

ОСОБЛИВОСТІ НАКОПИЧЕННЯ СРІБЛА В ҐРУНТАХ, ЗАБРУДНЕНИХ МУЛАМИ СТІЧНИХ ВОД (КИЇВСЬКА ОБЛАСТЬ, УКРАЇНА)

В.Р. Клос^{1,2}, <https://orcid.org/0009-0009-2965-0916>

Н.О. Крюченко², nataliya.kryuchenko@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-8774-9089>

М.А. Смирний², <https://orcid.org/0009-0000-1274-6596>

¹ УкрНВЦГД ДП «Українська геологічна компанія»,
02088, пров. Геофізиків, 10, Київ, Україна

² Інститут геохімії мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, просп. Акад. Палладіна, 34, Київ, Україна

Визначено вміст срібла (валовий і рухомих форм) та органічної речовини у ґрунтах сільськогосподарських і пасовищних земель, забруднених мулами стічних вод Бортницької станції аерації, а також в умовно «чистих» ґрунтах Київської області. Валові концентрації Ag визначено шляхом наближеного кількісного спектрального аналізу, рухомі форми — атомно-абсорбційним методом, вміст органічної речовини — об'ємним хімічним методом. Установлено фоновий вміст валовий (0,14 мг/кг) і рухомих форм (0,000125 мг/кг) срібла у ґрунтах регіону. Виявлено обернену кореляцію (R^2 0,8) між вмістом валовим і рухомих форм у ґрунтах забруднених сільськогосподарських і пасовищних земель, та пряму лінійну кореляцію (R^2 0,8) у ґрунтах умовно «чистих» ділянок. З'ясовано, що мули мають найбільший валовий вміст срібла — 6,7 мг/кг та органічної речовини — 20,6 %, ґрунти забруднених сільськогосподарських і пасовищних земель мають приблизно однаковий вміст срібла (4—5 мг/кг) та органічної речовини — 4,2—4,4 %; умовно «чисті» ділянки характеризуються найменшим вмістом срібла (0,11—0,18 мг/кг) і органічної речовини (1,3—2,1 %). З'ясовано, що найвищий відсоток вилучення рухомих форм срібла спостерігається в ґрунтах умовно «чистих» земель пасовищ — 0,18 %, найменший характерний для мулових полів — 0,003 %, і це пов'язано з тим, що гумінові кислоти добре зв'язують більшість комплексів срібла. Виявлено, що у забруднених сільськогосподарських ґрунтах вміст рухомих форм срібла учетверо вищий (0,00207 мг/кг), ніж у ґрунтах на пасовищних землях, тобто легкорозчинні (рухомі) форми срібла є найдоступнішими для рослин.

Ключові слова: валовий вміст срібла, вміст рухомих форм срібла, органічна речовина, забруднені ґрунти, умовно «чисті» ґрунти, мулові поля стічних вод.

Вступ. Срібло (Ag) — це перехідний метал, який має багато антропогенних застосувань в електроніці, обробці фотографії та як дорогоцінний метал. Завдяки цінності його активно видобувають і використовують у промислових та комерційних продуктах. Ця діяльність призводить до його осадження у водному та наземному середовищі. Разом зі сріблом у стоках фіксується комплекс важких металів (мідь, ртуть, кадмій тощо).

Бортницька станція аерації (БСА) виконує повну біологічну очистку комунально-промислових каналізаційних стоків міста Київ і прилеглих до нього міст і селищ. Очищена вода по магістральному каналу відводиться

до р. Дніпро. Осад, що утворюється в процесі очистки стічних вод, після спеціальної обробки перекачують на мулові поля, де відбувається його зневоднення. Після цього висушений мул вивозили з мулових полів на сільськогосподарські землі як органічне добриво. Активний сірий мул із вторинних відстійників БСА являє собою біоценоз, заселений великою кількістю мікроорганізмів. Суха маса активного мулу містить 65—75 % органічних речовин: жирів, білків і вуглеводнів, які, як і сирі осади, досить швидко загнивають і розкладаються з виділенням різних газів. Основна маса мінеральних частинок у мулах представлена уламками кварцу (40—

50 %), мікрокліном і альбітом (10–15 %), новоутвореннями карбонатів (10–15 %), фосфатів (3–10 %), сульфатів (5–15 %) [1]. У зв'язку із забрудненням осаду стічних вод (мулу) важкими металами з 1985 р. вивезення висушеного мулу з мулових полів на сільськогосподарські землі як органічних добрив не здійснюється (рішення Бориспільської СЕС). Відтоді і дотепер мулові поля використовують як мулонакопичувачі.

Роботи зі здійснення моніторингу вмісту срібла виконано на модельних полях з метою встановлення ступеня забруднення земель різного призначення сполуками срібла. Непередбачувана геохімічна поведінка срібла в ґрунтово-водному середовищі стала серйозною проблемою для людства, а органи контролю стикаються з труднощами у розробці належних методів оцінювання ризиків для захисту агроєкосистем і здоров'я людини.

Аналіз попередніх досліджень, формулювання проблеми, актуальність вирішення. Срібло як благородний метал відоме з давніх часів. Про вироби із Ag згадано у стародавніх рукописах, а прикраси із Ag були знайдені в гробницях фараонів, датованих 6000 рр. до н. е. [2]. Давня історія використання цього металу людиною зумовила широке входження Ag у ноосферу та його міграцію в усі складові довкілля.

За останнє десятиліття відбулось багато досягнень у галузі нанотехнологій, зокрема через використання наночастинок срібла, які є одними з найпоширеніших сполук, що містяться у споживчих товарах. Особливо помітне накопичення Ag у відходах життєдіяльності людини, а саме в мулах стічних вод від великих міських агломерацій [3, 4]. Факт забруднення мулів стічних вод міських агломерацій Ag у високих концентраціях 5–81 мг/кг (середнє 43 мг/кг) [4, 5] та іншими важкими металами є відомим [6–8].

До 1980-х років мули каналізаційних стічних вод через високу поживність для рослин (велика концентрація біологічно доступного азоту, фосфору, калію) інтенсивно використовували як органічні добрива для вирощування сільськогосподарської продукції. Завдяки цій практиці було поєднано підвищення врожайності та утилізацію відходів.

Геохімічні дослідження мулів стічних вод (особливо від великих промислових агломерацій) показали, що ці відходи забруднені важкими металами [7], а їх використання як сільськогосподарських добрив може призвести до забруднення родючих земель і сільськогосподарської продукції токсичними хімічними елементами, що є фактором прямого негативного екологічного впливу на людину [4].

У деяких країнах світу мули стічних вод використовують у сільському господарстві і нині (США, Франція, Німеччина, Австрія, Нідерланди та ін.) за умови не перевищення в них установлених лімітів вмісту токсичних елементів Hg, Cd, Pb, Ni, Cu, Zn, Cr, Co. У цьому переліку токсичних хімічних елементів відсутній Ag, хоч у мулах стічних вод міських агломерацій України йому належить першість.

Наприклад, В.Р. Клос та ін. [3] у мулах стічних вод київської агломерації визначили концентрацію Ag 0,17–55 мг/кг за середнього значення 9,04 мг/кг. Територія досліджень належить до лісостепової біокліматичної зони, з найпоширенішими темно-сірими до коричневих ґрунтами [9]. Особливістю сірих ґрунтів є висока мінливість вмісту органічного вуглецю (Сорг.) у гумусовому горизонті залежно від складу рослинності, ґрунтоутворювальної породи, рельєфу, глибини залягання ґрунтових вод та інших чинників. Тому в різних узагальненнях [10] було отримано різні значення середнього вмісту Сорг.: у світло-сірих лісових (2–2,05 %), типових сірих (2,17–3,02 %) і темно-сірих лісових ґрунтах (3,45–4,50 %).

За результатами еколого-геохімічного обстеження [3] ґрунтів встановлено, що в сільськогосподарських землях (рН 6,31) вміст срібла становить 0,015–0,055 мг/кг (медіанне значення 0,035 мг/кг), в пасовищних землях (рН 6,67) — 0,008–0,045 мг/кг (медіанне 0,031 мг/кг) [11]. Загалом геохімія Ag є майже унікальною, що проявляється у поєднанні дуже низької розчинності більшості його сполук із надзвичайно високою токсичністю розчинних (рухомих) форм [12].

Вплив на ґрунт таких важких металів як свинець, мідь, цинк, кадмій і ртуть нині є



Рис. 1. Схема відбору поверхневих відкладів (ділянки досліджень та їх номери у квадратах). Ділянки, забруднені мулами стічних вод: 1 — мулові поля БСА, 2 — сільськогосподарські землі, 3 — пасовищні землі та луки; умовно «чисті ділянки»: 4 — сільськогосподарські землі, 5 — пасовищні землі та луки

добре вивченим. Сріблом зацікавилися тільки останнім часом: з розвитком технологій його все частіше стали використовувати у вигляді наночастинок. Установлено екологічно безпечні концентрації срібла в ґрунтах, мг/кг: в чорноземах — 4,4, сіроземних — 0,9, бурих лісових — 0,8 [13].

Мета роботи: установити геохімічні особливості вмісту і розподілу валового і рухомих форм срібла в ґрунтах земель різного призначення — мулових полях, ґрунтах сільськогосподарських і пасовищних земель, забруднених мулами стічних вод та умовно «чистих» сільськогосподарських і пасовищних земель.

Об'єктом досліджень є мулові поля БСА, ґрунти сільськогосподарських і пасовищних земель, забруднені мулами стічних вод та умовно «чисті», розташовані на території Київської області (Бориспільський район).

Матеріали і методи. Проби ґрунту та мулу відібрано на п'яти ділянках різного призначення. У Київській області (Бориспільський район) обрано три ділянки з техногенним навантаженням та дві умовно «чисті». Техногенні ділянки, забруднені мулами стічних вод: 1 — мулові поля: поверхневі торф'яно-мулові відклади чорного кольору з мулових

полів стічних вод міста Києва, глибина відбору проб 0—20 см, 16 проб (відібрані проби розглянуто як першоджерело забруднення земель різного господарського призначення); 2 — сільськогосподарські землі (піщано-суглинисті ґрунти темно-сірого до бурого кольору, глибина відбору проб 0—20 см, 14 проб); 3 — пасовищні землі та луки (супіщані ґрунти темно-сірого і сірого кольору, глибина відбору проб 0—10 см, 12 проб). Умовно «чисті» ділянки: 4 — сільськогосподарські землі з піщано-суглинистими ґрунтами темно-сірого кольору (глибина відбору проб 0—20 см, 15 проб); 5 — пасовищні землі та луки з супіщаними ґрунтами темно-сірого і сірого кольору (глибина відбору проб 0—10 см, 17 проб). На схемі представлено розташування ділянок (рис. 1).

Проби ґрунту та мулу відібрано влітку 2024 р. у місцях, обраних за результатами попередніх досліджень [3] з орієнтовно відомими концентраціями Ag та інших важких металів. Випробування виконано спеціальним (кільцевим) пробовідбірником в п'яти точках за методом «конверта» зі стороною квадрата 10 м. Відібрані точкові проби об'єднано в полотняній торбині в одну пробу загальною вагою 1—1,5 кг. Місця відбору проб зафіксовано на місцевості портативним GPS навігатором в системі координат WGS-84 та супроводжено необхідною польовою і фотодокументацією.

Після висушування до повітряно-сухого стану проби розминали та просіювали на капроновому ситі 2 мм. Із фракції менше 2 мм методом квартування відбирали лабораторні проби та дублікати.

Лабораторні роботи передбачали подрібнення проб до розміру часток менше 0,074 мм і визначення валових концентрацій і вмісту рухомих форм Ag в цих пробах. Валові концентрації Ag були визначені в ході виконання наближеного кількісного спектрального аналізу на 38 хімічних елементів (межа чутливості визначення Ag — 0,02 мг/кг) з реєстрацією спектра фотоелектронною касетою (АС-ФЕК, методика Укрметртестстандарт № MBV-081/12-0665-09). Аналіз літохімічних проб на рухомі форми Ag виконано за методикою ДСТУ EN 13651:2012 (витяжка роз-

чином $\text{CaCl}_2 + \text{ДТПА}$ -діетилентріамінпентацтова кислота) з подальшим визначенням вмісту Ag атомно-абсорбційним методом у графітовій кюветі (*AAS-ETA*). Також у пробах ґрунту визначено вміст органічної речовини ($\text{C}_{\text{орг.}}$) об'ємним хімічним методом (сульфохромним окисненням) (з коефіцієнтом 1,64).

Усі лабораторні дослідження виконано в Центральній лабораторії ДП «Українська геологічна компанія» відповідно до чинних нормативних документів із використанням рекомендованих засобів вимірювання, які пройшли державну повірку.

Результати та обговорення. Зважаючи на те, що аналізом вмісту срібла у ґрунтах на землях, забруднених мулами стічних вод, в Україні займалися украй мало, ми визначили такі завдання цього дослідження: 1 — виконати аналітичні роботи з визначення вмісту валового та рухомих форм срібла у ґрунтах і органічної складової; 2 — розрахувати статистичні показники вмісту срібла та органічної складової у ґрунтах (мінімальний, максимальний та медіанний), визначити середню частку рухомого срібла відносно валового вмісту, обчислити коефіцієнт концентрації срібла відносно фонових значень; 3 — установити кореляційні залежності між

вмістом валовим та рухомих форм срібла і вмістом органічної речовини; 4 — надати порівняльну характеристику між геохімічною поведінкою вмісту валового та рухомих форм срібла на ділянках, забруднених мулами стічних вод, та умовно «чистих».

Необхідно зазначити, що на всіх ділянках переважають піщано-суглинисті ґрунти, що містять пісок, мул і глину, це робить їх відносно родючими і повітропроникними.

Для аналізу вмісту срібла у ґрунтах і мулах визначено статистичні показники вмісту валового ($\text{Ag}_{\text{вал.}}$) та рухомих форм ($\text{Ag}_{\text{рух.}}$) елемента, розраховано середній відсоток срібла від валового вмісту за формулою: $K(\text{Ag}_{\text{рух.}}) = \text{Ag}_{\text{рух.}} \cdot 100 / \text{Ag}_{\text{вал.}}$, наведено дані щодо вмісту органічної речовини ($\text{C}_{\text{орг.}}$). Результати аналітичних визначень і розрахунків представлено в табл. 1.

Основні джерела срібла (валового) у ґрунті — це вивітрювання гірських порід і антропогенне забруднення у вигляді наночастинок срібла. На сьогодні не розроблено норми екологічно безпечної концентрації срібла у ґрунтах. Найбільшу шкоду срібло завдає протягом першого місяця після потрапляння в землю, потім екологічні функції ґрунту поступово відновлюються [14].

Таблиця 1. Статистичні показники валового та рухомого вмісту срібла та органічної речовини у ґрунтах земель забруднених мулами стічних вод та умовно «чистих»

Номер ділянки (згідно з рис. 1)	Матеріал відбору проби ґрунту	Ag _{вал.} , мг/кг			Ag _{рух.} , мг/кг			K(Ag _{рух.}), %	C _{орг.} , %		
		min	max	med	min	max	med		min	max	med
Ділянки, забруднені мулами стічних вод											
1 (мулові поля БСА)	Торф'яно-мулові відклади чорні	2,6	10,0	6,7	0,00005	0,00065	0,00017	0,003	14,0	26,0	20,6
2 (с/г землі)	Піщано-суглинисті ґрунти від темно-сі- рих до коричневих	2,0	7,3	3,8	0,00015	0,00335	0,00207	0,047	3,7	5,0	4,2
3 (пасовищні землі та луки)	Піщано-суглинисті ґрунти темно-сірі і сірі	3,4	5,4	4,5	0,00015	0,0012	0,00048	0,012	3,5	5,3	4,4
Умовно «чисті» ділянки											
4 (с/г землі)	Піщано-суглинисті ґрунти темно-сірі	0,07	0,45	0,18	0,0001	0,0002	0,00014	0,11	1,1	3,2	2,1
5 (пасовищні землі та луки)	Піщано-суглинисті ґрунти темно-сірі і сірі	0,03	0,21	0,106	0,00005	0,00015	0,00011	0,18	0,8	1,8	1,3

Примітка. с/г — сільськогосподарські

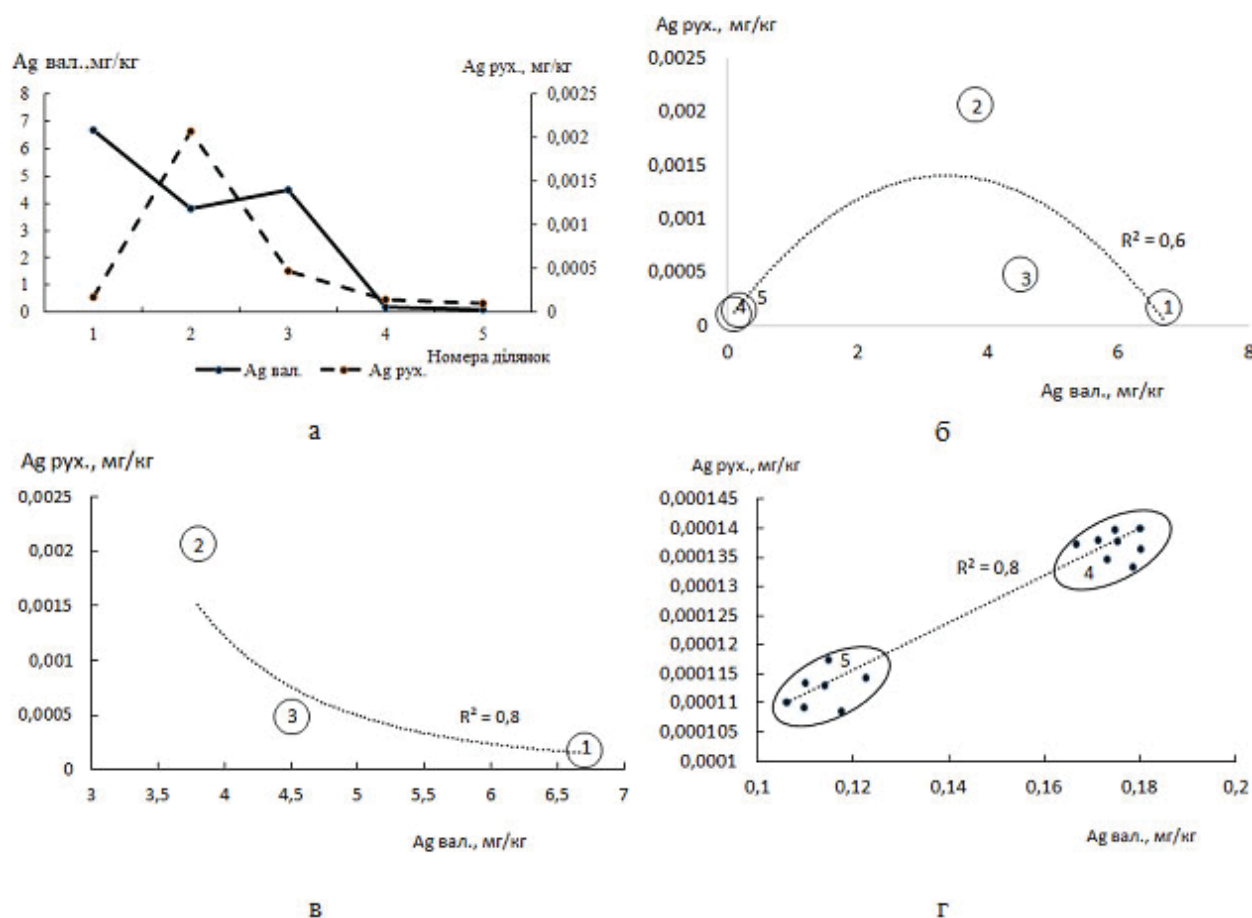


Рис. 2. Вміст валовий та рухомого срібла (а), залежність вмісту валового та рухомого срібла: всіх ділянок (б), техногенно забруднених ділянок (в), умовно «чистих» ділянок (г)

Як видно з табл. 1, максимальні середні валові концентрації Ag спостерігаються в мулах стічних вод (6,7 мг/кг), дещо нижчі — у ґрунтах забруднених (3,8 і 4,5 мг/кг) і найменші — у ґрунтах умовно «чистих» ділянок (0,18 і 0,11 мг/кг). Згідно з результатами аналізу вмісту срібла в умовно «чистих» землях значення геохімічного фону (Сф) становить 0,14 мг/кг.

Особливість Ag утворювати мінімальні концентрації рухомих форм у ґрунті по відношенню до інших хімічних елементів є відомою. Срібло в ґрунті може утворювати кілька іонних видів, таких як прості катіони (Ag^+ , Ag^{2+} , AgO^+) та комплексні аніони, головним чином з Cl та S: AgCl_2^- , AgCl_3^{2-} , AgCl_4^{3-} , $\text{Ag}(\text{HS})_2^-$, $\text{Ag}_2\text{S}_3\text{H}_2^{2-}$, $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ та $\text{Ag}(\text{SO}_4)_2^{3-}$. Незважаючи на наявність кількох рухомих комплексів срібла, очевидно, є нерухомим у ґрунтах за рН понад 4 [8]. Оскільки Ag^+ дуже легко відновлюється, він не є легкодос-

тупним для живих організмів у природному середовищі [12].

Установлено, що найбільші середні концентрації рухомих форм срібла у ґрунтах (0,00207 мг/кг) притаманні забрудненим сільськогосподарським землям, а найменші (0,00011 мг/кг) умовно «чистим» пасовищним землям і лукам. За результатами аналізу вмісту срібла ґрунтах умовно «чистих» ділянок значення геохімічного фону рухомих форм срібла становить 0,000125 мг/кг.

Далі постало питання — чи є зв'язок між вмістом валовим і рухомих форми срібла у ґрунтах. Для його вирішення щодо ґрунтів різних ділянок побудовано відповідні графіки, які унаочнили кореляційні залежності (рис. 2). Можна відзначити негативну кореляцію для техногенно забруднених земель (рис. 2, а). Для мулових полів (ділянка 1) характерний максимальний валовий вміст срібла (6,7 мг/кг) і мінімальний вміст рухо-

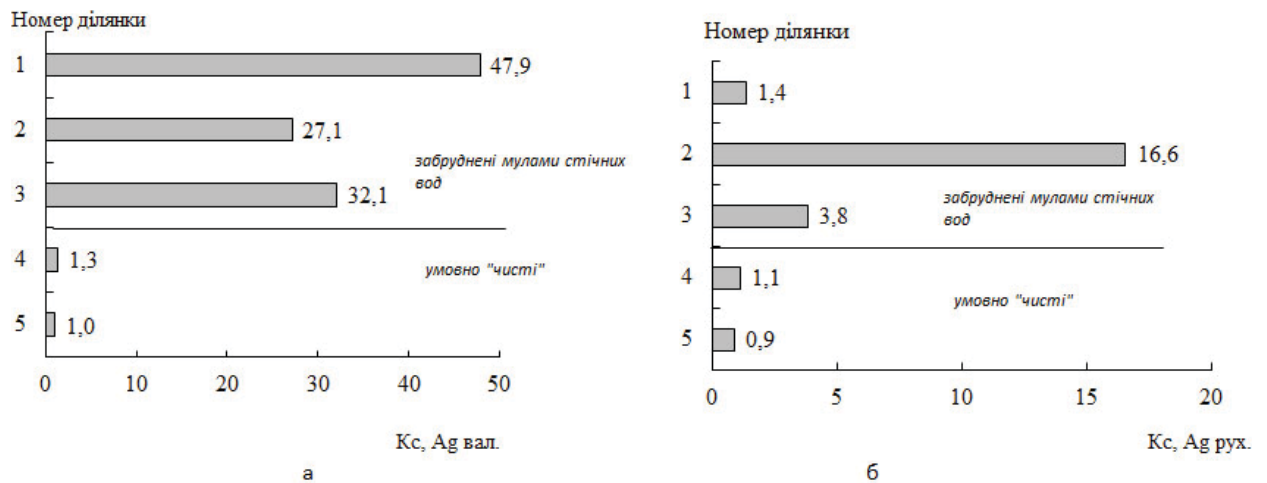


Рис. 3. Діаграма коефіцієнтів концентрації (Кс) срібла (відносно фонових значень) у ґрунтах земель різного призначення (номери ділянок згідно з рис. 1): а — валового вмісту, б — рухомих форм

мих форм — 0,00017 мг/кг; у ґрунтах ділянок 3 та 4 (забруднені пасовищні землі та луки і с/г землі) валовий вміст срібла приблизно однаковий — 3,5–4,5 мг/кг, а вміст рухомих форм суттєво різний — 0,0005 мг/кг і 0,002 мг/кг, тобто різниця в чотири рази. Тобто рухомих форм срібла більше в забруднених с/г землях. На рис. 2, б показано поліноміальну лінію тренду, що описує дані, які мають тенденцію до зростання та спаду, а не до лінійного зростання. Ґрунти ділянки 1 (мулові поля) мають найвищий валовий вміст срібла, що зазначено вище.

Зважаючи на те, що ділянки характеризуються різним ступенем техногенного навантаження, ми розділили дані техногенно забруднених і умовно «чистих» ділянок. Ґрунти ділянок 1–3 є техногенно забрудненими і тут фіксується негативна кореляція ($R^2 = 0,8$) між вмістом валовим і рухомих форм. У випадку збільшення валового вмісту срібла у ґрунтах вміст його рухомих форм зменшується (рис. 2, в).

Коли ми характеризували умовно «чисті» ділянки, то виявили пряму лінійну кореляційну залежність — зі збільшенням валового вмісту збільшується вміст рухомих форм: у ґрунтах: с/г земель валовий вміст у рухомі форми 0,18 мг/кг і 0,00014 мг/кг; у пасовищних землях — 0,106 мг/кг і 0,00011 мг/кг відповідно. Тобто, с/г землі вміщують більше рухомих форм у 1,2 рази, а валового срібла — у 1,6 рази, ніж пасовищні землі, що є несуттєвим.

Існує необхідність визначення коефіцієнта концентрації срібла у ґрунтах, що допоможе виявити, як певні процеси (забруднення мулами стічних вод) змінюють первинний склад ґрунту, призводячи до збагачення або винесення елемента. Тому було розраховано коефіцієнт концентрації (Кс) срібла відносно фонових значень (Сф) за формулою: $K_c = C_i / C_f$, де C_i — вміст срібла у зразках ґрунту. Результати представлено на рис. 3.

На рис. 3, а показано збагачення ґрунтів сріблом (валовим) на техногенних ділянках у десятки разів (відносно фонового вмісту). За Кс валового вмісту Ag ділянки можна поставити у ряд (від більшого до меншого): мулові поля БСА (48) — забруднені пасовищні землі та луки (32) — забруднені с/г землі (27) — умовно «чисті» с/г землі (1,3) — умовно «чисті» пасовища та луки (1).

Ймовірно, у результаті сільськогосподарської діяльності (розорювання земель) і потрапляння срібла у нижчі горизонти у ґрунтах забруднених с/г земель міститься дещо менше срібла, ніж у забруднених пасовищних землях і луках. Саме легкокорозинні (рухомі) форми важких металів є найдоступнішими для рослин, тому їх вивчення у ґрунтах є важливою умовою для екологічної оцінки земель. Біологічно доступний Ag існує переважно у вигляді комплексів або адсорбованих форм [15]. За Кс рухомих форм Ag ділянки можна поставити у ряд (від більшого до меншого): забруднені мулами стічних вод с/г

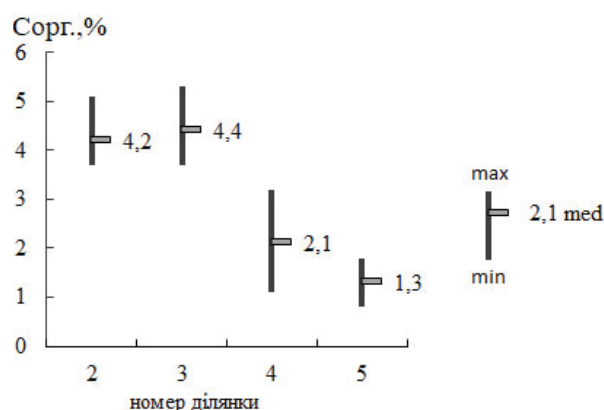


Рис. 4. Статистичні характеристики розподілу органічної речовини ($C_{орг.}$) у ґрунтах

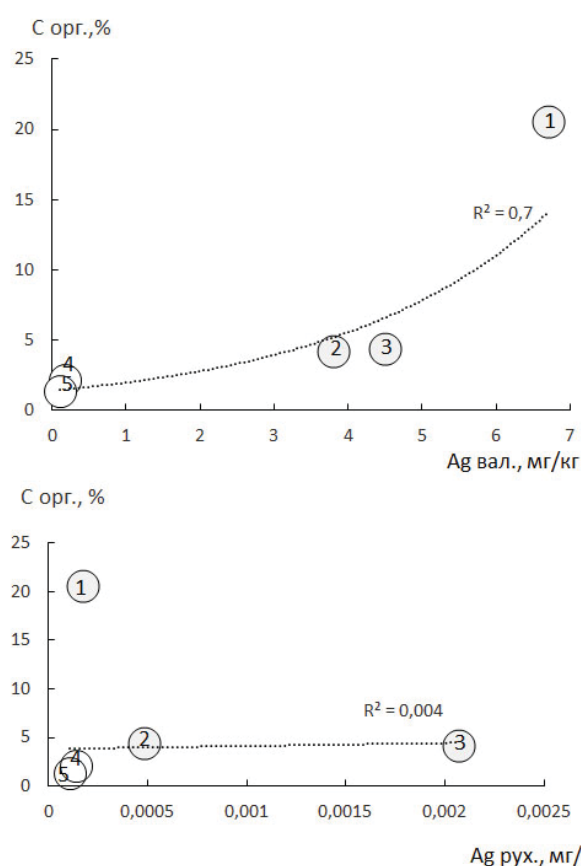


Рис. 5. Залежність вмісту валового та рухомого срібла від вмісту органічної речовини в мулі та ґрунтах (коло — ділянка та її номер: сіре — техногенно забруднені, біле — умовно чисті)

землі (17) — забруднені мулами стічних вод пасовищні землі та луки (4) — мулові поля БСА (1,4) — умовно «чисті» с/г землі (1,1) — умовно «чисті» пасовищні землі та луки (1).

Як бачимо, в мулових полях БСА вміст рухомих форм практично дорівнює фоновому.

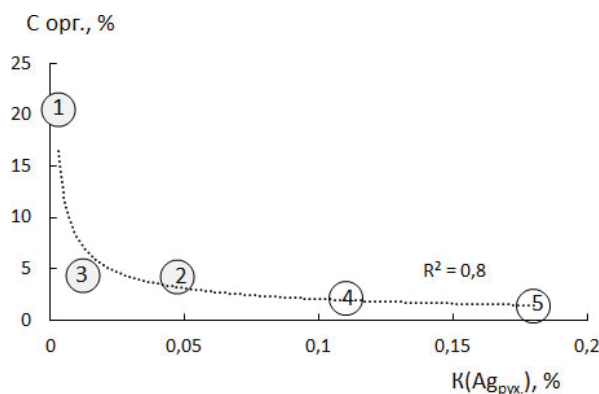


Рис. 6. Кореляційна залежність вмісту органічної речовини ($C_{орг.}$) від середньої частки рухомого Ag відносно валового вмісту ($K(Ag_{рух.})$)

Мулові відклади — це тонкодисперсні осадові породи, що складаються з дрібних частинок (мулу, глини) та органічних речовин. Срібло міцно зв'язується з органічною речовиною. Процеси іонного обміну в ґрунтах включають швидке перенесення іонів між тими, що перебувають у вільному стані в розчині, та тими, що приєднані до заряджених поверхонь частинок ґрунту. Максимальна адсорбційна активність іонів на поверхні ґрунту (наприклад, легко обмінювані іони) визначає здатність ґрунту до іонного обміну [16]. Реакція іонного обміну відбувається переважно в горизонті між частинкою ґрунту та ґрунтовим розчином, оскільки більшість глин і глинистих мінералів мають здатність до сорбції срібла.

Найбільший вміст рухомих форм срібла фіксується в с/г ґрунтах, забруднених мулами стічних вод. Ці землі піддаються розорюванню і дуже важливим є місце відбору зразків ґрунту. Коли це більш суглинисті горизонти, то рухомих форм срібла буде менше в результаті сорбційних процесів і хемосорбції, а якщо більш піщанисті, то рухомі форми будуть переважати (фізична сорбція, що легко віддає іони срібла).

Наступним етапом був аналіз органічної речовини в ґрунтах. Органічні сполуки в ґрунті складаються з двох основних груп: негуміфікованих (рослинних і тваринних залишків різного ступеня розкладання) та гумусових речовин. Гумус, або перегній, є органічною частиною ґрунту, що утворюється в результаті розкладу органічних решток, і складається з гумінових кислот, фульвокис-

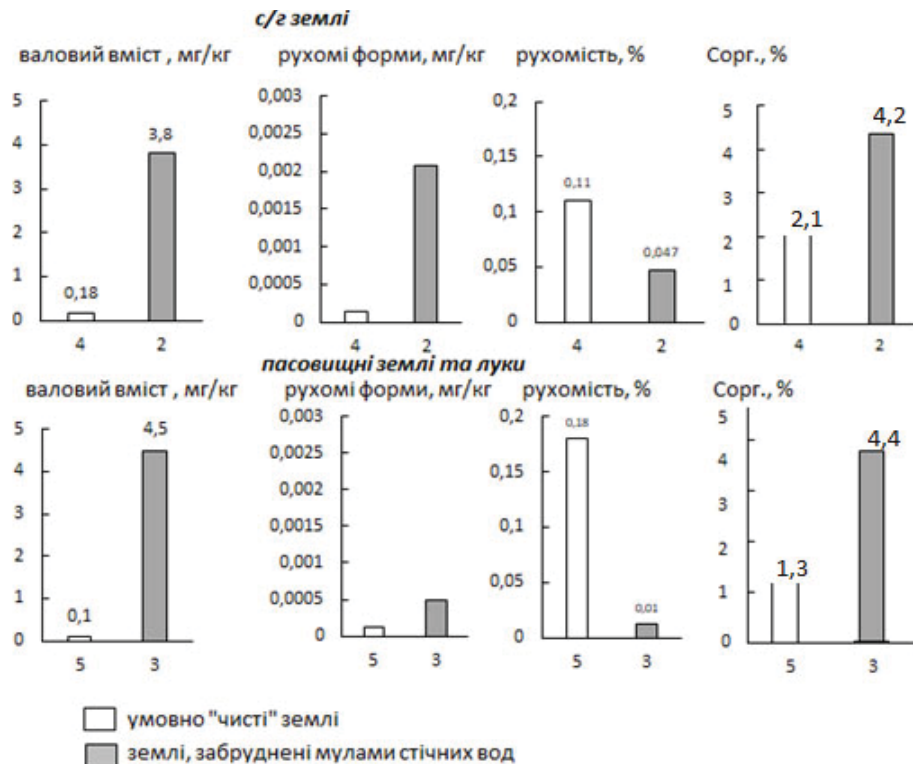


Рис. 7. Порівняльні діаграми геохімічної поведінки срібла та вмісту органічної речовини (Сорг.) у землях різного призначення

лот та гумінів. рН гумусу оптимально становить від 6 до 7 [17]. Гумус як речовина чинить буферну дію, стабілізуючи рівень рН ґрунту. Занадто низькі (кислі) або високі (лужні) значення рН можуть сповільнювати процеси утворення гумусу і впливати на активність мікроорганізмів, що відповідають за розкладання органічних речовин.

Щоб проілюструвати особливості вмісту органічної речовини на різних ділянках ми побудували відповідну залежність (рис. 4). Найбільший вміст органічної речовини (мінімальний — максимальний (медіанний), %) у мулових відкладах — 14—26 (20,6), у ґрунтах забруднених с/г та пасовищних землях — 3,7—5,3 (4,4), у ґрунтах умовно «чистих» с/г ділянок — 2,1—3,2 (2,1) та найменший вміст у ґрунтах умовно «чистих» пасовищних ділянок — 0,8—1,8 (1,3). У результаті аналізу валового вмісту срібла та вмісту рухомих форм у ґрунтах ділянок можна помітити важливі розбіжності (рис. 5). Зокрема, виявлено помірний позитивний кореляційний зв'язок (0,7), що доводить: зміна органічної речовини у ґрунті буде вести до зміни валового

вмісту срібла. Мули мають найбільший вміст срібла — 6,7 мг/кг і найбільший вміст органічної речовини — 20,6 %, ділянки 2 і 3 мають приблизно однаковий вміст срібла (4—5 мг/кг) та органічної речовини — 4,2—4,4 %; умовно «чисті» ділянки 4 і 5 характеризуються найменшим вмістом срібла (0,11—0,18 мг/кг) та найменшим вмістом органічної речовини (1,3—2,1 %).

У ґрунтах органічна речовина суттєво змінює поведінку срібла, утворюючи комплекси з іонним сріблом (Ag^+) та впливаючи на стабільність і рухливість наночастинок срібла. Вищий вміст органічної речовини збільшує утримання Ag^+ і може зменшити транспортування та поглинання наночастинок срібла рослинами, потенційно знижуючи їхню біодоступність і токсичність [16]. Що ми і спостерігаємо у ґрунтах техногенно забруднених ділянок 1—3.

Склад ґрунтів також впливає на вміст гумусу. Так, у суглинкових і глинистих ґрунтах процеси гуміфікації відбуваються інтенсивніше, гумусових речовин утворюється більше. Вони добре закріплюються на поверхні

високодисперсних мінеральних часток. Наночастинок срібла за такого складу ґрунту буде фіксуватись більше.

Кореляційної залежності вмісту рухомих форм срібла з органічною речовиною ґрунтів не зафіксовано. Вміст рухомих форм срібла становить 0,0001—0,002 мг/кг. Найменший вміст — у мулових відкладах БСА, а найбільший — у незабруднених с/г землях.

Мінімальні концентрації рухомих форм Ag в забруднених ґрунтах є позитивним фактором з позицій екології. Легкість, з якою Ag^+ утворює нерозчинні сполуки, знижує його значення як забруднювача навикишнього середовища. Малоімовірно, що Ag концентруватиметься до шкідливого рівня через наземні або водні харчові ланцюги [12].

Наступним етапом дослідження був аналіз залежності органічної речовини ($\text{C}_{\text{орг.}}$) від середнього відсотку рухомого Ag відносно валового вмісту ($\text{K}(\text{Ag}_{\text{рух.}})$). Для унаочнення цієї інформації побудовано відповідну залежність (рис. 6).

Частка вилучення рухомих форм Ag (відносно його валової концентрації) коливається від 0,003 до 0,05 % (техногенно забруднені ділянки) і до 0,12—0,18 % (умовно «чисті» ділянки). Вона залежить від вмісту органічної речовини — обернена кореляційна залежність ($R^2 = 0,8$). Тобто за збільшення вмісту органічної речовини зменшується концентрація рухомих форм срібла у ґрунті.

Найвищий відсоток вилучення рухомих форм Ag спостерігається в ґрунтах умовно «чистих» ділянок, а в забруднених ґрунтах частка вилучення рухомих форм є мінімальною. Це пов'язано з тим, що гумінові кислоти добре зв'язують більшість комплексів Ag, отже срібло може накопичуватись у поверхневому шарі ґрунту.

Для порівняння вмісту валового і рухомих форм у забруднених і умовно «чистих» землях було розраховано частку, що потрапляє у с/г та пасовищні землі в результаті забруднення мулами стічних вод — 57 % у ґрунти пасовищних земель і 67 % у ґрунти с/г земель. Однак у ґрунтах забруднених пасовищних земель валовий вміст срібла більший (4,5 мг/кг), ніж у ґрунтах с/г земель (3,8 мг/кг), а рухомість учетверо менша (від-

повідно 0,01 %), вміст органічної речовини становить 0,8—1,2 %.

Порівняльна характеристика ділянок представлена на рис. 7.

Нещодавні дослідження показали, що розчинний Ag^+ швидко іммобілізується в ґрунтах (50 % за 14 днів), а потім зазнає повільнішого тривалого старіння, що ще більше знижує його рухливість, на яку впливають такі властивості ґрунту як ємність катіонного обміну, вміст органічного вуглецю та pH [16].

Порівнюючи забруднені та умовно «чисті» с/г землі фіксуємо, що у забруднених с/г ґрунтах валовий вміст срібла більший у 20 разів, ніж ґрунтах умовно «чистих» ділянок, на 30 % більший вміст органічної речовини, а відсоток рухомості — удвічі менший (0,047 %). Порівняння ґрунтів забруднених пасовищних земель і луків засвідчило, що валовий вміст срібла більший у 45 разів (4,5 мг/кг), ніж на умовно «чистих» землях, утричі тут більший вміст органічної речовини (4,4 %), а відсоток рухомості більший у 18 разів (0,18 %) на умовно «чистих» землях.

Отже, у випадку забруднення мулами стічних вод ґрунти пасовищних земель мають більший вміст валового срібла (на 20 %) та менший відсоток рухомості (утричі). Саме рухомість срібла визначає його екологічний вплив на рослини. Тому, попри те, що валовий вміст срібла вищий, ці ґрунти є менш небезпечними щодо забруднених ґрунтів с/г земель. Навпаки, умовно «чисті» ґрунти пасовищних земель мають менший валовий вміст срібла та органічної речовини і більший відсоток рухомих форм.

Важливо, що у разі збільшення вмісту органічної речовини рухомість срібла знижується, і навпаки. Поки що задовільного пояснення цієї взаємодії в ґрунтах немає. Хоча розчинена органічна речовина становить невелику частку від загального вмісту органічної речовини в ґрунтах, вона вважається найрухливішою та активно циклічною фракцією, тому має велике значення для низки біогеохімічних процесів у ґрунтового середовищі.

Висновки. Визначено вміст срібла (валовий та рухомих форм) у ґрунтах сільськогосподарських і пасовищних земель, забрудне-

них мулами стічних вод Бортницької станції аерації, та у ґрунтах умовно «чистими» ділянок на території Київської області.

Установлено фоновий вміст валовий (0,14 мг/кг) та рухомих форм (0,000125 мг/кг) срібла у ґрунтах регіону. Виявлено обернену кореляцію (R^2 0,8) між вмістом валовим і рухомих форм у ґрунтах забруднених сільськогосподарських та пасовищних земель, а також пряму лінійну кореляцію (R^2 0,8) у ґрунтах умовно «чистих» ділянок.

Розраховано коефіцієнт концентрації срібла у ґрунтах (відносно фонового вмісту) і побудовано такий ряд (за валовим вмістом): мулові поля БСА (48) — забруднені пасовищні землі та луки (32) — забруднені сільськогосподарські землі (27) — умовно «чисті» сільськогосподарські землі (1,3) — умовно «чисті» пасовищні землі та луки (1); (за рухомими формами): забруднені сільськогосподарські землі (17) — забруднені пасовищні землі та луки (4) — мулові поля БСА (1,4) — умовно «чисті» сільськогосподарські землі (1,1) — умовно «чисті» пасовищні землі та луки (1).

Виявлено помірний позитивний кореляційний зв'язок між вмістом органічної складової у ґрунтах та валовим вмістом срібла. Мули мають найбільший вміст срібла — 6,7 мг/кг і органічної речовини — 20,6 %, ґрунти забруднених сільськогосподарських та пасовищних земель мають приблизно однаковий вміст срібла (4—5 мг/кг) та органічної речовини — 3,5—4,4 %; умовно «чисті»

ділянки характеризуються найменшим вмістом срібла (0,11—0,18 мг/кг) і органічної речовини (1,3—2,1 %).

З'ясовано, що найвища частка вилучення рухомих форм срібла властива ґрунтам умовно «чистих» ділянок пасовищ — 0,18 %, найменший характерний для мулових полів — 0,003 %, що пов'язано з тим, що гумінові кислоти добре зв'язують більшість комплексів срібла.

Порівняльна характеристика ґрунтів ділянок, забруднених мулами стічних вод, допомогла визначити, що ґрунти сільськогосподарських земель є найнебезпечнішими щодо потрапляння срібла у рослини у зв'язку з тим, що вони мають найбільший вміст рухомих форм (0,02 мг/кг) і ступінь рухомості срібла (відносно валового вмісту) — 0,047 %. Хоча забруднені пасовищні землі вміщують більше срібла (валовий вміст 4,5 мг/кг) за сільськогосподарські (3,7 мг/кг), рухомих форм у цих ґрунтах учетверо менше, тобто срібло перебуває у зв'язаному стані і не спричинює екологічної небезпеки.

Саме легкорозчинні (рухомі) форми важких металів є найдоступнішими для рослин, тому їх вивчення у ґрунтах є важливою умовою екологічного оцінювання земель. Біологічно доступний Ag існує переважно у вигляді комплексів або адсорбованих форм. Той факт, що Ag може утворювати нерозчинні сполуки, знижує його значення як забруднювача навколишнього середовища.

Література

1. Клос В.Р., Жовинський Е.Я., Крюченко Н.О., Приходько М.В. Еколого-геохімічна оцінка ґрунтів Київської області, забруднених мулами стічних вод. *Геохімія та рудоутворення*. 2017. Вип. 38. С. 95—100. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/geoch_2017_38_9 (дата звернення: 15.07.2025)
2. VandeVoort A., Arai Y. Chapter two- Environmental Chemistry of Silver in Soils: Current and Historic Perspective. *Advances in Agronomy*. 2012. 114. P. 59—90. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394275-3.00005-5>
3. Клос В.Р., Жовинський Е.Я., Акіньєв Г.А., Єнтін В.А., Амашукелі Ю.А. Еколого-геохімічні дослідження мулових полів стічних вод та їхній вплив на довкілля прилеглих територій (на прикладі ділянки Гнідин). *Пошукова та екологічна геохімія*. 2013. 1(13). С. 34—43.
4. McBride M.B. Toxic metals in sewage sludge-amended soils: has promotion of beneficial use discounted the risks? *Advances in Environmental Research*. 2003. Vol. 8, Is. 1. P. 5—19.
5. Van Loon J.C. Heavy Metals in Agricultural Lands. Receiving Chemical Sewage Sludges. *Research Report*. Canada, Toronto. 1973. No. 9. 33 p.
6. Bowen H.J.M. Environmental Chemistry of the Elements. London - New York: Academic Press, 1979. 333 p.
7. Alloway B.J., Jackson A. P. The behaviour of heavy metals in sewage sludge—amended soils, in *Science of The Total Environment*. 1991. 100. P. 151—176. URL: <https://www.scribd.com/document/722351316/he-behaviour-of-heavy-metals-in-sewage-sludge> (дата звернення: 15.07.2025).
8. Kabata-Pendias A., Pendias H. Trace Elements in Soils and Plants. 3rd ed. CRC Press, Inc., Boca Raton, London, New York, Washington, D.C, 2001. 403 p.

9. Клос В.Р., Бірке М., Жовинський Е.Я., Акінфієв Г.О., Амашукелі Ю.А. Регіональні геохімічні дослідження ґрунтів України в рамках міжнародного проекту з геохімічного картування сільськогосподарських та пасовищних земель Європи (GEMAS). *Пошукова та екологічна геохімія*. 2012. 1(12). С. 51–66. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Pteg_2012_1_9 (дата звернення: 15.07.2025).
10. Min Li, Ben K. Greenfield, Luis M.Nunes High retention of silver sulfide nanoparticles in natural soils. *Journal of Hazardous Materials*. 2019. **378**, No. 120735. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.06.012>
11. Klos V., Birke M., Akinfiiev G., Amashukeli Y. Geochemical Characteristics of Ukrainian Soil Using Landscape—Geochemical Regionalisation Based on the GEMAS Data. In book: *Chemistry of Europe's Agricultural Soils*. Hannover, Part B, Ch. 15, 2014. P. 253–270. URL: https://www.schweizerbart.de/publications/detail/isbn/9783510968473/Geologisches_Jahrbuch_Reihe_B_Heft_B103_Chemistry (дата звернення: 15.07.2025).
12. Cooper C.F., Jolly W.C. Ecological effects of silver iodide and other weather modification agents: A review. *Water Resources Res.* 1970. 6, P. 88–98. <https://doi.org/10.1029/WR006i001p00088>
13. Kyziol-Komosinska J., Dzieniszewska A., Czupioł J. Behavior of Silver Species in Soil: Ag Nanoparticles vs. Ionic Ag. *Molecules*. 2024. 29(23), 5531. <https://doi.org/10.3390/molecules29235531>
14. Dang F., Jiang Y., Li M., Zhong H. Oral bioaccessibility of silver nanoparticles and ions in natural soils: Importance of soil properties. *Environmental Pollution*. 2018. 243. Part A. P. 364–373. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.08.092>
15. Lepp N.W., Edwards R., Jones K.C. Other less abundant elements of potential environment significance. Silver. In: B.J. Alloway (Ed.). *Heavy Metals in Soils*. New York: Blackie Academic and Professional Publication. 1995. P. 324–328
16. Sikora F.J., Stevenson F.J. Silver complexation by humic substances: conditional stability constants and nature of reactive sites. *Geoderma*, 42. 1998. P. 353. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(88\)90011-0](https://doi.org/10.1016/0016-7061(88)90011-0)
17. Haddix M.L., Gregorich E.G., Helgason B.L., Janzen H., Ellert B.H., Cotrufo M.F. Climate, carbon content, and soil texture control the independent formation and persistence of particulate and mineral-associated organic matter in soil. *Geoderma*. 2020. 363. Art. No. 114160. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.114160>

Надійшла 11.09.2025

Reference

1. Klos, V.R., Zhovynskyi, E.Ya., Kryuchenko, N.O., Prykhodko, M.V. (2017). Ecological and geochemical assessment of soils of the Kyiv region contaminated with sewage sludge. *Geochemistry and Ore Formation*. 38, pp. 95–100. http://nbuv.gov.ua/UJRN/geoch_2017_38_9 [in Ukrainian].
2. VandeVoort, A., Arai, Y. (2012). Chapter two—Environmental Chemistry of Silver in Soils: Current and Historic Perspective. *Advances in Agronomy*. 114, pp. 59–90. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394275-3.00005-5>
3. Klos, V.R., Zhovinsky, E.Ya., Akinfiiev, G.A., Yentin, V.A., Amashukeli, Y.A. (2013). Ecological and geochemical studies of sewage sludge fields and their impact on the environment of adjacent territories (on the example of the Gnidyń site). *Prospecting and ecological geochemistry*. 1(13). pp. 34–43 [in Ukrainian].
4. McBride, M.B. (2003). Toxic metals in sewage sludge-amended soils: has promotion of beneficial use discounted the risks? *Advances in Environmental Research*. 8, 1, pp. 5–19.
5. Van Loon, J.C. (1973). Heavy Metals in Agricultural Lands. Receiving Chemical Sewage Sludges. *Research Report*. Canada, Toronto. No. 9. 33 p.
6. Bowen, H.J.M. (1979). *Environmental Chemistry of the Elements*. London - New York: Academic Press. 333 p.
7. Alloway, B.J., Jackson, A.P. (1991). The behaviour of heavy metals in sewage sludge —amended soils, in *Science of The Total Environment*. 100, pp. 151–176 <https://www.scribd.com/document/722351316/he-behaviour-of-heavy-metals-in-sewage-sludge>
8. Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (2001). *Trace Elements in Soils and Plants*. 3rd ed., CRC Press, Inc., Boca Raton, London, New York, Washington, D.C. 403 p.
9. Klos, V.R., Birke, M., Zhovinsky, E.Ya., Akinfiiev, G.O., Amashukeli, Y.A. (2012). Regional geochemical studies of Ukrainian soils within the framework of the international project on geochemical mapping of agricultural and pasture lands of Europe (GEMAS). *Prospecting and ecological geochemistry*. 1(12), pp. 51–66. http://nbuv.gov.ua/UJRN/Pteg_2012_1_9
10. Min, Li, Ben, K. Greenfield, Luis M. Nunes. (2019). High retention of silver sulfide nanoparticles in natural soils. *Journal of Hazardous Materials*. **378**, No. 120735. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.06.012>
11. Klos, V., Birke, M., Akinfiiev, G., Amashukeli, Y. (2014). Geochemical Characteristics of Ukrainian Soil Using Landscape—Geochemical Regionalisation Based on the GEMAS Data. In book: *Chemistry of Europe's Agricultural Soils*. Hannover, Part B, Ch. 15, pp. 253–270. https://www.schweizerbart.de/publications/detail/isbn/9783510968473/Geologisches_Jahrbuch_Reihe_B_Heft_B103_Chemistry
12. Cooper, C.F. Jolly, W.C. (1970). Ecological effects of silver iodide and other weather modification agents: A review. *Water Resources Res.* 6, pp. 88–98. <https://doi.org/10.1029/WR006i001p00088>
13. Kyziol-Komosinska, J., Dzieniszewska, A., Czupioł, J. (2024). Behavior of Silver Species in Soil: Ag Nanoparticles vs. Ionic Ag. *Molecules*. 29(23), 5531. <https://doi.org/10.3390/molecules29235531>.
14. Dang, F., Jiang, Y., Li, M., Zhong, H. (2018). Oral bioaccessibility of silver nanoparticles and ions in natural soils: Importance of soil properties. *Environmental Pollution*. 243. Part A, pp. 364–373. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.08.092>
15. Lepp, N.W., Edwards, R., Jones, K.C. (1995). Other less abundant elements of potential environment significance. Silver. In: B.J. Alloway (Ed.). *Heavy Metals in Soils*. New York: Blackie Academic and Professional Publication. pp. 324–328.

16. Sikora, F.J., Stevenson, F.J. (1998). Silver complexation by humic substances: conditional stability constants and nature of reactive sites. *Geoderma*, 42. pp. 353. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(88\)90011-0](https://doi.org/10.1016/0016-7061(88)90011-0)
17. Haddix, M.L., Gregorich, E.G., Helgason, B.L., Janzen, H., Ellert, B.H., Cotrufo, M.F. (2020). Climate, carbon content, and soil texture control the independent formation and persistence of particulate and mineral-associated organic matter in soil. *Geoderma*. 363. Art. No. 114160. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.114160>.

Received 11.09.2025

V.R. Klos^{1,2}, <https://orcid.org/0009-0009-2965-0916>

N.O. Kryuchenko², nataliya.kryuchenko@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-8774-9089>

M.A. Smyrnyi², <https://orcid.org/0009-0000-1274-6596>

¹ State Enterprise “Ukrainian Geological Company”,
02088, Geofizykyiv Str., 10, Kyiv, Ukraine;

² M.P. Semenenko Institute of Geochemistry,
Mineralogy and Ore Formation of the National Academy of Sciences of Ukraine
34, Acad. Palladina Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

FEATURES OF SILVER ACCUMULATION IN SOILS CONTAMINATED WITH SEWAGE SLUDGE (KYIV REGION, UKRAINE)

The content of silver (gross and mobile forms) and organic matter in agricultural and pasture soils contaminated with sewage sludge from the Bortnytsia aeration station and conditionally “clean” soils of the Kyiv region was determined. Gross Ag concentrations were determined by approximate quantitative spectral analysis, mobile forms by atomic absorption, and organic matter content by volumetric chemical analysis.

The background content of gross (0.14 mg/kg) and mobile forms (0.000125 mg/kg) of silver in the soils of the region was established. An inverse correlation (R^2 0.8) was found between the content of gross and mobile forms in the soils of contaminated agricultural and pasture lands, and a direct linear correlation (R^2 0.8) in the soils of conditionally “clean” areas. It was found that silts have the highest gross silver content — 6.7 mg/kg and the highest organic matter content — 20.6%, while soils of contaminated agricultural and pasture lands have approximately the same silver content (4–5 mg/kg) and organic matter — 4.2–4.4%; conditionally “clean” areas are characterized by the lowest silver content (0.11–0.18 mg/kg) and the lowest organic matter content (1.3–2.1%).

It has been established that the highest percentage of mobile silver forms is observed in the soils of conditionally “clean” pasture lands — 0.18%, while the lowest percentage is characteristic of silt fields — 0.003%, which is due to the fact that humic acids bind most silver complexes well. It was found that in contaminated agricultural soils, the content of mobile forms of silver is 4 times higher (0.00207 mg/kg) than in soils on pasture lands, easily soluble (mobile) forms of silver are most accessible to plants.

Keywords: silver (total content and mobile forms), organic matter, contaminated soils, conditionally “clean” soils, sewage sludge fields.