https://doi.org/10.15407/geotech2020.32.071
УДК 550.4:628.4.032(477.411)

Кураєва І.В., Кошлякова Т.О., Азімов О.Т., Злобіна К.С., Хрущов Д.П.

Кураєва І.В., докт. геол. н, проф., зав. відділу, Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України, ORCID:0000-0003-3113-7782, KI4412674@gmail.com
Кошлякова Т.О., канд. геол. н, старш. наук. співроб, Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України, ORCID:0000-0001-8551-3531, tatianakoshliakova@gmail.com
Азімов О.Т., докт. геол. н., старш. наук. співроб, пров. наук. співроб., Державна установа «Науковий центр аерокосмічних досліджень Землі Інституту геологічних наук Національної академії наук України», ORCID:0000-0002-5210-3920, O.T.Azimov@nas.gov.ua
Злобіна К.С., канд. геол. н, наук. співроб, Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України, ORCID:0000-0001-8823-4642, ecaterinka@ukr.net
Хрущов Д.П., докт. геол.-мін. н, проф., старш. наук. співроб, Інститут геологічних наук Національної академії наук України, ORCID:0000-0002-7978-2505, khrushchov@nas.gov.ua

ГЕОХІМІЧНА ТРАНСФОРМАЦІЯ ОБ'ЄКТІВ ДОВКІЛЛЯ В МЕЖАХ ПОЛІГОНІВ ЗАХОРОНЕННЯ ТВЕРДИХ ПОБУТОВИХ ВІДХОДІВ (НА ПРИКЛАДІ МІСТА КИЄВА)

Представлене дослідження присвячено вивченню геохімічної трансформації ключових об'єктів навколишнього природного середовища (ґрунти, поверхневі та підземні води) в межах полігонів захоронення твердих побутових відходів. Об'єктом дослідження обрано Київський полігон №5, що розташований неподалік столиці. Основний фактичний матеріал, покладений в основу статті, було отримано авторами протягом 2018–2020 років під час проведення комплексних польових еколого-геохімічних досліджень. Метою роботи було визначення геохімічних, зокрема фізико-хімічних, особливостей ґрунтових відкладів у межах полігону, що надало змогу оцінити захисні властивості ґрунтів по відношенню до впливу техногенних металів. Також було вивчено стан поверхневих (ставок на території полігону) та ґрунтових (свердловини на присадибних ділянках с. Підгірці) вод, виконано порівняння основних показників хімічного складу з гранично допустимими концентраціями, визначеними нормативними документами. З'ясовано, що у досліджуваних ґрунтах відмічається висока концентрація важких металів, пов'язаних із фракцією легкообмінних іонів, а також підвищений вміст водорозчинних форм. Встановлено основні міграційні форми макро- та мікроелементів у ґрунтових розчинах. Виявлено, що для важких металів характерними є вільні гідратовані катіони та метал-органічні комплекси. Для ґрунтових вод, що використовуються для питного водоспоживання населення с. Підгірці, було зафіксовано перевищення гранично допустимих концентрацій за окремими показниками, зокрема за нітратами, а також відхилення від встановлених норма за Ba, SO4, Fe, Mn, Co, Ni, Mo, Pb. Для вод ставка, що розташований безпосередньо на території полігону, характерні значні відхилення від норми за вмістом Fe, Mn, Ni, Ti, V, Cu та Zn. У результаті проведеного дослідження було виявлено, що в межах території полігону склалися сприятливі умови для утворення мобільних форм токсичних елементів та їх міграції до поверхневих та ґрунтових вод.

Ключові слова: *геохімічна трансформація, техногенні метали, ґрунти, поверхневі води, ґрунтові води*

Вступ. Проблема розробки оптимальної системи поводження з комунальними відходами є надзвичайно актуальною у світі і носить глобальний характер. Доступ населення до надійних послуг із поводження з відходами все ще обмежений у країнах, що розвиваються, а також у країнах з перехідною економікою. Найчастіше неналежні методи утилізації сміття, такі як відкрите скидання або спалювання, мають місце у сільській місцевості. Як показує практика, саме в межах таких адміністративних одиниць складаються відповідні умови для неприйнятних з екологічної точки зору заходів щодо поводження з твердими побутовими відходами (далі за текстом – ТПВ). Це пов'язано зі специфікою організації міського самоврядування у невеликих населених пунктах, де контроль за системою поводження зі сміттям є мінімальним [1]. У більшості країн, що розвиваються, як власне відходи, так і методи утилізації сирої сировини, спричинили серйозні порушення еколого-геохімічного стану ключових компонентів довкілля (ґрунти, поверхневі та підземні води, рослинність, атмосферне повітря). Це призвело до деградації абіотичних та біотичних компонентів екологічних систем цих країн. Недосконалі системи утилізації промислових відходів, а також відсутність культури сортування побутового сміття стали серйозною проблемою у сільських поселеннях, напівміських районах, а подекуди і у великих містах. Ці фактори значною мірою спричинили забруднення навколишнього середовища та погіршення екології. Основними причинами такого катастрофічного стану фахівці

вважають недостатню поінформованість населення, а також дефіцит сучасних засобів утилізації ТПВ. Для країн, що розвиваються, характерним є такий склад побутових відходів: побутове та органічне сміття, листя рослин, гілки, колоди, зіпсована сільськогосподарська продукція, шматки паперу, поліетиленові пакети, ганчірки, автомобільні відходи, відпрацьовані шини, будівельне сміття, пластмаса, скло, кров, кістки та шкіра тварин, використані медичні матеріали тощо. Коли ці відходи неправильно утилізуються, як правило, вони становлять загрозу як для дикої природи, так і для людини. Коли стічні води, ТПВ та токсичні речовини не утилізуються належним чином, виникає загроза виникнення епідемій небезпечних хвороб [2].

Отже, вивчення еколого-геохімічного стану, а також геохімічної трансформації компонентів довкілля територій, що перебувають під впливом різноманітних викидів, пов'язаних з ТПВ, є дуже актуальним. В Україні налічується близько 6 тис. сміттєзвалищ і полігонів загальною площею понад 9 тис. га. Тільки за 2019 рік у нашій країні було утворено майже 53 млн м^3 (понад 10 млн т) побутових відходів. Кількість перевантажених сміттєзвалищ наразі становить 258 (4,2%), а 905 полігонів (15%) не відповідають санітарно-гігієнічним нормам та нормам екологічної безпеки. Варто також зазначити, що більшість полігонів було облаштовано без проведення необхідних інженерно-геологічних обґрунтувань. Ці сміттєзвалища є об'єктами потенційної соціальної екологічної та економічної загрози. Якщо у країнах Європейського Союзу впроваджено роздільний збір ТПВ, що спричиняє переробку 70% з них, то в Україні переробляється лише 4% таких відходів. Усе це призводить до того, що у межах як власне полігонів, так і у прилеглих до них районах, значних техногенних змін зазнають ґрунтові відклади, поверхневі води, ґрунтові води неглибокого залягання, а також часто докорінно змінюються рослинні угруповання [3, 4].

Метою дослідження є вивчення геохімічної трансформації об'єктів навколишнього середовища (ґрунтів, поверхневих та підземних вод) на одному з найбільших полігонів України для утилізації ТПВ – Київському полігоні №5.

Характеристика території дослідження

Об'єктом представленого дослідження є один із найбільших в Україні полігонів захоронення ТПВ – Київський полігон №5, що розташований неподалік столиці – в 11 км на південь від сучасної житлово-промислової забудови південної частини м. Києва та в 4,5 км на північний захід від с. Великі Дмитровичі Обухівського району Київської області, безпосередньо поблизу західної околиці с. Підгірці, в 1 км від неї. На 500 м західніше полігону вже простежується контур с. Креничі. ТПВ складують у межах центральної частини вододільної поверхні, яка з півночі обмежена Ходосівською балкою урочища Марусин Яр. Полігон складається з двох майданчиків складування, на яких під ТПВ відведено площу 35,75 га. Загальна площа полігону складає 63,7 га. Він був уведений в експлуатацію у 1986 році. З усіх відходів м. Києва (1,2 млн т на рік) на ньому захоронюється понад 400 тис. т. Наразі на полігоні № 5 захоронено близько 7 млн т ТПВ. За 35 років експлуатації потужностей полігону вже недостатньо, в його тілі під дією опадів накопичився фільтрат. Із 2006 р. йде мова про повне закриття полігону №5 через його критичний екологічний стан, насамперед пов'язаний з витіканням фільтрату в землю та забруднення ним довкілля, передусім ґрунтових вод. Утім його експлуатація продовжується дотепер. Послуги з захоронення ТПВ на ньому надає підприємство «Приватне акціонерне товариство (ПрАТ) «Київспецтранс», що утилізує понад половину відходів міста Києва. Тобто на п'ятий полігон припадає «левова» частина сміття, що утворюється внаслідок життєдіяльності населення міста [3, 4].

На території досліджень фоновими є темно-сірі опідзолені ґрунти переважно на лесових породах. Вони сформувалися за участю як дернового процесу ґрунтоутворення, так і підзолистого в умовах зріджених освітлених дубових лісів з добре поширеним трав'янистим покривом. Згідно із сучасними уявленнями, ці ґрунти утворилися під широколистими лісами у післяльодовиковий період, коли лесові породи почали поступово вкриватися лісом під впливом таких основних ґрунтоутворювальних процесів: гумусонакопичення, біологічної акумуляції зольних речовин, вилуговування карбонатів і легкорозчинних солей, міграції гумусових речовин і продуктів розкладу мінералів, леси важкі.

Темно-сірі опідзолені ґрунти поєднують у собі ознаки чорноземів – значну гумусованість, порівняно високу насиченість увібраним кальцієм, структурність та релікти діяльності степової фауни (кротовини) й ознаки підзолистих ґрунтів (вилуженість від карбонатів, помітну кислотність, порушеність та переміщення колоїдів у нижні горизонти). У зв'язку з цим їм властива гумусово-елювіальна диференціація профілю. Типовими морфологічними ознаками цих ґрунтів є значна акумуляція органічних речовин, елювіально-ілювіальна диференціація профілю, ненасиченість ґрунтового вбирного комплексу обмінним кальцієм і слабокисла (pH 5,5–6,0) реакція

ґрунтового розчину. Товщина сучасного ґрунту в районі полігону №5 становить 0,3–1,0 м.

За *ландшафтно-геохімічним районуванням* територія полігону №5 розміщується в зоні зі здатністю до самоочищення та акумуляції. Поширені ці ландшафти на лесах і кристалічних породах. У їх межах добре виявляється низхідна і висхідна міграція хімічних елементів, а також площинний змив важких металів з ґрунтовим шаром і розвантаженням ґрунтових вод у зниженій частині рельєфу (долини річок, дно ярів). Ці процеси сприяють очищенню ландшафтів від техногенного забруднення. Разом із тим ландшафти цього класу зазнають значних еколого-геохімічних навантажень унаслідок забруднення важкими металами і токсичними речовинами, що надходять у довкілля з відходами [5].

Методика дослідження

Протягом 2018–2020 років у північно-західній частині полігону авторами було проведено рекогносцирувальні спостереження з відбором проб різних компонентів навколишнього середовища, зокрема ґрунтів, поверхневих та підземних вод. Пробовідбір було здійснено уздовж поперечно-поздовжнього профілю на п’яти основних майданчиках, що приурочені до різних ландшафтно-геохімічних зон. Зразки ґрунту було відібрано з верхньої частини гумусового горизонту (0-10 см) методом конверту згідно вимог нормативного документу ДСТУ ISO 10381-2:2004 «Якість ґрунту. Відбирання проб. Частина 2. Настанови з методів відбирання проб». Проби відбиралися інструментами, що не містять метали. Польові дослідження проводилися за гарної погоди, вранці до настання спеки або наприкінці дня (приблизно в один і той же час), тобто умови відбору зразків з одного полігону були однаковими (рисунок 1).

Рис. 1. Відбір зразків ґрунту на території полігону №5 науковою співробітницею Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України Злобіною К.С.
Fig. 1. Sampling of soil within the territory of landfill №5 by the Research Fellow at M. P. Semenenko Institute of geochemistry, mineralogy and ore formation of the National Academy of Sciences of Ukraine – Zlobina, K.S.

Для аналізу зразків ґрунтів та природних вод було використано такі методи дослідження: атомно-абсорбційний метод (спектрографія «Сатурн 3»), емісійний спектральний аналіз (спектрограф «ЕСТ-1»), метод мас-спектрометрії з індуктивно зв’язаною плазмою (ICP-MS аналіз). Аналіз проводився в лабораторії спектрального аналізу відділу оптичної спектроскопії і люмінесценції мінералів Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України. З метою визначення форм знаходження мікроелементів у ґрунтах використовувався метод постадійних витяжок [6]. Метод базується на одночасному виділенні із ґрунту декількох елементів за допомогою «селективних» екстрагентів. Екстрагенти, що використовувались для визначення форм знаходження важких металів, наведено на рисунку 2.

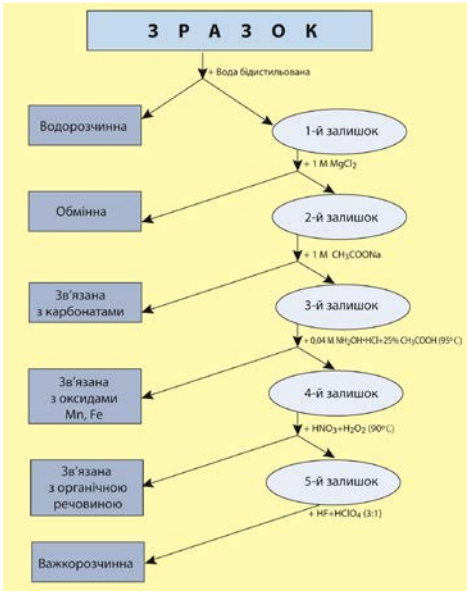

Рис. 2. Схема послідовної екстракції важких металів [6].
Fig. 2. Heavy metals consistent extraction scheme [6].

Атомно-абсорбційний метод використовувався для визначення валових та рухомих форм мікроелементів у ґрунтах. Він заснований на резонансному виборчому поглинанні монохроматичного світлового потоку атомами відповідного елементу в пароподібному стані [7].

Вимірювання вмісту важких металів у зразках ґрунтів і природних вод виконано за допомогою методу масспектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою на аналізаторі *Element* -2 (Німеччина) в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України. Для визначення валового вмісту елементів у аналізованих зразках ґрунту використовували розчинення проб трьома кислотами: HF, HNO_3, H_2SO_4 (усі кислоти марки *supra pure* фірми *MERCK*) у мікрохвильовій печі *ETNOS* (виробник *MILESTONE*) [8]. Під час застосування цього методу для визначення мікроелементів у зразках природних вод було використано стандарт *ISO* 11885:2007 *Water quality — Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry* (*ICP-OES*). Перевагою застосування масспектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою є висока чутливість, що дає змогу визначати ряд металів та окремих неметалів у концентраціях до 10^{-10} %.

Для статистичної обробки отриманих результатів було використано такі методи, як регресійний аналіз, встановлення закону розподілу та побудови гістограм.

Результати досліджень

На території досліджень фоновими є темно-сірі опідзолені ґрунти переважно на лесових породах, а також чорноземи опідзолені на лесах. Для усіх цих типів ґрунтів характерними є такі ознаки, як значна гумусованість, порівняно висока насиченість увібраним кальцієм, структурність та релікти діяльності степової фауни, помітна кислотність порушення та переміщення колоїдів у нижні горизонти. У зв'язку з цим їм притаманна гумусово-елювіальна диференціація профілю. Фізико-хімічна характеристика ґрунтових відкладів представлена у таблиці 1 (глибина відбору проб становила 0-10 см). Коефіцієнт буферності розраховувався за методикою, представленою в роботі [6].

Табл. 1. Узагальнена фізико-хімічна характеристика ґрунтових відкладів
Table 1. Generalized physical and chemical characteristics of soil sediments

Тип ґрунтових відкладів	Обмінні катіони, мг-екв/100 г ґрунту				$C_{орг}$, %	pH (водний)	$K_б$
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+			
Чорноземи опідзолені на лесах (умовно чисті) (n=38)	21,20	2,02	0,48	0,5	5,18	7,2	30,2
Ґрунти темно-сірі опідзолені на лесах (умовно чисті) (n=42)	22,5	6,2	0,99	0,2	3,2	7,0	9,3
Забруднені ґрунти в межах полігону №5 (n=150)	2,30	0,90	0,50	0,14	0,72	4,8	4,3

Примітка. $C_{орг}$ – загальний вміст органічного вуглецю, pH – кислотно-лужна характеристика водної витяжки ґрунту, $K_б$ – коефіцієнт буферності, n – кількість проб

Note. C_{org} – total organic carbon content, pH – acid-base indicator of soil water extract, K_b – buffer ratio, N – number of samples

Було встановлено, що максимальна сорбційна ємність природно-поглинального комплексу характерна для чорноземів, опідзолених на лесах. Слід відмітити, що ґрунти на ділянках техногенного забруднення мають найбільш низьку сорбційну ємність у порівнянні з аналогічними ґрунтами природних ландшафтів. Аналіз розподілу катіонів природно-поглинального комплексу у профілях ґрунтів показує, що їх частка у верхніх шарах є значно вищою, ніж у нижніх. Отримані результати свідчать про те, що чим вищим є вміст гумінових кислот у ґрунті, тим вищими є сорбційна ємність природно-поглинального комплексу та коефіцієнт буферності, що відповідає нашим уявленням про геохімічну бар'єрність ландшафтів. З таблиці 1 видно, що чорноземи опідзолені на лесах мають кращі буферні властивості, ніж темно-сірі, опідзолені та забруднені в межах полігону №5. Це обумовлює кращі захисні властивості перших по відношенню до впливу техногенних металів. Захисні властивості ґрунтів проявляються у обмеженні утворення мобільних форм токсичних елементів, що, як наслідок, обмежує їх міграцію до ґрунтових вод та перешкоджає поглинанню рослинами [5].

Авторами було встановлено форми знаходження Cu, Zn, Co та Ni у досліджуваних зразках ґрунтів та виконано регресійний аналіз залежності вмісту їх рухомих форм від фізико-хімічних властивостей ґрунту. До рухомих форм належать водорозчинна форма та фракція легкообмінних іонів. Результати представлено у таблицях 2, 3.

Табл. 2. Розподіл металів у ґрунтах за фракціями
Table 2. Distribution of metals in soils by fractions

Елемент	Валовий вміст, мг/кг	Фракція (частка валового вмісту, %)					
		I	II	III	IV	V	VI
Zn	150 / 60	3,5 / 0,2	13,5 / 3,2	20,5 / 10,2	7,8 / 2,3	10,2 / 7,2	44,5 / 76,9
Cu	200 / 30	4,5 / 0,16	12,5 / 2,2	37,2 / 12,3	12,3 / 8,2	5,4 / 7,2	28,1 / 69,94
Co	160 / 80	7,5 / 0,2	7,8 / 3,2	17,3 / 10,2	3,2 / 1,2	10,2 / 8,2	54,0 / 77,0
Ni	120 / 30	0,6 / –	1,2 / 0,8	4,3 / 2,3	19,8 / 24,7	19,8 / 15,8	54,3 / 51,4

Примітка. *Фракції:* I – водорозчинна, II – легкообмінних іонів, III – розчинних у слабокислому середовищі сполук, IV – органічної речовини, V – аморфних гідроксидів Fe, Mn, Al, VI – стійка. *Над рискою:* вміст у ґрунтах полігону №5, *під рискою*: фонове значення (чорнозем). *Тире* – елемент не визначали
Note. *Fractions:* I – water-soluble, II – easily exchangeable ions, III – soluble in a weakly acidic environment, IV – organic matter, V – amorphous hydroxides of Fe, Mn, Al, VI – stable. *Above the line:* content in the soil of the landfill №5, *below the line:* background value (chernozem). *Dash* – element was not defined

Табл. 3. Результати регресійного аналізу залежності вмісту рухомих форм Cu, Zn, Co, Ni від фізико-хімічних властивостей ґрунтів
Table 3. The results of regression analysis of the dependence of the content of Cu, Zn, Co, Ni mobile forms on physical-chemical properties of the soil

Вміст елементу в ґрунті, мг/кг (діапазон значень)		Рівняння регресії
рухомі форми	валовий	
забруднені ґрунти в межах Полігону №5		
10,8–24,8	150–700	$Zn_{рухом}$ = 0,19 гл. + 0,78 гм. (R=0,85)
11,2–19,8	100–150	$Co_{рухом}$ = 6,07 + 0,03 $Co_{вал}$ + 0,84 pH + 0,23 гм. (R=0,92)
4,2–8,3	40–100	$Ni_{рухом}$ = 2,88 + 4,24 pH + 0,04 $Ni_{вал}$ + 0,75 гл. (R=0,90)
6,7–21,2	100–600	$Cu_{рухом}$ = 0,02 $Cu_{вал}$ + 1,42 pH – 0,28 гл. + 0,67 гм. (R=0,92)

Примітка. Вміст глинистої фракції – гл., гумусу – гм., R – коефіцієнт множинної регресії
Note. Clay fraction content – cl., humus content – hum., R – multiple regression coefficient

Аналіз форм Cu, Zn, Co та Ni, пов'язаних із різними фракціями ґрунтів, здійснювали за методиками послідовних екстракцій [5, 9]. Це дозволило виділити наступні фракції:

1. водорозчинну;

2. обмінну і легкорозчинну, що пов'язані з глинистими мінералами, гідроксидами та оксидами заліза, марганцю, алюмінію, а також з органічною речовиною (1 *M* $MgCl_2$, pH 7);

3. пов'язану з гідроксидами заліза та марганцю, що включає в себе метали, які утворюють міцні поверхневі комплекси та здатні вивільнятися при руйнуванні гідроксидів (0,04 *M* NH_4OH + HCl у 25%-ій HOAC);

4. пов'язану з органічною речовиною та деякими сульфідами, до якої належать метали, що утворюють міцні комплекси з органічною речовиною (30% H_2O_2);

5. пов'язану з карбонатами та розчиненими у слабокислому середовищі сполуками, що містить специфічно адсорбовані метали, які переходять у розчин в результаті зменшення pH рівноважного розчину (1 *M* NaOAC + 1 *M* HOAC, pH 3,5);

6. залишкову, до якої входять метали, що знаходяться у кристалічних ґратках первинних та вторинних мінералів ґрунту; вона вилучається шляхом повного розкладання ґрунту.

Також виконано виділення із ґрунтів важких металів за допомогою неселективних екстрагентів.

У ґрунтах на території полігону відмічається висока концентрація важких металів, пов'язаних із фракцією легкообмінних іонів, а також підвищений вміст водорозчинних форм. У фонових ґрунтах досліджуваної території вміст рухомих форм важких металів зменшується.

Було з'ясовано, що вміст рухомих форм Zn у темно-сірих опідзолених ґрунтах (так само, як і у забруднених ґрунтах в межах полігону №5) залежить, головним чином, від вмісту глинистої складової та гумусу, при цьому вплив його валового вмісту та pH ґрунтового розчину несуттєвий. Глиниста складова не впливає на вміст рухомих форм Co та Ni. Оскільки

низька концентрація фульвокислот підсилює адсорбцію Ni за pH 5,5–6,0, а висока зменшує її за рахунок комплексоутворення у розчинах, автори вважають, що в органогенних горизонтах основний внесок у розподіл Ni належить комплексним сполукам, які пов'язані з органічною речовиною.

Для досліджуваних ґрунтів також було визначено гранулометричний склад і мінеральний склад глинистої фракції (таблиця 4, 5). Під час виконання дослідження авторами було відібрано 28 зразків підземних вод зі свердловин, розміщених на присадибних ділянках с. Підгірці, а також зразок води зі ставка, що розташований на території полігону №5. Результати хімічного аналізу зразків води представлено у таблиці 6.

За своїм хімічним складом вода зі свердловин переважно є гідрокарбонатно-кальцієвою та гідрокарбонатною, змішаною за катіонним складом. Вода зі ставка на території полігону гідрокарбонатно-хлоридно-натрієва. Було встановлено, що закон розподілу Cu, Zn, Co та Ni для ґрунтових вод є логнормальним (рисунок 3).

Табл. 4. Гранулометричний склад ґрунтів (у %)
Table 4. Particle size distribution of the soils (in %)

Тип ґрунтових відкладів	Фракція, мм					
	1–0,25	0,25–0,05	0,05–0,01	0,01–0,005	0,005–0,001	0,001
Чорноземи опідзолені на лесах	0,12	8,9	28,10	9,9	12,60	40,30
Ґрунти темно-сірі опідзолені на лесах	2,77	34,88	18,50	11,75	11,45	21,15
Забруднені ґрунти в межах полігону №5	1,23	28,30	15,20	7,85	9,20	38,22

Табл. 5. Мінеральний склад глинистої фракції ґрунтів (у %)
Table 5. Mineral composition of clay fraction in the soils (in%)

Тип ґрунтових відкладів	Гідрослюда	Каолініт	Хлорит	Монтморилоніт	Органічна речовина
Чорноземи опідзолені на лесах	70	10	–	10	10
Ґрунти темно-сірі опідзолені на лесах	80	10	–	5	5
Забруднені ґрунти в межах полігону №5	75	5	–	5	15

Примітка. Тире – мінеральний склад не визначали
Note. Dash – mineral composition was not defined

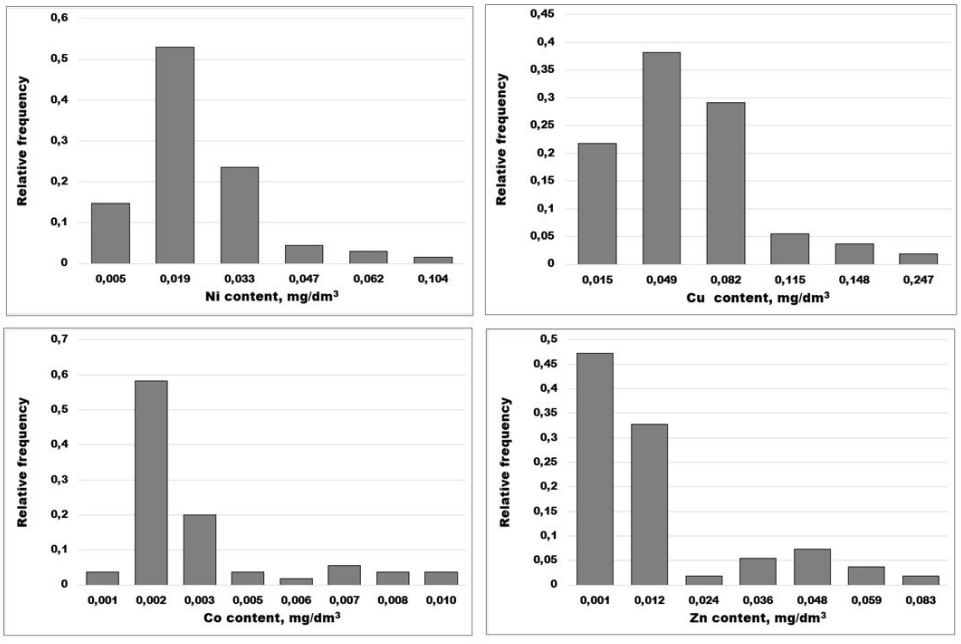

Рис. 3. Гістограми розподілу Ni, Cu, Co та Zn у досліджуваній підземній воді
Fig. 3. Histograms of Ni, Cu, Co and Zn distribution in the studied groundwater

Табл. 6. Результати хімічного аналізу зразків води
Table 6. The results of water samples chemical analysis

Показник, мг/дм^3	Свердловини у с. Підгірці	ГДК	Ставок на території полігону №5	ГДК
Na+K	49,2	40	155,48	170
Ca	50,1	130	82,16	180
Mg	12,16	80	24,32	40
Fe	0,47	відсутність	1,73	0,1
HCO_3	61	не нормується	494,1	не нормується
Cl	51,12	відсутність	161,9	300
SO_4	144	150	9,6	100
NO_3	13,56	5	6,2	40
сух залишок	305,2	1000	638	не нормується
жорсткість*	3,5	7	6,1	не нормується
ФК	7,8	не нормується	19,7	не нормується
ГК	0,8	не нормується	2,3	3,7
Mn	0,183	відсутність	0,319	0,01
Ni	0,0244	відсутність	0,0191	0,01
Co	0,0031	відсутність	0,0019	0,01
Ti	0,244	не нормується	0,5104	0,06
V	0,0012	не нормується	0,0026	0,001
Cr	0,0031	відсутність	0,0128	0,02
Mo	0,00031	відсутність	0,0006	0,001
Cu	0,061	відсутність	0,051	0,001
Pb	0,031	відсутність	0,0032	0,006
Bi	0,00062	не нормується	0,0012	не нормується
Zn	0,0155	відсутність	0,0191	0,01
Ba	0,1067	0,1	0,1914	0,74

Примітка. У таблиці представлено усереднені концентрації основних показників хімічного складу підземних вод, що досліджувалися (кількість зразків підземних вод – 28); ФК – фульвокислоти, ГК – гумінові кислоти; * – вимірюється у мг-екв/дм^3

Note. The table presents the average concentrations of the main indicators of the chemical composition of groundwater studied (the number of groundwater samples – 28); FC – fulvic acids, HA – humic acids; * – measured in mg-eq/dm^3

Це свідчить про те, що надходження металів обумовлене впливом переважно одного фактору. Автори припускають, що таким фактором слугує саме звалище побутових відходів, токсичні елементи з якого інфільтруються, переходять у розчинний стан та мігрують до підземної гідросфери. Крім того, було зафіксовано перевищення гранично допустимих концентрацій за окремими показниками для питної води нецентралізованого питного водопостачання згідно нормативного документу ДСТУ 7525:2014 «Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості», зокрема: вміст нітратів перевищує ГДК майже утричі (ГДК = 5), концентрація Ba та SO_4 – на рівні порогових величин (ГДК для Ba = 0,1, для SO_4 = 150), присутність у воді Fe, Mn, Co, Ni, Mo, Pb також не відповідає вимогам для питної води, оскільки за нормативом цих елементів не має бути взагалі.

У водах ставка також фіксуються відхилення від норми за нормативним документом 1999 року «Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций и ориентировочно безопасных уровней воздействия вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение», зокрема вміст Fe перевищує ГДК у 17 разів (ГДК для Fe = 0,1),

Mn – у 32 рази (ГДК для Mn = 0,01), Ni – у 2 рази (ГДК для Ni = 0,01), Ti – у 8,5 разів (ГДК для Ti = 0,06), V – у 2,6 разів (ГДК для V = 0,001), Cu – у 51 раз (ГДК для Cu = 0,001), Zn – у 2 рази (ГДК для Zn = 0,01) – таблиця 6.

Табл. 7. Вміст міграційних форм хімічних елементів у ґрунтових розчинах, %

Table 7. The content of chemical elements migration forms in soil solutions, %

Міграційна форма	Чорноземи опідзолені на лесах	Ґрунти темно-сірі опідзолені на лесах	Забруднені ґрунти в межах полігону №5
Ni^{2+}	1,6	2,0	56,0
NiФК	79,6	78,6	12,8
$Ni(OH)ФК^{-}$	17,1	17,3	1,7
$NiOH^{+}$	–	–	6,3
$NiCO_3$	1,3	1,6	20,9
$NiHCO_3^{+}$	–	–	1,4
$NiSO_4$	–	–	–
Co^{2+}	58,4	43,1	76,3
$CoHCO_3^{+}$	15,1	11,0	31,6
$CoSO_4$	10,2	35,4	9,6
CoФК	15,6	9,1	–
$CoCO_3$	–	–	–
Cu^{2+}	1,4	2,8	24,3
$CuOH^{+}$	3,4	6,5	42,1
$Cu(OH)_2$	2,7	4,9	21,3
$Cu_2(OH)_2^{2+}$	–	–	1,2
$CuCO_3$	–	1,6	6,6
$CuHCO_3^{+}$	–	–	2,0
$Cu(OH)_2ФК^{2-}$	47,7	82,5	1,3
CuГК	43,9	1,0	–
Zn^{2+}	53,6	55,7	94,3
$ZnHCO_3^{+}$	1,6	1,7	2,0
$ZnCO_3$	1,2	1,2	–
ZnФК	41,4	33,6	–
$ZnSO_4$	1,4	7,0	1,8

Примітка. Вміст хімічних елементів у ґрунтовому розчині, мг/л: чорноземи опідзолені на лесах – Ni 0,11; Co 0,04; Cu 0,041; Zn 0,058; ФК 19,7; ГК 0,95; ґрунти темно-сірі опідзолені на лесах – Ni 0,042; Co 0,024; Cu 0,02; Zn 0,063; ФК 23,4; ГК 0,07; забруднені ґрунти в межах полігону №5 – Ni 11,8; Co 4,2; Cu 4,19; Zn 5,8; ФК 19,7; ГК 0,95

Note. The content of chemical elements in the soil solution, mg/dm^3: black soils («chernozems») podzolized on loess rocks – Ni 0,11; Co 0,04; Cu 0,041; Zn 0,058; FC 19,7; GC 0,95; dark gray podzolized soils mainly on loess rocks - Ni 0,042; Co 0,024; Cu 0,02; Zn 0,063; FC 23,4; GC 0,07; contaminated soils within the landfill №5 – Ni 11,8; Co 4,2; Cu 4,19; Zn 5,8; FC 19,7; HA 0,95

За допомогою методу математичного моделювання авторами було встановлено міграційні форми мікро- та макроелементів з органічними та мінеральними компонентами ґрунтових розчинів за допомогою спеціалізованого програмного засобу MINTEQA 2 [10]. Розрахунок здійснено з використанням інформації щодо термодинамічних даних комплексних сполук металів з органічною речовиною. Встановлено, що підвищення концентрації металів у ґрунтових розчинах істотно впливає на розподіл їх міграційних форм. Проведені розрахунки показали, що за умови збільшення концентрації металів вміст фульватних та гуматних комплексів металів значно зменшується, при цьому підвищується вміст їх вільних гідратованих катіонів (таблиця 7).

Висновки

У результаті проведеного дослідження було виявлено специфічні (у порівнянні з фоновими) особливості фізико-хімічних властивостей ґрунтових відкладів у межах полігону твердих побутових відходів – високу сорбційну ємність та невисокий коефіцієнт буферності, що обумовлює слабкі захисні властивості по відношенню до впливу техногенних металів. Такі властивості досліджуваних ґрунтів сприяють утворенню мобільних форм токсичних елементів та їх міграції до ґрунтових вод.

У ґрунтах на території полігону відмічається висока концентрація важких металів, пов'язаних із фракцією легкообмінних іонів, а також підвищений вміст водорозчинних форм. У фонових ґрунтах досліджуваної території вміст рухомих форм важких металів зменшується (у 2-3 рази менший, ніж у ґрунтових відкладах полігону).

Використання методу математичного моделювання дозволило встановити основні міграційні форми макро- та мікроелементів у ґрунтових розчинах техногенно забруднених ґрунтів полігону №5. З'ясовано, що для важких металів характерними є вільні гідратовані катіони та метал-органічні комплекси.

Під час дослідження зразків води (підземної та поверхневої) було встановлено суттєве відхилення від норм. Зокрема, для ґрунтових вод, що використовуються для питного водоспоживання населення с. Підгірці, було зафіксовано перевищення гранично допустимих концентрацій за окремими показниками: вміст нітратів перевищує ГДК майже утричі (ГДК = 5), концентрація Ba та SO_4 на рівні порогових величин (ГДК для Ba = 0,1, для SO_4 = 150), присутність у воді Fe, Mn, Co, Ni, Mo, Pb також не відповідає вимогам для питної води, оскільки за нормативом цих елементів не має бути взагалі. Для вод ставка, що розташований безпосередньо на території полігону, фіксуються значні відхилення від норми: вміст Fe перевищує ГДК у 17 разів (ГДК для Fe = 0,1), Mn – у 32 рази (ГДК для Mn = 0,01), Ni – у 2

рази (ГДК для Ni = 0,01), Ti – у 8,5 разів (ГДК для Ti = 0,06), V – у 2,6 разів (ГДК для V = 0,001), Cu – у 51 раз (ГДК для Cu = 0,001), Zn – у 2 рази (ГДК для Zn = 0,01).

Література

1. Mihai, FC., Iatu C. and Grozavu., A. (2018), Rural waste disposal issues within urban borders. Conference Proceedings (18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference on Ecology, Economics, Education and Legislation SGEM 2018), Vol.18, Issue 5.1, pp.761–768. https://doi.org/10.5593/sgem2018/5.1/S20.098
2. Awomeso, J.A., Taiwo, A.M., Gbadebo, A.M. and Arimoro, A.O. (2010), Waste Disposal and Pollution Management in Urban Areas: A Workable Remedy for the Environment in Developing Countries. American Journal of Environmental Sciences, Vol. 6(1), pp. 26–32. https://doi.org/10.3844/ajessp.2010.26.32
3. Азімов О.Т., Трофимчук І.В., Кураєва І.В., Кармазиненко С.П. Оцінка вмісту важких металів у ґрунтах та інших компонентах ландшафту в районах захоронення твердих побутових відходів. Екологічна безпека та природокористування. 2019. № 2(30). С. 5–17. https://doi.org/10.32347/2411-4049.2019.2.5-17
4. Трофимчук О.М., Кураєва І.В., Азімов О.Т., Кармазиненко С.П., Злобіна К.С. Геохімічні характеристики ґрунтових утворень районів захоронення побутових відходів за результатами екологічних досліджень. Екологічна безпека та природокористування. 2020. № 3(35). С. 5–21. https://doi.org/10.32347/2411-4049.2020.3.5-21
5. Азімов О.Т., Кураєва І.В., Трофимчук О.М., Кармазиненко С.П., Злобіна К.С. Забруднення ґрунтів та інших об'єктів довкілля важкими металами в районах полігонів захоронення твердих побутових відходів. Геоінформатика. 2020, №1. С.82-95.
6. Самчук А.И., Бондаренко Г.Н., Долин В.В. и др. Физико-химические условия образования мобильных форм токсичных металлов в почвах. Минералогический журнал. 1998. Т. 20. № 2. С. 48–59.
7. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. Москва: Химия, 1990. Кн. 2. С. 481-846.
8. Музгин В.Н., Емельянова Н.Н., Пупышев А.А. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой – новый метод в аналитической химии. Аналитика и контроль. 1998. № 3–4. С. 3–25.
9. Tessier, A., Cambell, P.G.C. and Bisson, M. (1979), Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry, Vol. 51, pp. 844-851. https://doi.org/10.1021/ac50043a017
10. Allison, I.D., Brown, D.S. and Novo-Gradac, K.I. (1990), MINTEQA 2 PRODEFA 2. A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version Z.O. User's Manual VS Environmental Protection Agency, 278 p.

References

1. Mihai, FC., Iatu C. and Grozavu., A. (2018). Conference Proceedings (18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference on Ecology, Economics, Education and Legislation SGEM 2018), 18(5.1): 761–768. doi.org/10.5593/sgem2018/5.1/S20.098
2. Awomeso, J.A., Taiwo, A.M., Gbadebo, A.M. and Arimoro, A.O. (2010). American Journal of Environmental Sciences, 6(1): 26–32. doi.org/10.3844/ajessp.2010.26.32
3. Azimov, O.T., Trofymchuk, O.M., Kuraieva, I.V. and Karmazinenko, S.P. (2019), Environmental safety and natural resources, Kyiv, UA, 2(30): 5–17. doi.org/10.32347/2411-4049.2019.2.5-17
4. Trofymchuk, O.M., Kuraieva, I.V., Azimov, O.T., Karmazinenko, S.P. and Zlobina, K.S. (2020), Environmental safety and natural resources, Kyiv, UA, 3(35): 5–21. doi.org/10.32347/2411-4049.2020.3.5-21
5. Azimov, O.T., Kuraieva, I.V., Trofymchuk, O.M., Karmazinenko, S.P. and Zlobina, K.S. (2020), Geoinformatics, Kyiv, UA, 1: 82-95.
6. Samchuk, A.I., Bondarenko, G.N., Dolin, V.V. et al. (1998), Mineralogical Journal, Kyiv, UA, 20(2): 48–59.
7. Pilipenko, A.T. and Pyatnitskiy, I.V. (1990), Analiticheskaya khimiya, Moscow, RU, 2: 481–846.
8. Muzgin, V.N., Emelianova, H.H. and Pupyshev, A.A. (1998), Analitika i control, Moscow, RU, 3–4: 3–25.
9. Tessier, A., Cambell, P.G.C. and Bisson, M. (1979), Analytical Chemistry, 51: 844–851. doi.org/10.1021/ac50043a017
10. Allison, I.D., Brown, D.S. and Novo-Gradac, K.I. (1990), User's Manual VS Environmental Protection Agency, 278 p.

GEOCHEMICAL TRANSFORMATION OF ENVIRONMENTAL OBJECTS WITHIN SOLID WASTE LANDFILLS (ON THE EXAMPLE OF KYIV)

I. Kuraieva, T. Koshliakova, O. Azimov, K. Zlobina, D. Khrushchov

Kuraieva, I., Dr. Sci. (Geol.), Prof., Head of Department, M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine, KI4412674@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-3113-7782
Koshliakova, T., PhD (Geol.), Senior Research Fellow, M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine, tatianakoshliakova@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-8551-3531
Azimov, O., Dr. Sci. (Geol.), Leading Researcher, State Institution «Scientific Centre for Aerospace Research of the Earth of the Institute of Geological Sciences of the National Academy of Sciences of Ukraine», O.T.Azimov@nas.gov.ua, https://orcid.org/0000-0002-5210-3920
Zlobina, K., PhD (geol.), Research Fellow, M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine, ecaterinka@ukr.net, https://orcid.org/0000-0001-8823-4642
Khrushchov, D., Dr. Sci. (Geol.), Prof., Senior Research Fellow, Institute of Geological Sciences of the National Academy of Sciences of Ukraine, khrushchov@nas.gov.ua, https://orcid.org/0000-0002-7978-2505

The presented research is devoted to the study of geochemical transformation of environmental key objects (soils, surface and groundwater) within the solid waste landfills. The object of the study is the one of the largest landfills for solid waste disposal in Ukraine – Kyiv landfill №5. The main

factual material, which is the basis of the article, was obtained by the authors during a comprehensive field ecological and geochemical research in 2018-2020. The aim of the work was to determine the geochemical (in particular physical and chemical) features of soil sediments within the landfill, which made it possible to assess the protective properties of soils in relation to the impact of technogenic metals. The condition of surface waters (ponds within the landfill territory) and groundwater (wells in Pidhirtsi village) was also studied; the comparison of the main indicators of chemical composition with the maximum allowable concentrations determined by normative documents was performed. It was found that in the studied soils there is a high concentration of heavy metals associated with the fraction of easily exchangeable ions, as well as an increased content of water-soluble forms. The main migration forms of macro- and microelements in soil solutions have been established. It was found that free hydrated cations and metal-organic complexes are characteristic of heavy metals. For groundwater used for potable water consumption by the population of Pidhirtsi village, exceeding of maximum allowable concentrations were recorded for certain indicators, in particular for nitrates, as well as deviations from the established norms for Ba, SO_4, Fe, Mn, Co, Ni, Mo, and Pb. The pond waters, located directly within the landfill territory, are characterized by significant deviations from the norm in terms of Fe, Mn, Ni, Ti, V, Cu and Zn. As a result of the study, it was found that within the landfill there are favorable conditions for the formation of mobile forms of toxic elements and their migration to surface and groundwater.

Keywords: *geochemical transformation, anthropogenic metals, soils, surface waters, groundwater*