів на придорожні ґрунти. Відбір проб ґрунту проводився згідно ДСТУ 4287:2004. Для гранулометричного аналізу в роботі застосовувався метод Сабаніна (Фролов, 1964). Ступінь забруднення території визначався за сумарним показником забруднення (Z_c) за методикою Ю.Ю. Саєта (1990).

Серед трав'яної рослинності відбирався пирій повзучий - *Agropyron repens* (наземна частина). Аналізували і листя розповсюджених в межах міста дерев – *Aesculus hippocastanum* – кінський каштан, *Alnus* - вільха, *Acer* - клен, *Betula* - береза, *Populus* - тополя, *Quercus* - дуб, *Viburnum* - калина та *Juglans* – горіх. Для кількісної оцінки надходження мікроелементів з ґрунту в рослинність застосовувався коефіцієнт біологічного накопичення (K_n), що рівний відношенню вмісту елементу у рослині до вмісту елементу у ґрунті. Для визначення інтенсивності процесу вилугування елементів з опалого листя в процесі його розкладу окремо було досліджено листя, зібране біля дерев у осінній та весняний періоди. Для дослідження специфіки розподілу важких металів по органам рослин (листя, стебло, коріння та ін.) відбиралися зразки трав'янистої рослинності в Голосіївському лісі на прогалинах у період цвітіння: деревій звичайний (*Achillaea*

millefolium), полин звичайний (*Artemisia vulgaris*), кульбаба звичайна (*Taraxacum officinale*), пирій повзучий (*Agropyron repens*), подорожник (*Plantago*).

Досліджувалися дикорослі гриби, зібрані в межах Київської агломерації. Збір грибів проводили на двох відокремлених територіях – Києво-Святошинському районі (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*)) та парку Феофанія (навозник (*Coprinus comatus*), опеньок осінній справжній (*Armillaria mellea*), гриб-зонтик (*Macrolepiota procera*) та гуропор синіючий (*Gyroporus cya*)).

Представлений в роботі аналітичний матеріал отриманий за допомогою класичних та сучасних аналітичних методів аналізу: атомно-абсорбційний метод (спектрографи С-115, «Сатурн-3» - використовувався для визначення валових та рухомих форм мікроелементів у ґрунтах); силікатний аналіз (застосовувався для повного хімічного аналізу ґрунтів); метод мас-спектрометрії з індукційно-зв'язаною плазмою (ICP-MS аналіз - використовувався для визначення мікроелементів у ґрунтах, рослинах та грибах). Визначення форм знаходження мікроелементів у ґрунтах проведено методом постадійних витяжок згідно методики В.О. Кузнецова (1990), модифікованої А.І. Самчуком (1998). Всі аналізи проведено в стандартизованих лабораторіях Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України.

У РОЗДІЛІ 4 «Основні геохімічні закономірності розподілу мікроелементів в умовно чистих та техногенно забруднених полігонах Київської агломерації» викладені результати вивчення особливостей розподілу валових та рухомих форм мікроелементів у ґрунтах Київської агломерації, проведені експериментальні дослідження по розчинності та комплексоутворенню важких металів з фульвовою кислотою та розраховані константи стійкості цих сполук, встановлені зміни фізико-хімічних характеристик ґрунтів під впливом техногенезу та можливість застосування штучних композиційних сорбентів при еколого-геохімічних дослідженнях.

Використовуючи результати власних досліджень та дані Лютої Н.Г., були побудовані карти-схеми вмісту мікроелементів у верхній частині ґрунтів Київської агломерації та встановлено, що місто характеризується в середньому помірно-небезпечним рівнем забруднення важкими металами (асоціація Cu-Pb-Zn-Ni-Cr; Zc – 20-25). Найбільша частка припадає на мідь (Кк – 4,5) та свинець (Кк – 4,2).

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 ґрунтового-поглинального комплексу виявив помітну відмінність моренно-зандрового типу ландшафту (північна частина профілю) від лесового, що розвинутий південніше. Сорбційна ємність ґрунтів зменшується на сирецькій частині профілю (10,32-19,26 мг-екв/100 г) та збільшується у південній (11,74-31,54 мг-екв/100 г). Залежності концентрації мікроелементів у ґрунтах від типу ландшафту не виявлено. Вмісти важких металів

підвищуються поблизу техногенних об'єктів (автопідприємств, гаражів, ремонтних майстерень та ін.). Отже, на розподіл мікроелементів у межах території міста впливає головним чином господарська діяльність людини.

Інтенсивність забруднення важкими металами зростає поблизу промислових підприємств. Для дослідження обрані найбільш екологічно-небезпечні об'єкти міста: колишній завод «Радикал», ДП «Захід», ВАТ «Завод по переробці відходів «Енергія», ТЕЦ та автошляхи з інтенсивним рухом. Узагальнені результати досліджень подані в таблиці 1.

Таблиця 1

Середній валовий вміст мікроелементів (мг/кг) та сумарний показник забруднення (Zc) ґрунтів Київської агломерації

Місце відбору	Cu	Zn	Pb	Ni	Hg	Cd	Se	Zc
Техногенна зона								
Промзона підприємства «Радикал»	$\frac{183}{10,5}$	$\frac{170}{13}$	$\frac{86}{2,5}$	$\frac{10}{3}$	$\frac{10}{333}$	$\frac{0,58}{9,7}$	$\frac{0,34}{2,5}$	367
Промзона підприємства «Енергія»	$\frac{125}{6,5}$	$\frac{75}{3,3}$	$\frac{35}{3}$	$\frac{45}{4}$	$\frac{0,18}{6}$	$\frac{0,71}{12}$	$\frac{0,26}{1,4}$	35
Промзона підприємства «Захід»	$\frac{112}{3,5}$	$\frac{150}{9,5}$	$\frac{190}{14}$	-	$\frac{0,3}{10}$	-	$\frac{0,3}{1,66}$	34
ТЕЦ-5	$\frac{86}{4,8}$	$\frac{127}{3}$	$\frac{67}{5,6}$	$\frac{24}{2,4}$	$\frac{0,27}{9}$	$\frac{0,29}{4,8}$	$\frac{0,54}{3}$	26
Дарницька ТЕЦ	$\frac{113}{6,2}$	$\frac{334}{8}$	$\frac{64}{5,4}$	$\frac{25}{2,5}$	$\frac{0,6}{20}$	$\frac{0,45}{7,5}$	$\frac{0,41}{2,3}$	46
Автомагістральна зона	$\frac{69}{1,3}$	$\frac{96}{4,9}$	$\frac{55}{4,8}$	$\frac{24}{1,8}$	$\frac{0,1}{2,7}$	$\frac{0,045}{0,9}$	$\frac{0,22}{1,2}$	12
Лісопаркова зона								
Пуца-Водицький лісопарк	$\frac{18}{1,1}$	$\frac{42}{1,2}$	$\frac{12}{1}$	$\frac{10}{1}$	$\frac{0,03}{1}$	$\frac{0,05}{0,9}$	$\frac{0,18}{1,4}$	2
Ботанічний сад ім. Гришка	$\frac{20}{1,2}$	$\frac{44}{1,2}$	$\frac{12}{1}$	$\frac{12}{1,3}$	$\frac{0,07}{2,1}$	$\frac{0,06}{1}$	$\frac{0,17}{1,35}$	3
Голосіївський ліс	$\frac{50}{3,1}$	$\frac{30}{0,9}$	$\frac{43}{3,6}$	$\frac{25}{2,5}$	$\frac{0,03}{1}$	$\frac{0,06}{1}$	$\frac{0,18}{1,4}$	7
Парк Партизанської слави	$\frac{40}{2,5}$	$\frac{3}{0,1}$	$\frac{40}{3,4}$	$\frac{10}{1}$	$\frac{0,06}{2}$	-	-	5
Парк «Дубки»	$\frac{40}{2,5}$	-	$\frac{30}{2,5}$	$\frac{5}{0,5}$	$\frac{0,06}{2}$	$\frac{0,24}{4}$	-	7

Примітка: у чисельнику – валовий вміст, у знаменнику – коефіцієнт концентрації відносно фонового значення; «-» - дані відсутні

Головним забруднювачем заводу «Радикал» виступає ртуть, середній коефіцієнт концентрації якої становив 333. Чітко простежується ореол забруднення ртуттю, що йде від виробничого комплексу заводу «Радикал». Її вміст у ґрунтах навколо виробничого комплексу коливався від 10 до 60 мг/кг, знижуючись до 0,04-

0,08 мг/кг у районі метро «Лісова». Також на даній території спостерігається значне підвищення вмісту свинцю (у середньому в 12 разів) та кадмію (в 19 разів). За сумарним показником забруднення завод «Радикал» потрапляє до територій з надзвичайно небезпечним рівнем забруднення. За допомогою кореляційного аналізу визначена стійка асоціація Hg-Cu-Pb-Zn (коефіцієнт кореляції $(R)=0,83-0,99$).

Ділянка ДП «Захід» є територією помірно-небезпечного рівня забруднення, важкі метали (Pb, Zn, Cu, Cr, Hg) утворюють локальні техногенні аномалії. Головними забруднювачами ґрунтів виступають Pb (190 мг/кг), Cr (100 мг/кг) і Hg (0,3 мг/кг). Середній вміст берилію (1,12 мг/кг) перевищує фонові значення у 5 разів. Відмічаються локальні окремі точки, головним чином, біля виробничого комплексу, де вміст берилію підвищується до 10 фонових значень. У ґрунтах ДП «Захід» спостерігається кореляційний зв'язок Cu-V-Cr ($R=0,71-0,9$). Відсутня будь-яка залежність між розподілом берилію та важких металів.

Київські ТЕЦ характеризуються помірно-небезпечним (ТЕЦ-5) та сильним (Дарницька ТЕЦ) рівнем забруднення, залежно від виду палива, що ними використовується. Вугільні електростанції (до яких належить Дарницька ТЕЦ) є найбільш екологічно небезпечними серед інших типів. 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. Для ґрунтів досліджуваних ТЕЦ спостерігається чітка кореляція Ni-Co-V-Cr ($R=0,6-0,76$).

Проведене еколого-геохімічне дослідження ґрунтів зони впливу сміттєспалювального заводу «Енергія» виявило значне забруднення важкими металами прилеглих до заводу територій ($Z_c=35$). Найбільше зростання вмісту порівняно з фоною ділянкою відмічено для Cd, Cu, Hg. Чіткий кореляційний зв'язок встановлений для Co-Cr-Zn ($R = 0,75-0,98$). Вивчення просторового розподілу важких металів виявило два основних джерела забруднення на даній території: викиди заводу «Енергія» та емісії транспортних засобів.

Концентрація мікроелементів у придорожніх ґрунтах м. Києва збільшується в центральній частині міста та на кільцевих дорогах. Середнє забруднення ґрунтового покриву важкими металами поблизу автошляхів Київської агломерації є допустимим. Головними забруднювачами серед важких металів виступають цинк (Кк–4,9) та свинець (Кк–4,8). Для ґрунтів зони впливу автомагістралей виявлені суттєві позитивні зв'язки між Ni-V-Cr з $R=0,93-0,94$. Снігові води, відібрані поблизу автодоріг мають вищу мінералізацію та більш лужну реакцію (7,4 проти 6,8), ніж на фоновій ділянці. Середні коефіцієнти концентрацій важких металів у сухому залишку снігу наступні: Cr–30, Ni–20, Mn–11,4, Pb–10, Cu–5,6, V–1,4.

В ході проведених досліджень в межах Києво-Святошинського району вздовж траси «Київ-Варшава» з'ясовано, що поступове зниження вмісту важких металів відбувається при віддаленні від автостради. Встановлено, що інтенсивне накопичення у ґрунтах мікроелементів припадає на відрізок 0-15 м від автостради. На відстані 50 м їх концентрація в більшості випадках наближається до фонового значення.

Серед умовно чистих територій досліджувалися великі лісопаркові зони на околицях м. Києва – Голосіївський ліс, лісопарк «Пуща-Водиця», парк «Дубки», а також ботанічний сад ім. М. Гришка НАН України. Найбільші вмісти важких металів зафіксовані в Голосіївському парку. Найменші значення виявлені у Пуща-

Водицькому лісопарку (окрім цинку, вміст якого становить 42 мг/кг). Парк «Дубки» відрізняється підвищеним вмістом кадмію (табл. 1). Збільшення кількості важких металів у ґрунтах лісопаркових зон виявлено в місцях несанкціонованих смітників.

Таблиця 2

Фізико-хімічні властивості ґрунтів Київської агломерації

Досліджувані об'єкти	C _{орг} , %	pH _в	Обмінні катіони, мг-екв/100 г					
			H ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	СЄ
Автомагістралі	2,52	6,9	6,20	8,20	1,90	0,21	0,40	16,91
Автостанції	1,59	6,6	0,89	9,86	0,72	0,59	0,08	12,14
ТЕЦ	1,69	6,5	2,86	9,60	0,55	0,16	0,06	13,23
З-д «Енергія»	0,86	5,6	3,03	6,19	1,46	0,17	0,20	11,05
З-д «Радикал»	3,65	5,1	5,4	9,10	1,10	0,16	0,42	16,18
Борщагівський ХФЗ	1,38	5,2	0,47	7,64	1,01	0,35	0,12	9,59
Завод Буревісник	1,05	-	0,66	7,00	1,09	0,52	0,1	9,37
Пуща-Водицький лісопарк	5,13	6,8	8,51	16,22	0,31	0,3	0,1	25,44
Парк Партизанської слави	3,61	6,1	7,99	10,50	0,31	0,23	0,07	19,1
Голосіївський ліс	2,7	7,6	1,42	19,93	0,86	0,58	0,08	22,87

Примітка: СЄ – сорбційна ємність (сума обмінних катіонів), pH_в – кислотно-лужна характеристика водної витяжки ґрунту, C_{орг} – вміст органічного вуглецю

Серед властивостей ґрунту, що в значній мірі впливають на міграцію та акумуляцію мікроелементів, найважливішими вважаються фізико-хімічні властивості ґрунтово-поглинального комплексу (ГПК). Вони визначають характер і направленість сорбційних процесів, розчинність мікроелементів та їх комплексоутворення. Ґрунти Київської агломерації характеризуються низьким вмістом органічної речовини (C_{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 (табл. 2). Вивчення сорбційної ємності ґрунтово-поглинального комплексу та буферності ґрунтів показало, що буферні властивості ґрунтів зменшуються вдвічі на техногенно-забруднених територіях порівняно з фоновими значеннями.

Суттєвий вплив на перерозподіл мікроелементів, у тому числі важких металів, має гранулометричний склад ґрунту, особливо вміст глинистої фракції. Поверхневі відклади м. Києва мають переважно легкий піщаний та супіщаний склад, що зумовлює досить високі фільтраційні властивості ґрунтів. Концентрування мікроелементів відбувається головним чином у глинистій розмірній фракції за рахунок наявності в ній глинистих мінералів та тонкодисперсної органічної

речовини. Основними глинистими мінералами досліджуваних ґрунтів є гідрослюди типу іліту, набухаючі смектити (монтморилоніт), каолініт. Найактивніше в глинистій фракції накопичується цинк та мідь.

За допомогою методу постадійних витяжок (Самчук А.І. (1998)) досліджено форми знаходження мікроелементів у ґрунтах: водорозчинна, обмінна, карбонатна, сорбована на аморфних гідроксидах, зв'язана з органічною речовиною та важкорозчинна форми (рис. 1.).

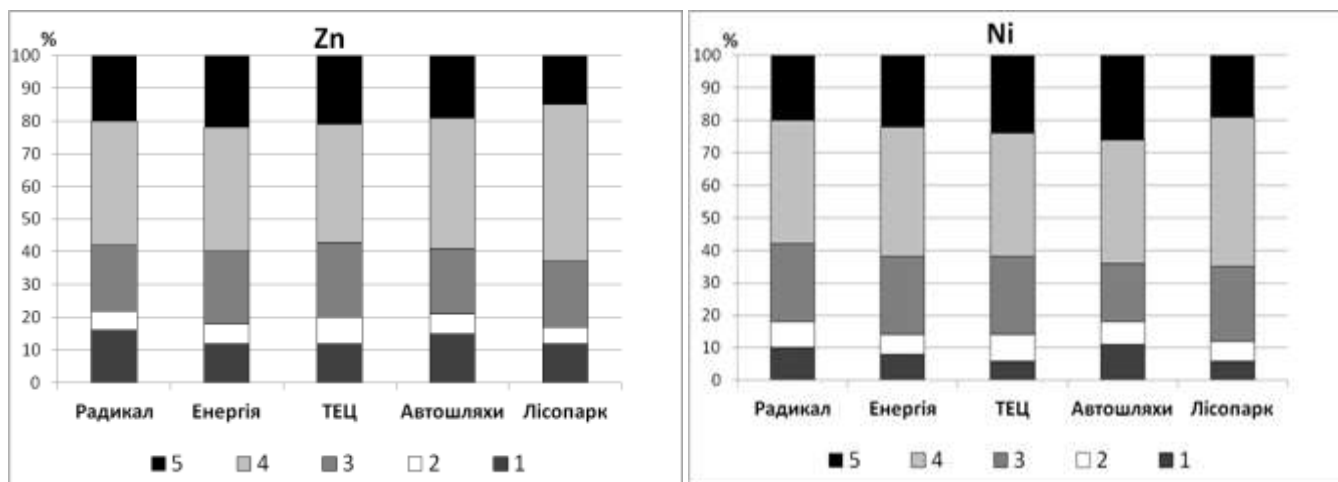


Рис. 1. Форми знаходження мікроелементів у ґрунтах умовно чистих та техногенно забруднених територій Київської агломерації.

Цифри – форми знаходження: 1 – йоннообмінна; 2 – зв'язана з карбонатами; 3 – зв'язана з аморфними гідроксидами; 4 – зв'язана з органічною речовиною; 5 – важкорозчинна

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

Вміст важких металів, сорбованих аморфними гідроксидами та карбонатами, коливається в межах 18-28 та 3-8 % від загального вмісту відповідно. На важкорозчинну форму припадає 16-33 % загального вмісту, максимальні значення спостерігаються для Pb – 25-33 %.

Автором виявлено, що у ґрунтах, зайнятих техногенними об'єктами, збільшується частка обмінних форм важких металів (10-18 %) порівняно з лісопарковими зонами (6-12 %). Для більшості мікроелементів характерне підвищення вмісту водорозчинних форм поблизу об'єктів промисловості та енергетики (0,05-0,07 %), порівняно з лісопарковими зонами (0,01-0,03 %). 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. Оскільки вона розташована на березі р. Дніпро, існує велика ймовірність потрапляння цих небезпечних мікроелементів у найбільший водний об'єкт міста.

На основі наявних даних побудовані ряди рухомості важких металів для техногенних об'єктів м. Києва: завод «Радикал» $\text{Cd} > \text{Hg} = \text{Zn} = \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni}$, завод «Енергія» - $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Ni}$, Дарницька ТЕЦ – $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni}$, завод Арсенал $\text{Ni} > \text{Zn} = \text{Cu} > \text{Pb}$, автошляхи – $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Ni}$; та для Парку Партизанської слави – $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni}$. Нікель та свинець мають меншу рухомість, ніж мідь і цинк. У більшості випадків спостерігається збільшення рухомості важких металів при підвищенні їх валового вмісту у ґрунтах.

Важливе значення при переносі хімічних елементів мають комплексні сполуки. На процеси міграції мікроелементів у ґрунтах величезний вплив має органічна речовина завдяки утворенню стійких металоорганічних комплексів. Автором досліджено розчинність та комплексоутворення важких металів з фульвовою кислотою, що переважає у складі органічної речовини в умовах Українського Полісся, до якого належить північна частина м. Києва. Для цього використаний метод розчинності за методикою, розробленою К.Б. Яцимирським (1953). Препарати фульвової кислоти виділялися з ґрунтів Києво-Святошинського району Київської агломерації. Експериментально підтверджено, що фульвова кислота утворює міцні комплекси з важкими металами. Розраховані константи стійкості цих комплексів: $\lg K_{\text{PbФК}} = 19,95$, $\lg K_{\text{CdФК}} = 13,6$, $\lg K_{\text{ZnФК}} = 17,6$, $\lg K_{\text{CuФК}} = 21,7$. Співставлення з даними щодо комплексоутворення важких металів з іншими неорганічними лігандами показує, що фульватні комплекси є найбільш вірогідною формою міграції важких металів у ґрунтових розчинах поліського ландшафтно-геохімічного району з рН 5,5-6,5.

Застосування композиційних хелатних сорбентів при еколого-геохімічних дослідженнях. Окрім природних (ґрунти, донні відклади, гриби, лишайники), для моніторингу вмісту важких металів у довкіллі використовуються також штучні сорбенти (К.І. Лукашов (1978), Б.Ф. Міцкевич (1984), А.І. Самчук (2011)). Суть методу полягає у створенні штучного геохімічного бар'єру на шляху міграції мікроелементів. В даній роботі застосовувалася методика, запропонована К.І. Лукашовим (1992). У дослідженнях були використані вугільні сорбенти та сорбенти на основі целюлози. Найбільша кількість важких металів зафіксована на сорбентах з ділянок зі значним техногенним навантаженням. Кількість міді на сорбентах, закладених в межах промзони заводу «Радикал», зростає в 12 разів, нікелю – в 40 разів, свинцю – в 1,6 рази порівняно зі значеннями в сорбенті до його закладки у ґрунт. Значне концентрування цих мікроелементів спостерігалось і вздовж автомагістралей: $\text{Cu} = 90$ мг/кг (в 11 разів), $\text{Zn} = 100$ мг/кг, $\text{Ni} = 40$ мг/кг (в 20 разів), $\text{Pb} = 20$ мг/кг (в 3 рази). Найменше насичення сорбентів важкими металами зафіксовано в межах лісопаркової зони. Їх накопичення на сорбентах в цілому пропорційне вмісту цих елементів у ґрунтах. Результати експериментальних досліджень підтверджують можливість застосування штучних сорбентів для дослідження вмісту рухомих форм мікроелементів у ґрунтах.

Штучні композиційні сорбенти були використані також і при визначенні мікроелементів у природних водах. Автором, сумісно з Самчуком А.І, Красюк О.П.,

Іщенко В.М. і Петренко Т.В. (2017), розроблено 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). Гранична межа визначення кадмію, нікелю, свинцю, берилію, згідно запропонованого способу, становить 0,001; 0,0005; 0,001; 0,00005 мг/мл відповідно. Окрім високої чутливості, запропонований спосіб відзначається експресністю (час аналізу – близько 1 години). Він може знайти широке і якісне практичне застосування для контролю забруднення природних вод токсичними металами. На дану розробку авторами був отриманий патент на корисну модель.

У РОЗДІЛІ 5 «Біогеохімічні особливості накопичення мікроелементів рослинністю та дикорослими грибами в умовах Київської агломерації» розглянуто вміст та інтенсивність надходження мікроелементів у рослини та вищі гриби в умовах Київської агломерації та запропоновано спосіб покращення росту та захисту зелених насаджень міста від шкідливого впливу важких металів.

Серед мінеральних компонентів у золі рослин переважає калій та кальцій, зокрема газонна трава збагачена калієм – 5-10 %, а листя дерев - кальцієм (14,5-15,0 %) по відношенню до інших макрокомпонентів.

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 – на 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. 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). Мо та Cr виявлено майже в однакових кількостях у всіх досліджуваних породах дерев, окрім вільхи та калини.

Показано, що коефіцієнти біологічного накопичення мікроелементів для газонної трави Київської агломерації змінюються у наступних межах: для Mn – від 1,1 до 35 (середнє – 8,2), Ni – від 0,1 до 2,1 (1,5), V – від 0,09 до 1,24 (0,7), Cr – від 0,5 до 1,4 (0,9), Cu – від 0,8 до 5,7 (3), Pb – від 0,7 до 10 (4). Розраховані коефіцієнти свідчать, що в листі дерев інтенсивно накопичуються Cu ($K_n=11$), Zn ($K_n=9$), Mn, V ($K_n=4-12$), низькі значення спостерігаються для Ti, Zr, Cr, Se ($K_n = 0,07-0,86$) (рис. 2). 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, оскільки у міських

грунтах спостерігається надлишок цих елементів, що призводить до вимушеного їх засвоєння.

Для визначення інтенсивності процесу вилугування елементів з опалого листя в процесі його розкладу було досліджено вміст мікроелементів у зразках, зібраних у осінній та весняний періоди. У листі, яке пролежало зиму, відбувається винос калію для всіх видів деревних порід, вміст кальцію при цьому практично не змінюється. Встановлено, що концентрація Ti, Zr, Mo, V в опалому листі, яке пролежало зиму, змінюється несуттєво (3-5 %). На противагу цьому, концентрація Cu, Zn, Mn, Pb, Se зменшується на 25-30 % після зимівлі опалого листя. Ймовірно, це обумовлено 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 процесів відновлення елементного складу ґрунтів необхідне для вирішення питання про внесення відповідних добрив.

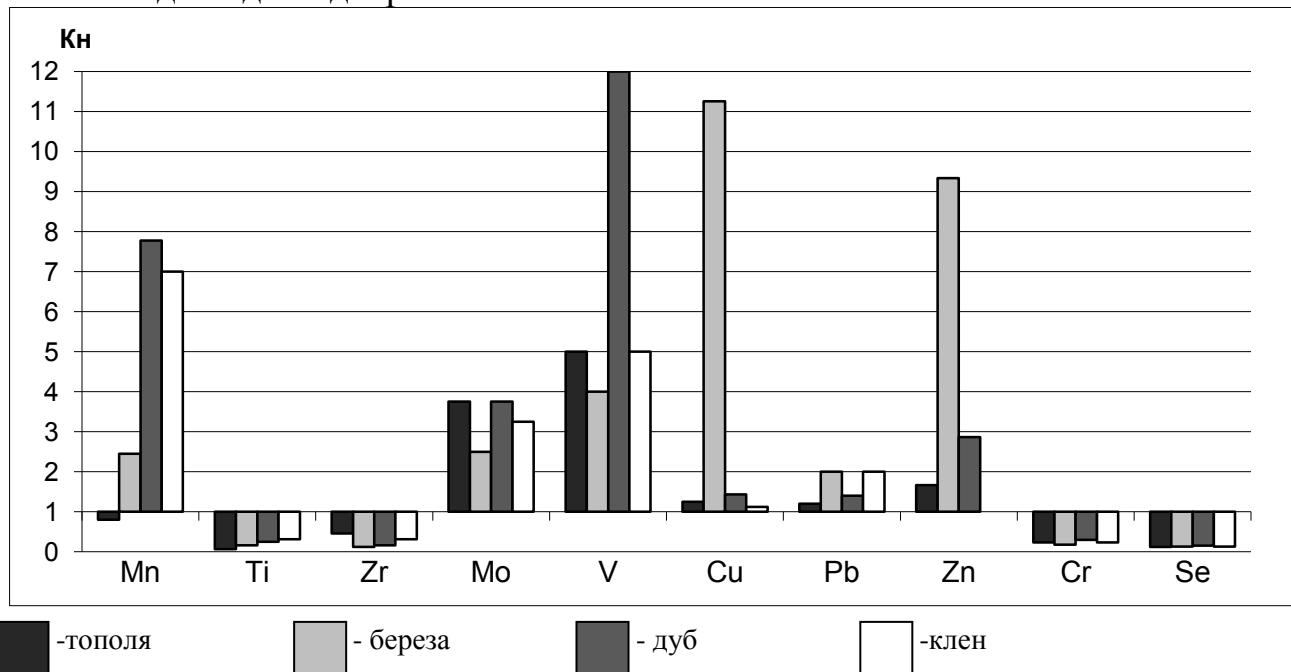


Рис. 2. Коефіцієнти біологічного накопичення (K_n) мікроелементів у листі різних порід дерев.

Підтверджено, що накопичення мікроелементів в органах рослин відбувається нерівномірно. Найбільше вони затримуються у кореневій системі, де захисні механізми рослини не пропускають їх вище. Найнижчі значення зафіксовані у стеблі трав'янистих рослин.

Виявлено вибіркового характеру біоабсорбції грибами-макроміцетами мінеральних компонентів. Вміст мікроелементів детермінується як хімічною природою самого елемента, так і біологічними особливостями грибів. Особливо небезпечними для застосування у якості продуктів харчування є представники родів *Agaricaceae* (печерицеві). В печерицях, а також мухоморах, зафіксовано найвищий вміст кадмію (5-50), ртуті (1-20), миш'яку (1,0-2,1) та селену (10-50 мг/кг сухої ваги) порівняно з іншими досліджуваними грибами.

Вибірковість накопичення мікроелементів різними видами грибів добре простежується при вивченні плодових тіл, що розвивалися в близьких ландшафтно-геохімічних умовах. Гриби, які були зібрані в межах території ландшафтного парку «Феофанія», характеризуються значними варіаціями вмісту важких металів та миш'яку, що спричинені біологічними особливостями представників різних видів. Найвищі вмісти Cr виявлені у плодових тілах мікосимбіотрофного виду *Gyroporus cyanescens* та гумусового сапротрофа *Coprinus comatus* (7,6 мг/кг с.м.). 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*.

Характер накопичення мікроелементів дикорослими грибами залежить також і від хімічного складу ґрунту. Так, найвищі вмісти елементів 1 та 2 класу небезпеки у плодових тілах білого гриба (*Boletus edulis*) 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), що свідчить про активне поглинання металів дикорослими грибами при підвищенні їх вмісту в довкіллі, які можуть виступати у якості індикатора забруднення урболандшафтів.

Інтенсивне забруднення ґрунтів в умовах міста спричинює пригнічення розвитку зелених насаджень, а вони мають важливе значення в покращенні екологічної ситуації, поглинаючи небезпечні викиди. В цьому зв'язку забезпечення необхідних умов для зелених насаджень міста є вкрай необхідним. Для покращення росту та розвитку рослинності урбанізованих територій, сумісно зі співробітниками Національного університету харчових технологій, запропонований наступний склад біологічно активної суміші (мас %): дефекація цукрового виробництва – 91,2-75,0; фосфатна кислота – 7,1-16,7; силвініт – 1,7-8,3. Ця суміш посилює ріст та покращує якість рослин і 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.

ВИСНОВКИ

1. Визначено ступінь забруднення поверхневих відкладів навколо техногенних об'єктів Київської агломерації: надзвичайно небезпечний - завод «Радикал» (Zc – 366); небезпечний - Дарницька ТЕЦ (Zc = 40), сміттєспалювальний завод «Енергія» (Zc – 35); помірно небезпечний - ДП «Захід» (Zc – 30), ТЕЦ-5 (Zc – 23); допустимий рівень забруднення зафіксований вздовж автошляхів (Zc – 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 ($C_{\text{орг}} = 0,86\text{--}3,65\%$) та слабо-кислими і близькими до нейтральних кислотно-лужними умовами. Ємність катіонного обміну для ґрунтів, на яких розташовані техногенні об'єкти, коливається в межах $10,20\text{--}13,26$ мг-екв/100 г ґрунту; лісопаркової зони – $16,95\text{--}31,4$ 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: $\lg K_{\text{PbФК}}=19,95$, $\lg K_{\text{CdФК}}=13,6$, $\lg K_{\text{ZnФК}}=17,6$, $\lg K_{\text{ZrФК}}=21,7$. 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 вибірковий 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 силвініту 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 ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових фахових виданнях України:

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.

Інші публікації за темою дисертації:

7. 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.
8. Литогеохимические особенности донных отложений г. Киева и формы нахождения в них тяжелых металлов / Акімова О.Р., Кураева И.В., Самчук А.И., **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.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.

Тези наукових доповідей:

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.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.
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.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.

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.

Патенти:

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.

АНОТАЦІЯ

Вовк К.В. Геохімія мікроелементів у об'єктах довкілля Київської агломерації. – На правах рукопису.

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

Дисертацію присвячено дослідженню особливостей розподілу мікроелементів в об'єктах довкілля (поверхневих відкладах, рослинності та вищих грибах) Київської агломерації. Проведено детальні еколого-геохімічні дослідження територій, що потрапляють у зону впливу екологічно небезпечних підприємств м. Києва. Для кожного об'єкту визначено ступінь забруднення та виявлені геохімічні асоціації мікроелементів. Встановлено фізико-хімічні та гранулометричні особливості техногенно забруднених ґрунтів. Визначено форми знаходження та рухомість мікроелементів у поверхневих відкладах Київської агломерації. Проведено експериментальне дослідження розчинності та комплексоутворення важких металів у фульватних розчинах, встановлено константи стійкості цирконію, кадмію, цинку та свинцю з фульвовою кислотою. Розроблено спосіб визначення токсичних елементів у природних водах при заданих значеннях рН з використанням штучних хелатних сорбентів. Виявлено геохімічні особливості трав'яної та деревної рослинності в умовах Київської агломерації. Встановлено, що концентрація важких металів у грибах техногенно забруднених територій на порядок вища, ніж в лісових та лісопаркових зонах. Розроблено та запатентовано склад біологічно активної суміші на основі дефекату цукрового виробництва, фосфатної кислоти та силівніту, що може широко застосовуватись для сільськогосподарських цілей, а також для покращення росту та якості зелених насаджень міста.

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

АНОТАЦИЯ

Вовк Е.В. Геохимия микроэлементов в объектах окружающей среды Киевской агломерации. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени кандидата геологических наук по специальности 04.00.02. – геохимия (геологические науки). – Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семененка НАН Украины. – Киев, 2018 г.

Диссертация посвящена исследованию особенностей распределения микроэлементов в объектах окружающей среды (поверхностных отложениях, растительности и грибах-макромицетах) Киевской агломерации. Приведены детальные эколого-геохимические исследования территорий, попадающих в зону влияния экологически опасных предприятий г. Киева. Для каждого объекта определена степень загрязнения и установлены геохимические ассоциации микроэлементов. Определены физико-химические и гранулометрические особенности техногенно загрязненных почв. Установлены формы нахождения и подвижность микроэлементов в поверхностных отложениях Киевской агломерации. Проведено экспериментальное исследование растворимости и комплексообразования тяжелых металлов в фульватных растворах, рассчитаны константы стойкости циркония, кадмия, цинка и свинца с фульвовою кислотой. Разработан способ определения токсичных элементов в природных водах при заданных значениях рН с использованием искусственных хелатных сорбентов. Установлены геохимические особенности травянистой и древесной растительности в условиях Киевской агломерации. Выявлено, что концентрация тяжелых металлов в грибах техногенно загрязненных территорий на порядок выше, чем в лесных и лесопарковых зонах. Разработан и запатентован состав биологически активной смеси на основе дефеката сахарного производства, фосфорной кислоты и сильвинита, который может быть использован для сельскохозяйственных целей, а также для улучшения роста и качества зеленых насаждений города.

Ключевые слова: экологическая геохимия, микроэлементы, тяжелые металлы, почвы, Киев, формы нахождения.

SUMMARY

Vovk K.V. Geochemistry of microelements in the environmental objects of Kyiv agglomeration. – Manuscript copyright.

Thesis for candidate's degree 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 thesis is devoted to the study of the features of microelements distribution in environment objects (superficial deposits, vegetation and mushrooms- makromitseta) of the Kiev agglomeration. Detailed ecological and geochemical researches of the territories getting to a zone of influence of ecological dangerous undertakings of Kiev are given. For each object it is determined extent of pollution (behind Yu.Yu. Sayet's technique): extremely dangerous - the Radikal plant, dangerous - the Darnytsia thermal power plant, JSC "The Energy waste burning plant", moderately dangerous – subsidiary "West", the

admissible level of pollution is recorded along highways. Geochemical associations of microelements in soils of zones of influence of these objects are established.

The application of profile research has confirmed that the distribution of microelements in the upper part of the soils within the territory of Kyiv is influenced mainly by human economic activity. The influence of soil forming rocks and natural geochemical factors is less clear and only in some cases.

It is defined by the physical and chemical and granulometric features of the polluted soils. They have a sandy texture, are characterized by the low content of organic matter, subacidic and close to neutral acid-base conditions. Capacity of cationic exchange for the polluted territories is from 10,20 to 13,26 mg-ekv/100 g of the soil, for the green space - from 16,95 to 31,4 mg-ekv/100 g of the soil.

Stay forms and mobility of microelements in superficial deposits of the Kiev agglomeration are established. On the polluted territories the maintenance of ion-exchange and water-soluble forms increases, and the share of the forms connected with organic substance decreases. The most mobile are copper and zinc.

It has been established that the accumulation of heavy metals on sorbents is generally proportional to the content of these elements in soils. The results of experimental studies confirm the possibility of using artificial sorbents to study the content of moving forms of trace elements in soils.

Pilot study of solubility and complex formation of heavy metals in the fulvic solutions is conducted, constants of firmness of zirconium, cadmium, zinc and lead with fulvic acid are calculated. It is proved that fulvic complexes are the most probable form of heavy metals migration in soil solutions of the Polesie landscape and geochemical district.

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.

It is defined geochemical features of grassy and wood vegetation in the conditions of the Kiev agglomeration. For vegetation of Kiev more intensive accumulation of microelements in comparison with vegetation of the Kiev Polesie is observed. Each species of a tree is characterized by special geochemical specialization: the birch concentrates copper, lead, zinc, nut – selenium, an oak – manganese and vanadium.

It is established that concentration of heavy metals in mushrooms of the polluted territories 10 times more, than in the forest and green space. Mushrooms are used as the biogeochemical indicator of environmental pollution of Kiev by heavy metals. The highest content of cadmium, mercury, arsenic and selenium is recorded in champignons and fly agarics.

It is developed composition of biologically active mix on the basis of the waste of sugar production (91,2-75,0%), phosphoric acid (7,1-16,7%) and sylvinit (1,7-8,3%). This mix can be used for the agricultural purposes and also for improvement of growth and quality of green plantings of the city.

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