

ЕКОЛОГІЯ

УДК 631.4:546.47+546.56]:574.4

Олег Владимович Полевич,

к. техн. н., доцент кафедри гідрогеології, факультет геології, географії, рекреації і туризму,
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,
м. Свободи, 4, м. Харків, 61022, Україна,
e-mail: oleg.polevich@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2173-7135>;

Ігор Валерійович Удалов,

д. геол. н., доцент, зав. кафедри гідрогеології, факультет геології, географії, рекреації і туризму,
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,
e-mail: igorudalov8@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3844-6481>;

Аліна Володимирівна Кононенко,

к. геол. н., ст. викладач кафедри гідрогеології, факультет геології, географії, рекреації і туризму,
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,
e-mail: kononenko_alina01@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0003-0382-3910>;

Федір Васильович Чомко,

доцент кафедри гідрогеології, факультет геології, географії, рекреації і туризму,
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,
e-mail: hydrogeology@karazin.ua, <https://orcid.org/0000-0001-7816-4978>

ВІДНОВЛЕННЯ ЗАБРУДНЕНОГО ВАЖКИМИ МЕТАЛАМИ ТА РАДІОНУКЛІДАМИ ГРУНТОВОГО ПОКРИТТЯ З ЗАСТОСУВАННЯМ СУЧАСНИХ ЕКОЛОГІЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Стаття присвячена удосконаленню існуючих технологій відновлення стану ґрунтів, забруднених важкими металами (ВМ) методом фітореMediaції з використанням штучно створених геохімічних бар'єрів (ГБ). Для досягнення поставленої мети проведено модельний експеримент на полігоні в Борівському лісництві Харківської області. Експеримент складався з двох етапів: підготовчого і фітореMediaції. На першому етапі здійснено геохімічну зйомку території полігону до внесення забруднювачів; створено штучний ГБ із матеріалів промислових відходів Хімпрому (м. Суми) – залізного купоросу ($FeSO_4 \cdot nH_2O$); проведено ідентифікацію забруднених ділянок полігону, шляхом відбору зразків ґрунту для аналізу їх вмісту на ВМ. Аналіз результатів показав, що найбільш репрезентативними забруднювачами ділянок полігону є – *Cu* та *Zn*.

На другому етапі експерименту визначено характеристики створених на модельному полігоні штучних ГБ та виконано дослідження процесів фітореMediaції ґрунтів з використанням спеціальних агроценозів. Для експерименту вибрано рослини, які найбільш ефективно накопичують у зеленій масі репрезентативні елементи – *Cu* і *Zn*. За літературними даними, це календула лікарська, люпин однолітній та соняшник карликовий. Аналіз результатів спектрометричного дослідження вмісту *Cu* та *Zn* у повітряно-сухих пробах календули, люпину та соняшника показав, що найбільш максимальне накопичення *Cu* зафіксовано у тканинах соняшника, а *Zn* у тканинах календули та люпину. Проте, відмічено, що такий результат може бути обумовлений значно вищим значенням концентрації *Zn* у ґрунтового покриві.

Заключною частиною експерименту стала ліквідація агроценозу на кінцевій стадії вегетації, що накопичив у своєму складі високі концентрації *Cu* і *Zn*. Прогнозується, що за декілька циклів ліквідації таких агроценозів, вміст забруднювачів у ґрунті має досягти припустимого рівня.

Ключові слова: ґрунти, геохімічний бар'єр, токсичні речовини, важкі метали, фітореMediaція, агроценоз.

О. В. Полевич, І. В. Удалов, А. В. Кононенко, Ф. В. Чомко. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЗАГРЯЗНЁННОГО ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ И РАДИОНУКЛИДАМИ ПОЧВЕННОГО ПОКРЫТИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОВРЕМЕННЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ. Статья посвящена совершенствованию существующих технологий восстановления состояния почв, загрязненных тяжелыми металлами (ТМ) методом фитореMediaции с использованием искусственно созданных геохимических барьеров (ГБ). Для достижения поставленной цели проведен модельный эксперимент на полигоне в Боревском лесничестве Харьковской области. Эксперимент состоял из двух этапов: подготовительного и фитореMediaции. На первом этапе осуществлено геохимическую съемку территории полигона до внесения загрязнителей; создан искусственный ГБ с материалов промышленных отходов Химпрома (г. Сумы) - железного купороса ($FeSO_4 \cdot nH_2O$); проведена идентификация загрязненных участков полигона, путем отбора проб ґрунта для анализа его содержимого на ТМ. Анализ результатов показал, что наиболее репрезентативными загрязнителями участков полигона являются *Cu* и *Zn*.

На втором этапе эксперимента определены характеристики созданных на модельном полигоне искусственных ГБ и выполнены исследования процессов фитореMediaции почв с использованием специальных агроценозов. Для эксперимента выбраны растения, которые наиболее эффективно накапливают в зеленой массе репрезентативные элементы – *Cu* и *Zn*. По литературным данным, это календула лекарственная, люпин однолетний и подсолнечник карликовый. Анализ результатов спектрометрического исследования содержания *Cu* и *Zn* в воздушно-сухих пробах календулы, люпина и подсолнечника показал, что наиболее максимальное накопление *Cu* зафиксировано в тканях подсолнечника, а *Zn* в тканях календулы и люпина. Однако, отмечено, что такой результат может быть обусловлен высокими концентрациями *Zn* в почвенном покрове.

Заключительной частью эксперимента стала ликвидация агроценоза на конечной стадии вегетации, который накопил в своем составе высокие концентрации Си и Zn. Прогнозируется, что через несколько циклов ликвидации таких агроценозов, содержание загрязнителей в почве должно достичь допустимого уровня.

Ключевые слова: *почвы, геохимический барьер, токсичные вещества, тяжелые металлы, фиторемедиация, агроценоз.*

Постановка проблеми. Швидкий розвиток сучасного суспільства супроводжується збільшенням масштабів техногенного впливу на компоненти навколишнього природного середовища (НПС). Як показують дослідження, одним із найбільш критичних значень такого впливу зафіксовано на ґрунти. В Україні за останні 25 років відмічена стійка деградація ґрунтового покриву: вміст гумусу в ґрунті зменшився з 3,5 до 3,2 %, площі кислих ґрунтів збільшилися на 1,8 млн га (25 %), а площі засолених – на 0,6 млн га (24 %) [4]. Крім того, в складі ґрунтів зафіксовано підвищені концентрації різних видів забруднювачів: важких металів (ВМ), стійких органічних речовин і нових забруднювачів, таких як, наприклад, фармацевтичні препарати. Із літературних джерел відомо, що серед забруднювачів ґрунтів та інших компонентів НПС найбільшу небезпеку представляють токсичні речовини. Найбільш пріоритетними серед яких є ВМ І класу небезпеки – Hg, Cd, Pb, Se та ін. Слід приділяти увагу також таким елементам як Cr, Co, Cu, Ni, V, Zn та ін., техногенне надходження яких у НПС, як правило, значно перевищує природні потоки. При цьому, ґрунти здатні концентрувати у своєму складі ВМ протягом багатьох років. Як результат, ВМ можуть входити до харчових ланцюгів зумовлюючи, таким чином, тривалу дію токсикантів [1]. Нами виділено дві негативні сторони цього процесу. По-перше, при забрудненні ґрунту ВМ потрібно враховувати не тільки небезпеку, яку він представляє при безпосередній взаємодії, але й, головним чином, наслідки вторинного забруднення контактуючих з ним середовищ: водного, повітряного та рослинного. Надходячи по харчовим ланцюгам в організм людини ВМ викликають серйозні фізіологічні порушення, алергію, онкологічні захворювання, негативно впливають на зародок, генетичну спадковість та ін. Крім того, знижується загальна кількість та якість врожаїв сільськогосподарської продукції. При перевищенні токсичних концентрацій вмісту ВМ у рослинах відбуваються фізіологічні порушення: затримка їх росту, пригнічення пагонів, коренів, зниження інтенсивності фотосинтезу та ін. [2, 3]. Стосовно другої негативної сторони накопичення ВМ зазначимо, що їх високі концентрації здатні змінювати властивості ґрунту. Зокрема, вони можуть призвести до утворення кислої або лужної реакції ґрунтового покриву, зміни щільності, пористості, зниження обмінної ємності катіонів, втрати поживних ре-

човин та ін. Водночас важливою характеристикою ґрунтів та їх відмінністю від інших компонентів НПС є відсутність процесу швидкого самоочищення. Як наслідок часткова, а в ряді випадків і повна втрата родючості ґрунтів [2]. Як позитивний момент, відмітимо здатність деяких рослин до акумуляції ВМ, що дозволяє використовувати цю особливість при розробці фітотехнологій по ремедіації ґрунтів від ВМ.

Підкреслимо, що особливу небезпеку неконтрольованого накопичення ВМ у ґрунтах представляють промислові відходи (ПВ). Загальний об'єм накопичених в Україні ПВ складає близько 35 млрд т, а площа території ПВ – 180 тис. га. ПВ розміщені у відвалах, шламонакопичувачах, териконах, полігонах і т.п. Як приклад, аналіз концентрацій ВМ в ґрунтах Донецько-Майківської промислової агломерації показав значні перевищення значень ГДК, зокрема по Zn (до 135 ГДК), As (до 100 ГДК), Pb (56 ГДК), Cd (до 125 ГДК) та ін. [4]. Резюмуючи вище наведене зазначимо, що охорона ґрунтів та їх раціональне використання мають стати одним із найбільш пріоритетних напрямів забезпечення сталого економічного і соціального розвитку будь-якої держави.

Аналіз попередніх досліджень. Багато країн світу таких, як США, Німеччина, Франція, Канада, Китай та ін. давно прийшли до розуміння того, що охорону ґрунтів, боротьбу з їх деградацією і забрудненням можна ефективно здійснювати тільки на державному рівні. Ключовим принципом закордонного законодавства є неприпустимість такого впливу на ґрунти, який призводить до погіршення їх якості, до деградації, забруднення і руйнування. Навіть у рішенні все-світньої конференції з НПС (1992 р., Ріо-де-Жанейро) визначено, що охорона і раціональне використання ґрунтів повинні стати головним завданням державної політики. Оскільки стан ґрунтів визначає характер життєдіяльності людини і вирішальним чином впливає на інші компоненти НПС. У багатьох країнах світу створена ціла індустрія по ремедіації територій, існують фірми з очищення ґрунтів, переробці забруднених матеріалів, розробці технологій та ін. [5, 8, 25].

Із літературних джерел відомо [21, 24], що технології ремедіації ґрунтів можна розділити на декілька видів в залежності від способу застосування: 1. обробка ґрунтів за межами забрудненої ділянки, яка пов'язана з вилученням, як правило, великих обсягів забрудненого ґрунту і перероб-

кою його на стаціонарних установках; 2. обробка in situ (на місці) інжектуванням, що включає внесення на забруднену ділянку відповідних хімічних агентів і подальшу утилізацію фракцій забруднювачів, що виділяються; 3. обробка вилученого ґрунту (як правило, невеликих обсягів) поблизу забрудненої ділянки з подальшим поверненням очищеного матеріалу на місце первинного залягання; 4. локалізація забруднювачів в межах ділянки за допомогою проведення фізико-хімічної стабілізації. До теперішнього часу розроблені і впроваджені в практику фізичні, фізико-хімічні, хімічні та біологічні методи ремедіації. З точки зору авторів цього дослідження, найбільш екологічно і економічно доцільною технологією ремедіації є фіторемердіація. Американські вчені підраховали, що відновлення звичайним способом одного акру (0,4 га) ґрунту, забрудненого Hg у середньому коштує від 400 тис. до 1 млн 700 тис. доларів США, тоді як застосування фіторемердіаційної технології – від 60 до 100 тис. доларів [6].

Фіторемердіація базується на використанні рослин і асоційованих з ними мікроорганізмів для очищення складових компонентів НПС. Ця технологія опирається на природні процеси, за допомогою яких рослини і ризосферні мікроорганізми акумулюють різні види забруднювачів, в тому числі і токсичні. Відповідно, при використанні технології фіторемердіації ґрунтів від ВМ, основна увага приділяється вибору рослин, що здатні трансформувати ВМ, переводячи їх в менш рухливу і активну форму [10, 20, 22, 23]. Відмітимо, що дотепер загальноприйнятого механізму по вибору рослин не існує. Ці міркування спонукають до пошуку таких природних механізмів, що здатні якщо і не замінювати технічні заходи із відновлення ґрунтів, то хоча б доповнювати їх. Вважаємо, що пошук таких механізмів повинен базуватися на теорії ГБ [9]. Авторами статті здійснено ряд публікацій та розроблено «Спосіб локалізації ВМ, які мігрують у техногенних потоках забруднення», що ґрунтуються саме на цій теорії [12, 17, 18, 19].

Перші наукові дослідження у напрямі розвитку технологій фіторемердіації були проведені у 50-х рр. ХХ ст. в Ізраїлі. Однак активний розвиток почався тільки з 80-х рр. і не перестає втрачати своєї популярності і сьогодні. Зокрема, Агенцією по охороні навколишнього середовища у США з 2000 р. затверджено програму використання рослин для очищення середовища від ВМ [1]. У Китаї виконуються дослідження фіторемердіації забруднених ВМ ґрунтів за допомогою рослин-гіперакумуляторів [8]. Крім того, здійснюються дослідження по фітоекстракції, що є одним з основних підходів до проблем фітовилу-

чення та фітоочищення ґрунтів з подальшим визначенням рослин-накопичувачів ВМ та їх генетичного відбору [7]. В Росії ведуться роботи по використанню в якості фітомеліорантів для біологічного очищення ґрунтів гречихи та кормових бобів [3]. В Україні дослідженнями процесів фіторемердіації та розробкою екобезпечних технологій, зокрема, фітостабілізації, займаються в Інституті агроєкології УААН, Інституті ґрунтознавства та агрохімії імені О. Н. Соколовського, Інституту фізіології рослин і генетики НАН України, Національному університеті біоресурсів і природокористування України та ін. Аналіз запатентованих способів фіторемердіації забруднених ґрунтів свідчить про використання широкого спектру рослинного арсеналу України, зокрема амброзії, яку збирають до набуття повної фази цвітіння [14], хоча її використання має обмеження внаслідок алергічної дії на людей; технічних олійних культур – ріпаку або суріпиці, тифону як рослин-акумуляторів ВМ [13], висів і вирощування кукурудзи або пшениці, скошування їх фітомаси та її утилізацію [16]; вирощування амаранту та солодки голої, з подальшою їх утилізацією та ін. [15]. Отже, можна зробити висновок, що відновлення техногенно-забруднених ВМ ґрунтів при використанні технологій фіторемердіації є перспективним напрямом, що активно розвивається. Цьому сприяють численні переваги використання технології: екологічна чистота й безпека використання, мінімальне порушення фізичного й хімічного складу ґрунтів; економічна вигідність; висока ефективність за низьких концентрацій забруднювачів.

Метою роботи є удосконалення існуючих технологій відновлення стану ґрунтів забруднених ВМ методом фіторемердіації з використанням штучно створених ГБ. Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

- розробити та удосконалити існуючі фітотехнології очищення ґрунтів за рахунок використання ГБ;
- визначити культури агроценозів для оптимальних варіантів фіторемердіації ґрунтів від конкретних ВМ.

Матеріали і методи досліджень. Для досягнення мети досліджень, в якості основного робочого інструменту використовуються спеціальні агроценози, що забезпечують процес фіторемердіації ґрунтів. Інтенсифікація процесів фіторемердіації досягається шляхом створення на маршрутах техногенної міграції ВМ умов для їх концентрації – формування штучних (інженерних) ГБ. При обранні матеріалу для створення бар'єрів керувалися такими основними критеріями:

- бар'єр повинен ефективно перехоплювати забруднювачі і утримувати їх протя-

- гом розрахункового періоду експлуатації;
- обраний матеріал повинен мати відносно невисоку вартість;
- матеріал не повинен бути додатковим джерелом забруднення.

Технологія фіторемедіації забрудненого ВМ ґрунтового покриву включала два етапи: підготовчий і сам процес фіторемедіації. На першому етапі здійснювалася ідентифікація забрудненої ділянки, шляхом відбору зразків ґрунту для аналізу на вміст ВМ і зіставлення результатів аналізу з ГДК. Відбір зразків здійснювався за методом конверту. Кожна ділянка, а також траншея вважалася дослідним майданчиком. Об'єднані зразки ґрунту матеріалів штучних ГБ пакувалися, маркувалися та відправлялися на аналіз для визначення вмісту ВМ. При цьому особливу увагу приділяли аналізу вмісту рухомої форми ВМ. Це форма, яка доступна для рослин та вимірюється шляхом отримання зі зразків ґрунту відповідних витяжок. Кількісне визначення вмісту ВМ у відібраних зразках виконували на РФ-спектрометрі СРМ-25 відповідно до методичних вказівок [11, 17, 18, 19].

На другому етапі проведення експерименту визначалися характеристики створених на модельному полігоні штучних ГБ та виконувалися

дослідження процесів фіторемедіації з використанням рослин-фітовилучувачів ВМ. Відбір зразків рослинного матеріалу здійснювався на тих же ділянках, що і ґрунтів. Для отримання об'єднаного зразка рослин масою ~ 1 кг природної вологості здійснено відбір 8-10 точкових зразків на кожному дослідному майданчику.

Для аналізу вмісту ВМ у рослинних зразках РФ-спектрометром, рослинний матеріал висушувався до повітряно-сухого стану, подрібнювався до порошкоподібного стану та таблетувався під пресом. Визначення вмісту ВМ виконувалося за методикою [18]. В якості зразків для порівняння використовувалися стандартні зразки складу злакової травосуміші СБМТ-01 та СБМТ-02.

На кінцевій стадії вегетації рослин, агроценоз ліквідовувався. Як результат, за декілька циклів ліквідації таких агроценозів, вміст забруднювачів у ґрунті має досягти припустимого рівня.

Результати досліджень. Для удосконалення технологій фіторемедіації ґрунтів з використанням штучних ГБ проведено модельний експеримент. Він тривав 2 роки, з 2017 по 2018 рр. і проводився на земельній ділянці у Борівському лісництві Харківської області (полігон). Полігон включав три контрольні тестові ділянки, розміром 3×10 м кожна (рис. 1).

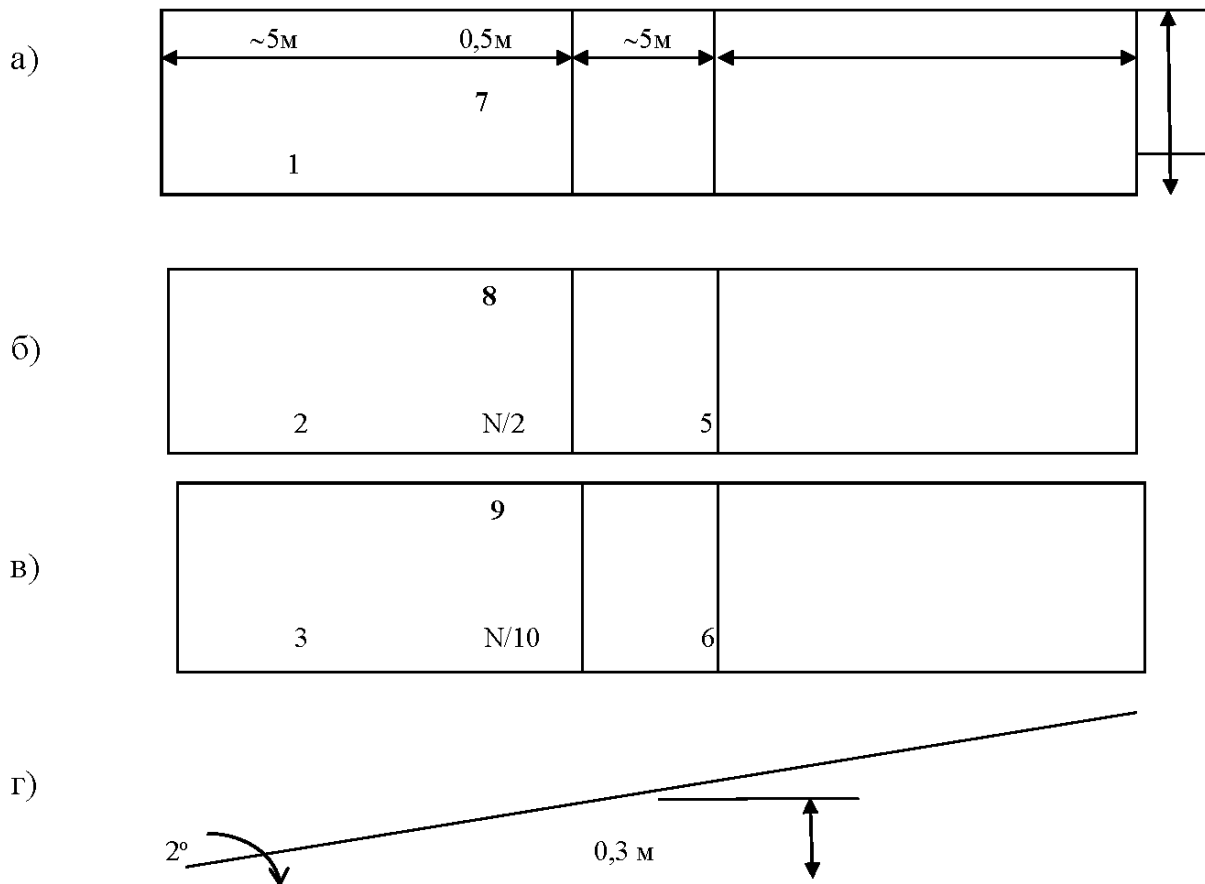


Рис. 1. Схема полігону для проведення модельного експерименту

Посеред кожної ділянки викопувалися траншеї шириною 0,5 м і глибиною 0,3 м. Траншеї заповнювалися матеріалами відвалів ПВ Хімпрому (м. Суми), які представляють собою залізні купороси $FeSO_4 \cdot nH_2O$, де n – ступінь гідратації ($n \leq 7$). Таким чином, штучно створювалися ГБ.

Траншея на першій ділянці а) (рис. 1) заповнювалася залізним купоросом повністю. Траншея на другій ділянці б) заповнювалася сумішшю матеріалу відвалів з ґрунтом, вилученим з траншей, у співвідношенні 1:1. Траншея на третій ділянці в) заповнювалася сумішшю матеріалу відвалів з ґрунтом, вилученим з траншей, у співвідношенні 1:10. Середній ухил майданчику полігону складав приблизно 2° . Зазначимо, що такі особливості розташування полігону зводять до мінімуму можливість змиву ливнево-дощовими потоками штучно внесених до ґрунту забруднювачів і ризик їх розповсюдження в НПС. Водночас близькість полігону до крупних потенційних забруднювачів, якими є промислові підприємства Харківської та Донецької областей, створювала умови для об'єктивної оцінки міграційних процесів забруднювачів, що характерні для селітебних територій.

Основними показниками якими керувалися при виборі ВМ-забруднювачів для оцінки їх впливу на ґрунти є: розповсюдженість даного елемента; його токсичність; доступність водорозчинної солі металу [11]. Цим показникам відповідають Cr, Mn, Co, Cu та Zn, водорозчинними солями яких є: $CrCl_3$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $CoCl_3 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2$, $ZnCl_2$. Оскільки передбачене перенесення даних забруднювачів механізмами

водної міграції, штучне забруднення ВМ здійснювалося тільки на ділянках №№ 4, 5, 6 (рис. 1). При проведенні експерименту, з міркувань обмеженості часу, на отримання репрезентативних результатів інтенсивності міграційних процесів ВМ та функціонування створених штучних ГБ, вирішено, до ґрунту цих ділянок (рис. 1) разом з початковим внесенням розчинів солей ВМ внести ще додаткові розраховані концентрації ВМ: Co – 100 мг/кг і Cu – 200 мг/кг (200 % ГДК); Cr – 150 мг/кг, Mn – 2000 мг/кг, Zn – 300 мг/кг (150 % ГДК).

На першому етапі експерименту (2017 рік) геохімічна зйомка полігону для визначення властивостей штучно створених ГБ проводилася за такою схемою:

1. «Нульовий цикл» – відбір зразків ґрунту з усіх ділянок до внесення забруднювачів ВМ (20.05.17 – 30.05.17).

2. Внесення забруднювачів (солей ВМ) до ґрунту ділянок №№ 4, 5, 6 (10.06.17 – 14.06.17).

3. Відбір зразків ґрунту з усіх ділянок (горизонт 0 – 10 см) (01.07.17 – 05.07.17).

4. Відбір зразків ґрунту з усіх ділянок (горизонт 0 – 10 см) та зразків матеріалу штучних ГБ з траншей (горизонт 0 – 10 см) протягом трьох місяців: (01.08.17 – 10.08.17), (01.09.17 – 10.09.17) та (01.10.17 – 10.10.17).

Результати вимірювання вмісту ВМ у зразках ґрунту досліджуваних ділянок полігону наведено у табл. 1–6.

На наступних етапах аналізу штучних ГБ відбір зразків здійснювався з використанням матеріалу траншей ГБ на ділянках №№ 7, 8, 9, що відображено у табл. 4–6.

Таблиця 1

Вміст ВМ у зразках ґрунту ділянок полігону до внесення забруднювачів, мг/кг (відбір проб 20.05.17 – 30.05.17)

Елемент	Номера ділянок					
	1	2	3	4	5	6
Cr	71	68	69	70	69	74
Mn	617	622	614	620	621	616
Co	20	16	18	27	24	28
Cu	19	24	20	17	16	22
Zn	60	56	59	66	64	63

Таблиця 2

Вміст ВМ у зразках ґрунту ділянок полігону, горизонт 0–10 см, мг/кг (відбір проб 01.07.17 – 05.07.17)

Елемент	Номера ділянок					
	1	2	3	4	5	6
Cr	72	70	71	218	226	216
Mn	618	620	618	2610	2616	2614
Co	21	17	18	124	119	121
Cu	21	22	21	224	218	221
Zn	61	58	58	349	361	356

Таблиця 3

Вміст ВМ у зразках ґрунту ділянок полігону, горизонт 0–10 см, мг/кг (відбір проб 01.08.17 – 05.08.17)

Елемент	Номера ділянок								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Cr	73	72	73	216	222	214	46	42	43
Mn	622	624	621	2605	2611	2609	580	595	588
Co	22	19	19	115	117	114	21	20	17
Cu	22	24	21	218	214	216	42	46	38
Zn	64	62	61	342	346	346	80	84	79

Таблиця 4

Вміст ВМ у зразках ґрунту ділянок полігону, горизонт 0–10 см, мг/кг (відбір проб 01.09.17 – 10.09.17)

Елемент	Номера ділянок								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Cr	86	96	128	206	203	176	50	52	61
Mn	735	832	1094	2486	2391	2150	635	673	836
Co	27	25	33	111	107	94	23	23	24
Cu	26	32	37	208	196	178	46	52	54
Zn	76	83	107	326	317	284	88	95	112

Таблиця 5

Вміст ВМ у зразках ґрунту ділянок полігону, горизонт 0–10 см, мг/кг (відбір проб 01.10.17 – 08.10.17)

Елемент	Номера ділянок								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Cr	89	101	138	202	194	168	56	62	72
Mn	745	864	1212	2450	2334	1892	642	689	924
Co	29	32	44	106	102	86	24	28	30
Cu	28	36	45	196	184	172	49	57	72
Zn	79	87	115	312	290	268	97	103	126

За результатами кінцевих вимірювань вмісту ВМ на ділянках полігону розраховано значення градієнтів бар'єрів для досліджуваних елементів:

$$G_i^k = \frac{C_{i1} - C_{i2}}{l}$$

де i – індекс елементу (Cr, Mn, Co, Cu, Zn); l – потужність бар'єру ($l = 0,5$ м); індекси 1 – перед бар'єром, 2 – після бар'єру; k ($k = I, II, III$): I – бар'єр між майданчиками 1, 4; II – бар'єр між майданчиками 2, 5; III – бар'єр між майданчиками 3, 6.

Результати розрахунків значень бар'єрів на жовтень 2017 р. представлено у табл. 6.

На другому етапі (2018 р.) модельного експерименту була проведена геохімічна зйомка тих

же ділянок експериментального полігону, але без додаткового внесення забруднюючих ВМ. Ці заходи було здійснено для визначення динаміки міграції ВМ у зимовий період 2017–2018 рр. Результати геохімічної зйомки наведені у табл. 7–8.

З табл. 7, 8 видно, що після зимового періоду спостерігається певна стабілізація динаміки міграції ВМ між природними і забрудненими ділянками, та накопиченням ВМ на кожному окремому типі штучного ГБ. Тому розрахунок величини градієнту бар'єру для кожного елемента-забруднювача проведено за кінцевими вимірюваннями концентрацій ВМ, тобто за результатами, наведеними у табл. 8. Розраховані значення градієнтів бар'єрів наведено у табл. 9.

Таблиця 6

Значення градієнтів бар'єрів на майданчиках полігону (жовтень 2017 р.)

Елемент	Величина градієнту бар'єру		
	G^I	G^{II}	G^{III}
Cr	$2,26 \cdot 10^{-4} \text{ м}^{-1}$	$1,86 \cdot 10^{-4} \text{ м}^{-1}$	$6 \cdot 10^{-5} \text{ м}^{-1}$
Mn	$3,41 \cdot 10^{-3} \text{ м}^{-1}$	$2,94 \cdot 10^{-3} \text{ м}^{-1}$	$1,36 \cdot 10^{-3} \text{ м}^{-1}$
Co	$1,54 \cdot 10^{-4} \text{ м}^{-1}$	$1,40 \cdot 10^{-4} \text{ м}^{-1}$	$8,4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^{-1}$
Cu	$3,36 \cdot 10^{-4} \text{ м}^{-1}$	$2,96 \cdot 10^{-4} \text{ м}^{-1}$	$2,54 \cdot 10^{-4} \text{ м}^{-1}$
Zn	$4,66 \cdot 10^{-4} \text{ м}^{-1}$	$4,06 \cdot 10^{-4} \text{ м}^{-1}$	$3,06 \cdot 10^{-4} \text{ м}^{-1}$

Таблиця 7

Вміст ВМ у зразках ґрунту ділянок полігону, горизонт 0–10 см, мг/кг
(відбір проб 01.04.2018 – 08.04.2018)

Елемент	Номера ділянок								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Cr	91	104	142	184	182	152	68	74	98
Mn	750	871	1221	2380	2291	1812	762	824	1220
Co	30	34	48	101	94	74	29	33	41
Cu	29	40	49	184	170	160	56	68	96
Zn	81	92	122	294	277	246	112	123	169

Таблиця 8

Вміст ВМ у зразках ґрунту ділянок полігону, горизонт 0–10 см, мг/кг
(відбір проб 03.05.2018 – 07.05.2018)

Елемент	Номера ділянок								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Cr	92	103	145	181	177	148	68	75	99
Mn	758	872	1224	2360	2280	1770	770	844	1280
Co	30	35	52	99	92	72	33	39	44
Cu	29	42	53	184	168	152	58	70	101
Zn	80	93	126	292	274	239	112	125	174

Таблиця 9

Значення градієнтів бар'єрів на майданчиках полігону (травень 2018 р.)

Елемент	Величина градієнту бар'єру		
	G^I	G^{II}	G^{III}
Cr	$1,78 \cdot 10^{-4} \text{ м}^{-1}$	$1,48 \cdot 10^{-4} \text{ м}^{-1}$	$6,0 \cdot 10^{-6} \text{ м}^{-1}$
Mn	$3,20 \cdot 10^{-3} \text{ м}^{-1}$	$2,82 \cdot 10^{-3} \text{ м}^{-1}$	$1,04 \cdot 10^{-3} \text{ м}^{-1}$
Co	$1,38 \cdot 10^{-4} \text{ м}^{-1}$	$1,14 \cdot 10^{-4} \text{ м}^{-1}$	$4,0 \cdot 10^{-5} \text{ м}^{-1}$
Cu	$3,01 \cdot 10^{-4} \text{ м}^{-1}$	$2,52 \cdot 10^{-4} \text{ м}^{-1}$	$1,48 \cdot 10^{-4} \text{ м}^{-1}$
Zn	$4,24 \cdot 10^{-4} \text{ м}^{-1}$	$3,62 \cdot 10^{-4} \text{ м}^{-1}$	$2,26 \cdot 10^{-4} \text{ м}^{-1}$

Після обробки результатів геохімічної зйомки (травень 2018 р.) та визначення характеристик ГБ на ділянках експериментального модельного полігону, дослідження процесів фіторемедіації виконувалося у такому порядку:

1. Визначався оптимальний склад рослин, який дозволяв отримати репрезентативні результати щодо ефективності фітовилучення досліджуваних ВМ.

2. Проводилося виділення репрезентативних ВМ з числа штучних забруднювачів експериментального полігону.

3. Засівалися обраними культурами ділянки полігону (01.06.2018 р.).

4. Здійснювався відбір зразків ґрунту та рослинності протягом 3-х місяців з інтервалом відбору 10 днів: (01.07.2018 р. – 10.07.2018 р.), (10.08.2018 р. – 20.08.2018 р.), (20.09.2018 р. – 30.09.2018 р.).

5. Вилучення забрудненої рослинності (фіторемедіантів) та відбір зразків ґрунтового покриву (15.10.2018 р. – 30.10.2018 р.).

В рамках модельного експерименту засів полігону рослинністю здійснювався на ділянках №№ 1, 2, 3, 7, 8, 9. Аналіз результатів досліджень показав, що найбільш репрезентативними забруднювачами ділянок полігону є – Cu та Zn. В подальших дослідженнях розглядалися тільки їх концентрації.

Для модельних досліджень було обрано рослини, які, за літературними даними, найбільш ефективно накопичують у зеленій масі Cu і Zn: календула лікарська (*Calendula officinalis*), люпин однолітній (*Lupinus angustifolius*), соняшник карликовий (*Helianthus sp.*) [2]. Результати вимірювання вмісту Cu та Zn у повітряно-сухих зразках календули, люпину та соняшника за даними спектрометричного аналізу представлено на графіках 2–7.

Аналіз графіків показує, що максимальне накопичення Cu відмічається у тканинах соняшника. Достатньо ефективно тканинами календули та люпину вилучаються Zn у порівнянні з Cu, але це, можливо, обумовлено значно вищим значенням концентрації Zn у ґрунтовому покриві.

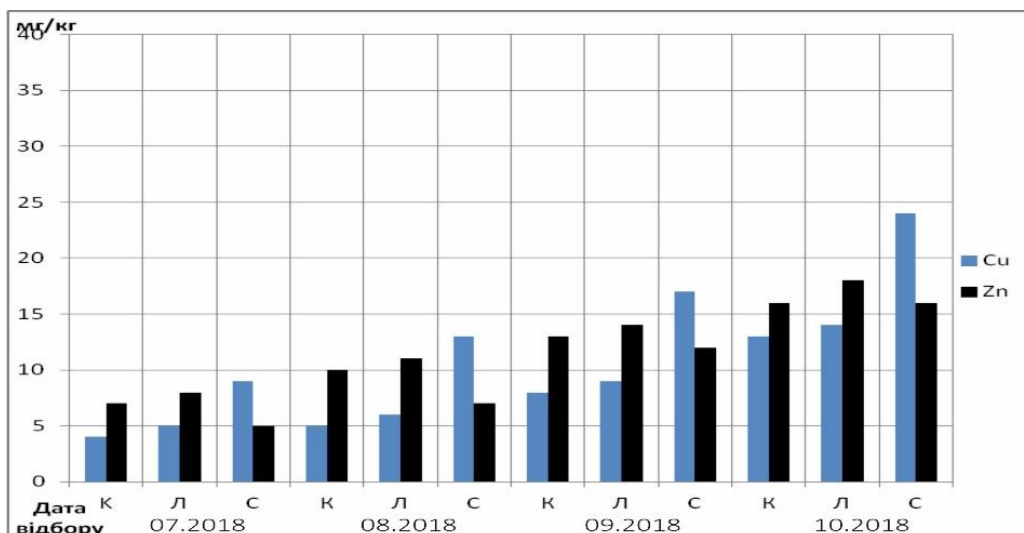


Рис. 2. Вміст Cu та Zn у досліджуваних рослинах на ділянці № 1.
К – календула, Л – люпин, С – соняшник

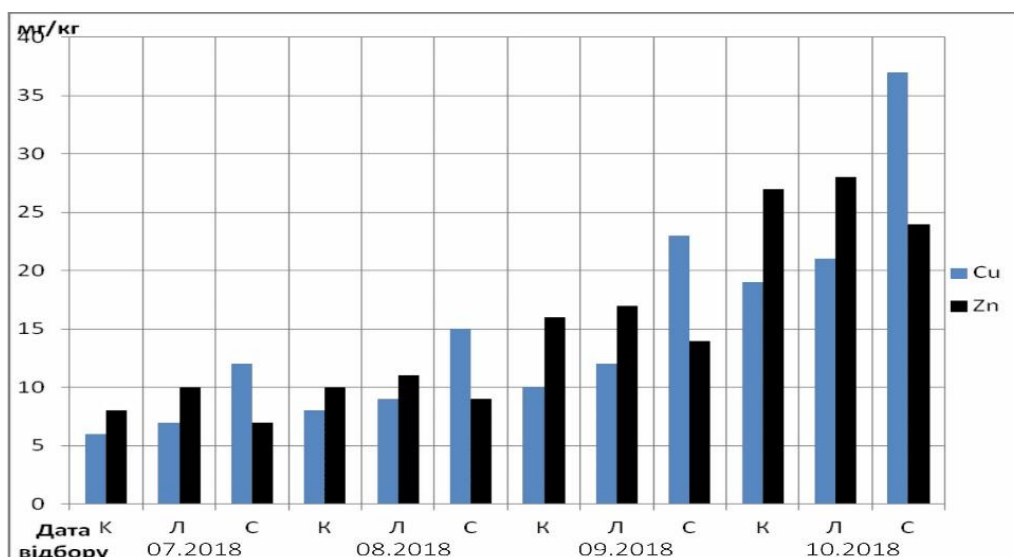


Рис. 3. Вміст Cu та Zn у досліджуваних рослинах на ділянці № 2.
К – календула, Л – люпин, С – соняшник

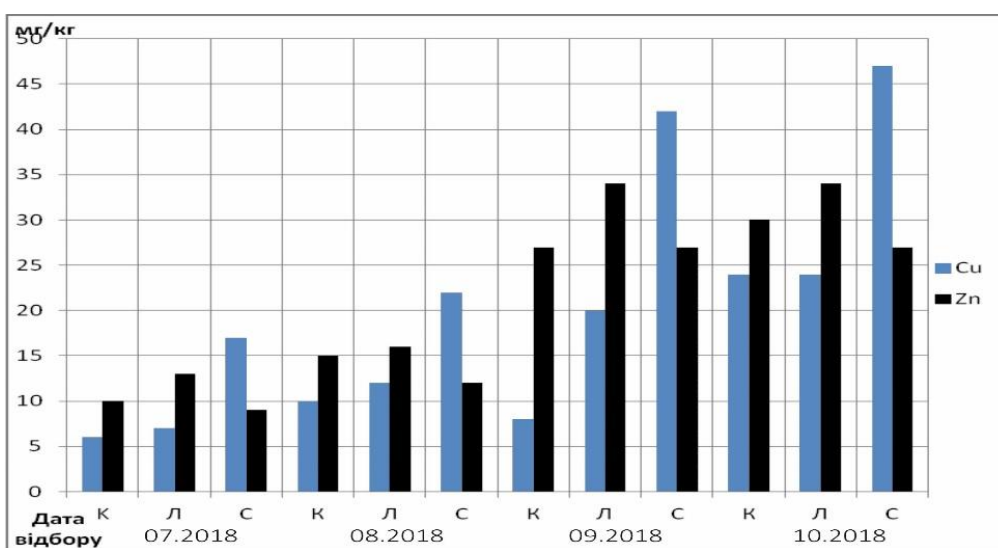


Рис. 4. Вміст Cu та Zn у досліджуваних рослинах на ділянці № 3.
К – календула, Л – люпин, С – соняшник

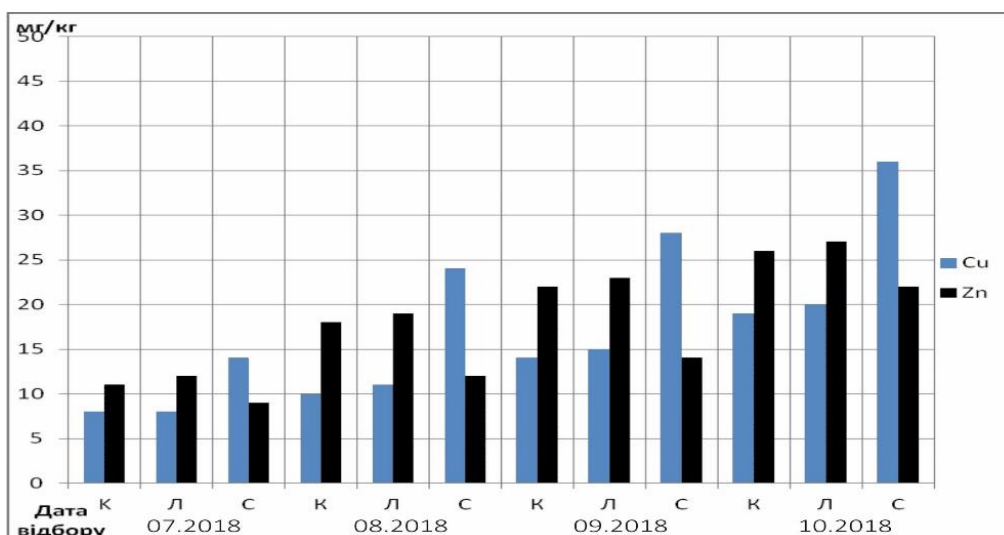


Рис. 5. Вміст Cu та Zn у досліджуваних рослинах на ділянці № 7.
К – календула, Л – люпин, С – соняшник

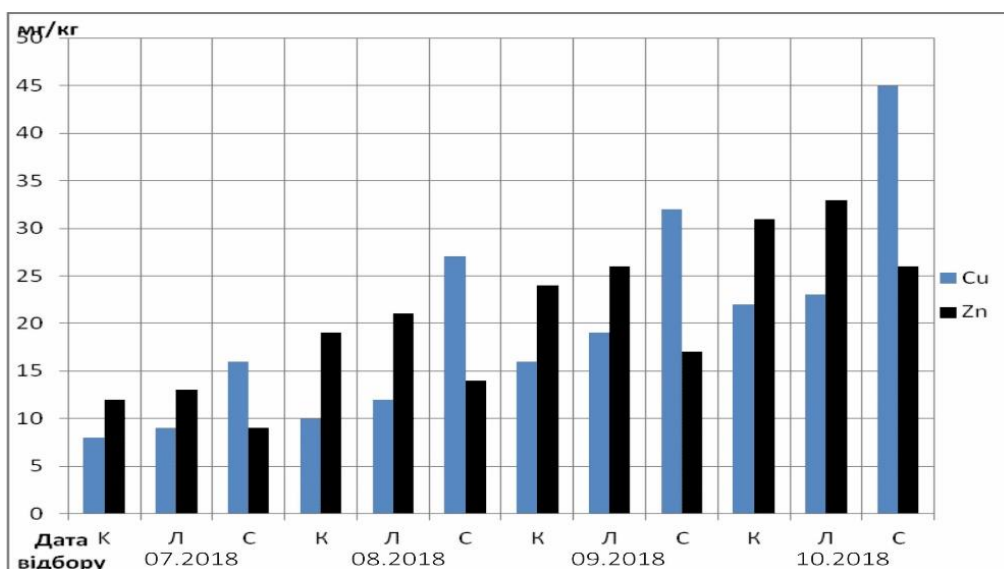


Рис. 6. Вміст Cu та Zn у досліджуваних рослинах на ділянці № 8.
К – календула, Л – люпин, С – соняшник

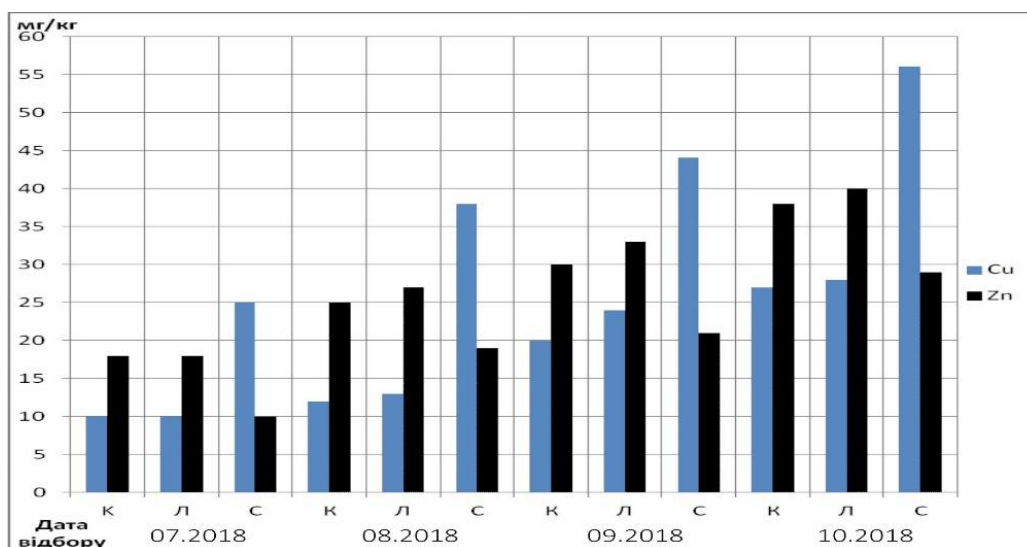


Рис. 7. Вміст Cu та Zn у досліджуваних рослинах на ділянці № 9.
К – календула, Л – люпин, С – соняшник

Висновки. Аналіз сучасних тенденцій розвитку досліджень з використання технологій фітореMediaції дозволяє впевнено констатувати, що найбільш пріоритетним напрямом є поєднання технологій фітореMediaції з припиненням міграції та концентрації ВМ за допомогою ГБ. В результаті проведених досліджень отримано такі результати:

– удосконалено існуючі фітотехнології очищення ґрунтів за рахунок використання штучно створених ГБ;

– встановлено, що найбільш репрезентативними забруднювачами ґрунтів полігону є – Cu та Zn;

– визначено оптимальний склад агроценозів для проведення фітореMediaції ґрунтів: календула, люпин однолітній та соняшник карликовий, які дозволяють отримати репрезентативні результати щодо ефективності фітовилучення Cu і Zn. Максимальні концентрації Cu зафіксовано у тканинах соняшника; високі концентрації Zn, у порівнянні з Cu – у тканинах календули та люпину.

Література

1. Алексеенко, В. А. Экологическая геохимия [Текст] / В. А. Алексеенко. – М.: Логос, 2000. – 627 с.
2. Вальков, В. Ф. Плодородие почв и сельскохозяйственные растения: экологические аспекты: монография / В. Ф. Вальков, Т. В. Денисова. – Ростов-на-Дону, ЮФУ, 2008. – 416 с.
3. Ильин, В. Б. Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области [Текст] / В. Б. Ильин, А. И. Сысо. – СО РАН, 2001. – 231с.
4. Кравець, О. П. Сучасний стан та перспективи фітоочищення ґрунту від радіонуклідів і важких металів [Текст] / О. П. Кравець // Физиол. и биохимия культ. раст. – 2002. – Вып. 34, № 5. – С. 377–386.
5. Kubica, Barbara. Concentrations of ¹³⁷Cs and ⁴⁰K radionuclides and some heavy metals in soil samples from the eastern part of the Main Ridge of the Flysch Carpathians [Текст] / Barbara Kubica, Katarzyna Szarlowicz, Marcin Stobinski, Stefan Skiba, Witold Reczynski, and Janusz Golas // Radioanal Nucl. Chem. 2014; 299(3). – P. 1313–1320.
6. Lema, W. Environmental Contamination By Radionuclides And Heavy Metals Through The Application Of Phosphate Rocks During Farming And Mathematical Modeling Of Their Impacts To The Ecosystem [Текст] / W. Lema, N. Jasper, Karoli N. Njai, A. Patrick // International Journal of Engineering Research and General Science. – 2014. – Volume 2 (4). – P. 122–140.
7. Liu, Xiao-bing. Phitoextraction: A cost-effective approach to metal contaminated soils [Текст] / Liu Xiao-bing, Xing Bao-shan // J. Northeast Agr. Univ. – 2003. – Vol. 10, № 2. – P. 182–187.
8. Liu, Xiao-mei. Nongye huanjing kexue xuebao [Текст] / Liu Xiao-mei, Wu Qi-tang, Li Pime-tao // J. Agro-Environ. Sci. – 2003. – Vol. 22, № 5. – P. 636–640.
9. Логгінов, В. Б. Концепція біогеоценотичних геохімічних бар'єрів [Текст] / В. Б. Логгінов. – Вісник ЖДТУ, 2009. – № 1(48). – С. 214–220.
10. Мартьянычев, А. В. Применение фитореMediaции почв для очистки земель сельскохозяйственного назначения [Текст] / А. В. Мартьянычев // Вестник НГИЭИ. – 2012. – № 10. – С. 56–63.
11. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий продукции растениеводства [Текст]. – М., 1992. – 63 с.
12. Патент на корисну модель 108686 UA. Спосіб локалізації важких металів, які мігрують у техногенних потоках забруднення [Текст] / О. В. Полевич, І. В. Удалов. – Бюл. № 14, 2016. – 4 с.
13. Патент на корисну модель 50789 UA. Спосіб очищення ґрунтів породного відвалу вугільних шахт від важких металів [Текст] / В. І. Баранов, М. Я. Гавриляк. – Бюл. № 12, 2010. – 8 с.
14. Патент на корисну модель 4726 UA. Спосіб очищення техногенно забруднених ґрунтів від важких металів [Текст] / М. М. Дронь, Ф. О. Чмиленко, Н. М. Смітюк. – Бюл. № 2, 2005. – 4 с.
15. Патент на корисну модель 96936 UA. Спосіб фітореMediaції техногенно забруднених важкими металами ґрунтів для ефективного їх використання [Текст] / В. О. Зуза, В. Л. Самохвалова, С. Г. Зуза, Є. В. Панасенко та ін. – Бюл. № 4., 2015. – 6 с.
16. Патент на корисну модель 76416 UA. ФітореMediaційний спосіб очищення ґрунтів від важких металів / О. П. Корж, І. Г. Савченко, Н. О. Гура. – Бюл. № 1, 2013. – 6 с.
17. Полевич, О. В. Визначення складу та товщини двошарових тонких плівок і метрологічних характеристик при їх рентгенофлуоресцентному аналізі [Текст] / О. В. Полевич, В. О. Цимбал, В. О. Бочаров // Український метрологічний журнал. – 2012. – № 1. – С. 44–46.
18. Полевич, О. В. Розвиток рентгенофлуоресцентного методу аналізу (РФА) для визначення елементного складу різних матеріалів [Текст] / О. В. Полевич, В. О. Цимбал, В. О. Бочаров // В кн. «Бъдеиците изследовання – 2012». – София: «БълГРАД-БТ». – 2012. – Т. 34. – С. 67–71.
19. Полевич, О. В. Перспективи визначення елементного складу твердих донних відкладень з використанням методу рентгенофлуоресцентного аналізу [Текст] / О. В. Полевич, О. В. Чуєнко, С. Є. Калініченко // Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Серія: «Геологія-Географія-Екологія». – 2012. – № 997. – С. 59–62.
20. Прасад, М. Практическое использование растений для восстановления экосистем, загрязненных металлами [Текст] / М. Прасад // Физиол. раст. – 2003. – Вып. 50, № 5. – С. 764–780.

21. Самохвалова, В. Л. Біологічні методи ремедіації ґрунтів, забруднених важкими металами [Текст] / В. Л. Самохвалова // *Studia Biologica*, 2014. – Т. 8. – №1. – С. 217–236.
22. Самохвалова, В. Л. Фіторемердіація техногенно забруднених ґрунтів [Текст] / В. Л. Самохвалова, А. І. Фатєєв, С. Г. Зуза та ін. – *AGROECOLOGICAL JOURNAL*, 2015. – №1. – С. 92–100.
23. Сидоренко, С. В. Фіторемердіація ґрунтів, забруднених важкими металами [Текст] / С. В. Сидоренко, Ю. М. Шупик // *Сучасні технології у промисловому виробництві: матеріали та програма IV Всеукраїнської міжвузівської науково-технічної конференції, м. Суми, 19-22 квітня 2016 р.: у 2-х ч. / Редкол.: О. Г. Гусак, В. Г. Євтухов. – Суми: СумДУ, 2016. – Ч. 2. – С. 56.*
24. Simon, Franz-Georg. Sustainable Remediation Methods for Metals and Radionuclides [Текст] / Franz-Georg Simon, Tamás Meggyes // *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*. – 2012. – P. 123–127.
25. Stevanović, V. Environmental risk assessment of radioactivity and heavy metals in soil of Toplica region, South Serbia [Текст] / V. Stevanović, L. Gulan, B. Milenković, A. Valjarević // *Environ Geochem Health*. 2018. – 40(5). – P. 143–147.

Внесок авторів: всі автори зробили рівний внесок у цю роботу.

UDC 631.4:546.47+546.56]:574.4

Oleg Polevich,

PhD (Technical), Associate Professor, Department of Hydrogeology,
V. N. Karazin Kharkiv National University,
4 Svobody Sq., Kharkiv, 61022, Ukraine,

e-mail: oleg.polevich@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2173-7135>;

Igor Udalov,

Doctor of Sciences (Geology), Associate Professor, Head of the Department of Hydrogeology,
V. N. Karazin Kharkiv National University,

e-mail: igorudalov8@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3844-6481>;

Alina Kononenko,

PhD (Geology), Senior Lecturer, Department of Hydrogeology,
V. N. Karazin Kharkiv National University,

e-mail: kononenko_alina01@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0003-0382-3910>;

Fedir Chomko,

Associate Professor, Department of Hydrogeology,
V. N. Karazin Kharkiv National University,

e-mail: hydrogeology@karazin.ua, <https://orcid.org/0000-0001-7816-4978>

REMEDIATION OF CONTAMINATED HEAVY METALS AND RADIONUCLIDES OF SOIL COVERING WITH THE APPLICATION OF MODERN ENVIRONMENTAL TECHNOLOGIES

Formulation of the problem. The article is dedicated to the improvement of existing technologies for the restoration of soil contaminated with heavy metals (HM) by phytoremediation using artificially created geochemical barriers (GB).

The purpose of the article includes 2 aspects: to develop and improve existing phytotechnology of soil purification through the use of GB; determine agrocenosis cultures for optimal phytoremediation of soil contamination by specific HM.

Materials and methods. The ability of special agrocenoses to provide soil phytoremediation is used as the main working tool. Phytoremediation technology of contaminated VM soils involves two stages: preparatory and phytoremediation. In the first stage, geochemical survey of the territory of the landfill is carried out before the pollutants are introduced; an artificial GB is created from materials of industrial waste – iron sulfate ($\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$); the contaminated sites of the landfill are identified by sampling soil for analysis of the contents of HM.

In the second stage of the experiment, the characteristics of the artificial artificial GB are determined and the process of soil phytoremediation using special agrocenoses is investigated. Quantitative determination of the content of HM in the selected samples is performed on a SRM-25 RF spectrometer. To analyze the content of HM, the plant material is dried to air-dry state, ground to a powdered state and pelleted under a press.

Results. The analysis of the performed researches of phytoremediation technologies makes it possible to state with confidence that the most priority is the combination of phytoremediation technologies with the

cessation of migration and concentration of HM with artificial GB. As a result of the conducted research the following results are obtained:

- existing phytotechnologies of soil purification are being improved due to the combination of artificially created GBs with selected agrocenoses;
- it is established that the most representative pollutants of landfill soils are – Cu and Zn;
- the optimal composition of agrocenoses for soil phytoremediation is determined: calendula, annual lupine and dwarf sunflower, which allow to obtain representative results on the efficiency of Cu and Zn phytochemical extraction. Maximum concentrations of Cu are recorded in sunflower tissues; high concentrations of Zn compared to Cu – in the tissues of calendula and lupine. The final part of the experiment is the elimination of agrocenosis at the final stage of vegetation, which accumulates in its composition high concentrations of Cu and Zn. It is estimated that in several cycles of elimination of such agrocenoses, the content of soil contaminants should reach acceptable levels.

Scientific novelty and practical significance. Scientific novelty – the process of restoration of ecological properties of soils due to the improvement of phytoremediation technology is scientifically substantiated.

The practical application of the obtained results is the implementation of the proposed technology of soil restoration in territories contaminated mainly by Cu and Zn.

Keywords: soils, geochemical barrier, toxic substances, heavy metals, phytoremediation, agrocenosis.

References

1. Alekseenko, V. A. (2000). *E`kologicheskaya geokhimiya [Ecological geochemistry]*. M.: Logos, 627 p. [in Russian]
2. Val`kov, V. F., Denisova, T. V. (2008). *Plodorodie pochv i sel`skokhozyajstvenny`e rasteniya: e`kologicheskie aspekty`: monografiya [Soil fertility and agricultural plants: environmental aspects: monograph]*. Rostov-na-Donu, YuFU, 416. [in Russian]
3. Il`in, V. B., Sy`so, A. I. (2001). *Mikroe`lementy` i tyazhely`e metally` v pochvakh i rasteniyakh Novosibirskoj oblasti [Trace elements and heavy metals in soils and plants of the Novosibirsk region]*. SO RAN, 231.
4. Kravets, O. P. (2002). *Suchasnyi stan ta perspektivy fitoochyschennia gruntu vid radionuklidiv i vazhkykh metaliv [Current state and prospects of phyto-purification of soil from radionuclides and heavy metals]*. *Physiol. and the biochemistry of the cult. growth*, 34 (5), 377–386. [in Ukrainian]
5. Kubica, Barbara, Szarlowicz, Katarzyna, Stobinski, Marcin (2014). *Concentrations of ¹³⁷Cs and ⁴⁰K radionuclides and some heavy metals in soil samples from the eastern part of the Main Ridge of the Flysch Carpathians*. *Radioanal Nucl. Chem.*, 299(3), 1313–1320.
6. Lema, W., Jasper, N., N. Njau, Karoli, Patrick, A. (2014). *Environmental Contamination By Radionuclides And Heavy Metals Through The Application Of Phosphate Rocks During Farming And Mathematical Modeling Of Their Impacts To The Ecosystem*. *International Journal of Engineering Research and General Science*, 2 (4), 122–140.
7. Liu, Xiao-bing, Xing, Bao-shan (2003). *Phytoextraction: A cost-effective approach to metal contaminated soils*. *J. Northeast Agr. Univ.*, 10 (2), 182–187.
8. Liu, Xiao-mei, Wu, Qi-tang, Li, Pime-tao (2003). *Nongue huanjing kexue xuebao*. *J. Agro-Environ. Sci.* 22 (5), 636–640.
9. Lohhinov, V. B. (2009). *Kontseptsiia bioheotsenotychnykh heokhimichnykh barieriv [The concept of biogeocenotic geochemical barriers]*. *Visnyk ZhDTU – ZhSTU Bulletin*, 1(48), 214–220. [in Russian]
10. Mart`yany`chev, A. V. (2012). *Primenenie fitoremediaczii pochv dlya ochistki zemel` sel`skokhozyajstvennogo naznacheniya [Use of phytoremediation of soils for agricultural land clearing]*. *Vestnik NGIE I – NGIEI Bulletin*, 10, 56–63. [in Russian]
11. *Metodicheskie ukazaniya po opredeleniyu tyazhely`kh metal lov v pochvakh sel`khozugodij produkczii rastenievodstva [Guidelines for the determination of heavy metals in soils of farmland crop products]*. M., 1992. 63. [in Russian]
12. Polievych, O. V., Udalov, I. V. (2016). *Pat. na korysnu model 108686 UA. Sposib lokalizatsii vazhkykh metaliv, yaki mihruut u tekhnohennykh potokakh zabrudnennia [A method of localizing heavy metals that migrate in man-made pollution streams]*, 14, 4. [in Ukrainian]
13. Baranov, V. I., Havryliak, M. Ya (2010). *Pat. na korysnu model 50789 UA. Sposib ochyschennia gruntiv porodnoho vidvalu vuhilnykh shakht vid vazhkykh metaliv [A method of cleaning the soil of the waste heaps of coal mines from heavy metals]*. *Biul.*, 12, 8. [in Ukrainian]
14. Dron, M. M., Chmylenko, F. O., Smitiuk, N. M. (2005). *Pat. na korysnu model 4726 UA. Sposib ochyschennia tekhnohenno zabrudnennykh gruntiv vid vazhkykh metaliv [Method of purification of technogenically contaminated soils from heavy metals]*. *Biul.*, 2, 4. [in Ukrainian]
15. Zuza, V. O., Samokhvalova, V. L., Zuza S. H., Panasenko, Ye. V. (2015). *Pat. na korysnu model 96936 UA. Sposib fitoremediatsii tekhnohenno zabrudnennykh vazhkykh metalamy gruntiv dlia efektyvnoho yikh vykorystannia [Method of phytoremediation of technogenically contaminated soils with heavy metals for efficient use]*. *Biul.*, 4., 6. [in Ukrainian]

16. Korzh O. P., Savchenko I. H., Hura N. O. (2013). Pat. na korysnu model 76416 UA. Fitoremediatsiyni sposib ochyshchennia gruntiv vid vazhkykh metaliv [Phytoremediation method of purification of soils from heavy metals]. *Biul.*, 1, 6. [in Ukrainian]
17. Polevich, O. V., Tsybal, V. O., Bocharov, V. O. (2012). Vyznachennia skladu ta tovshchyny dvosharovykh tonkykh plivok i metrolohichnykh kharakterystyk pry yikh renthenofluorestsentnomu analizi [Determination of composition and thickness of two-layer thin films and metrological characteristics in their X-ray fluorescence analysis] *Ukrainian metrological journal*, 1, 44–46. [in Ukrainian]
18. Polevich, O. V., Tsybal, V. O., Bocharov, V. O. (2012). Rozvytok renthenofluorestsentnoho metodu analizu (RFA) dlia vyznachennia elementnoho skladu riznykh materialiv [Development of X-ray fluorescence method of analysis (RFA) for determining the elemental composition of different materials] In the book: *Future Research*. Sofia: BELGRAD-BT, 34, 67–71. [in Ukrainian]
19. Polievych, O. V., Chuienko, O. V., Kalinichenko, S. Ye. (2012). Perspektyvy vyznachennia elementnoho skladu tverdykh donnykh vidkladen z vykorystanniam metodu renthenofluorestsentnoho analizu [Prospects for determining the elemental composition of solid bottom sediments using the method of X-ray fluorescence analysis]. *Visnyk of V.N. Karazin Kharkiv National University, series «Geology. Geography. Ecology»* 997, 59–62. [in Ukrainian]
20. Prasad, M. (2003). Prakticheskoe ispol'zovanie rastenij dlya vosstanovleniya e'kosistem, zagryaznenny'kh metallami [Practical use of plants for the restoration of metal-contaminated ecosystems]. *Physiol. growth*, 50 (5), 764–780. [in Russian]
21. Samokhvalova, V. L. (2014). Biologichni metody remediatsii gruntiv, zabrudnennykh vazhkymy metalamy [Biological methods of remediation of soils contaminated with heavy metals]. *Studia Biologica*, 8(1), 217-236. [in Ukrainian]
22. Samokhvalova, V. L., Fatieiev, A. I., Zuza, S. H. (2015). Fitoremediatsiia tekhnogenno zabrudnennykh gruntiv [Phytoremediation of technogenically contaminated soils]. *Agroecological Journal*, 1, 92–100. [in Ukrainian]
23. Sydorenko, S. V., Shupyk, Yu. M. (2016). Fitoremediatsiia gruntiv, zabrudnennykh vazhkymy metalamy [Phytoremediation of soils contaminated with heavy metals]. *Suchasni tekhnologii u promyslovomu vyrobnytstvi: materialy ta prohrama IV Vseukrainskoi mizhvuzivskoi naukovo-tekhnichnoi konferentsii, m. Sumy, 19-22 kvitnia 2016 r.: u 2-kh ch.* [Modern Technologies in Industrial Production: Materials and Program of the IV All-Ukrainian Inter-University Scientific and Technical Conference, Sumy, April 19-22, 2016: at 2 p.m.]. Sumy: SumDU, 2, 56. [in Ukrainian]
24. Franz-Georg, Simon (2012). Sustainable Remediation Methods for Metals and Radionuclides. *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*, 123–127.
25. Stevanović, V., Gulan, L., Milenković, B., Valjarević, A. (2018). Environmental risk assessment of radioactivity and heavy metals in soil of Toplica region, South Serbia. *V. Environ Geochem Health*, 40(5), 143–147.