

Хмельницький національний університет  
Факультет технологій і дизайну  
Кафедра хімії та хімічної інженерії

## КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

### ОЦІНКА ВПЛИВУ САПОНІТУ НА ФІТОЕКСТРАКЦІЮ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

Рівень вищої освіти другий магістерський

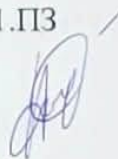
Галузь знань 16 Хімічна інженерія та біоінженерія

Спеціальність 161 Хімічні технології та інженерія

Освітня програма Хімічні технології та інженерія

КвРХТІ.024128.01.11.ПЗ

Виконала здобувачка 2 курсу, група ХТІмз-24-1



Анна МАГДІЙЧУК  
Ім'я, ПРІЗВИЩЕ

Керівник доктор технічних наук, професор



Ольга ПАРАСКА  
Ім'я, ПРІЗВИЩЕ

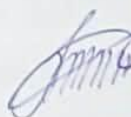
Нормоконтролер



Олександр СТРЕМЕЦЬКИЙ  
Ім'я, ПРІЗВИЩЕ

До захисту допускаю:

Завідувач кафедри хімії та хімічної інженерії



Ольга ПАРАСКА  
Ім'я, ПРІЗВИЩЕ

19.12.2025 р.

## РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота на тему: Оцінка впливу сапоніту на фітоекстракцію важких металів

Автор роботи: здобувачка вищої освіти групи ХТІмз-24-1 Анна Магдійчук

Керівник роботи: доктор технічних наук, професор Ольга Параска.

Обсяг кваліфікаційної роботи: 65 сторінок, містить 12 таблиць, 8 рисунків, 71 джерело посилань, графічна частина складає 11 слайдів презентації PowerPoint.

Ключові слова: САПОНІТОВА ГЛИНА, ВАЖКІ МЕТАЛИ, РЕМЕДІАЦІЯ, БІОІНДИКАЦІЯ, СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ.

У роботі охарактеризовано важкі метали як забруднювачі навколишнього середовища. Визначено шляхи надходження важких металів в компоненти навколишнього середовища та методи їх виявлення та екстрагування з подальшою утилізацією. Визначено основні властивості сапонітової глини та її сорбційні властивості як об'єкта дослідження. Визначено основні методи, які використовувались в межах дослідження, а саме методи біоіндикації (біотестування), пробопідготовки для якісного аналізу на спектрофотометрі Фур'є, SWOT-аналізу. Проведено біоіндикацію токсичного впливу важких металів та рослинні тест-об'єкти на прикладі зразків ґрунту, піску та піщано-сапонітових сумішей. Проаналізовано вплив неорганічної та органічної складової на відновлення деградованих ґрунтів. Порівняли отримані результати з існуючими методами екстракції важких металів та підтвердили доцільність використання сапонітової глини як природного сорбента для фітомередіації та фіто екстракції, що відповідає принципам зеленої хімії і сталого розвитку.

5.12.2025 р.

Здобувачка освіти групи ХТІмз-24-1

Анна МАГДІЙЧУК

## ЗМІСТ

	С
ВСТУП.....	4
1 ХАРАКТЕРИСТИКА ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ЯК ЗАБРУДНЮВАЧІВ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА.....	7
1.1 Властивості важких металів і шляхи їх надходження в навколишнє середовище.....	7
1.2 Сучасні наукові підходи до виявлення та екстракції важких металів.....	14
2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	22
2.1 Характеристика сапонітової глини і сорбційних властивостей.....	22
2.2 Методи і методики дослідження.....	26
3 ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ САПОНІТОВОЇ ГЛИНИ НА ФІТОЕКСТРАКЦІЮ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ.....	33
3.1 Біоіндикація токсичного впливу важких металів.....	33
3.2 Порівняльна оцінка ефективності методів ремедіації.....	47
ВИСНОВКИ.....	55
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	57

## ВСТУП

Антропогенний вплив призводить до появи стійких порушень в природних системах, які проявляють комплексну дію: інтенсивне землекористування, розширення промислового виробництва, зміни інфраструктури, ведення сільського господарства є причиною трансформації біогеохімічних циклів, порушення цілісності екосистем та втрати біотичного різноманіття.

Однією з найстійкіших форм антропогенного впливу є накопичення важких металів в компонентах екосистем. Джерела їх потрапляння є різноманітними: гірничо-промислова діяльність з розробкою кар'єрно-відвальних комплексів, робота енергетичних та металургійних підприємств, промислові викиди, застосування пестицидів і мінеральних добрив, транспортні викиди, сміттєзвалища з небезпечними відходами. Окрім того, точками з надмірними концентраціями важких металів є місця техногенних і виробничих аварій, де важкі метали депонують у ґрунтах, атмосферному повітрі та водних об'єктах.

Значним джерелом внесення важких металів в довкілля є збройні конфлікти, зокрема війна в Україні. Важкі метали потрапляють у навколишнє середовище із залишків зброї, використання артилерії, гранат та ракет. Таке забруднення може здійснювати віддалений вплив протягом десятків років, оскільки важкі метали добре сорбуються ґрунтами, утворюючи важкорозчинні сполуки, за рахунок яких відбувається їх накопичення в ґрунтового середовищі [1, 2].

Забруднення ґрунтів важкими металами залишається одним із найсерйозніших екологічних викликів, що призводить до деградації земель, зниження продуктивності агроекосистем і накопичення токсикантів у трофічних ланцюгах. Тому пошук нових методів виявлення та діагностики забруднення ґрунтів, формування технологічних рішень та планування заходів для зменшення токсичного впливу важких металів на компоненти навколишнього природного середовища є актуальною темою сьогодення.

Метою кваліфікаційної роботи є оцінка ефективності використання сапонітової глини в ремедіації важких металів з забруднених ґрунтів.

Досягнення мети передбачало виконання наступних завдань:

- Охарактеризувати властивості важких металів, вплив та шляхи їх надходження в довкілля;
- Проаналізувати сучасні тенденції в напрямку виявлення і вилучення важких металів з природних систем;
- Визначити мінералогічні, структурні та хімічні характеристики сапонітової глини та основні механізми зв'язування важких металів в процесах ремедіації ґрунтів;
- Дослідити зміни токсичної дії важких металів на рослинні тест-об'єкти шляхом біотестування *ex situ* (на основі фітоіндикаційних параметрів);
- Порівняти ефективність застосування сапонітової глини з іншими природними та технічними сорбентами при використанні традиційних методів рекультивації та іммобілізації важких металів;
- Обґрунтувати перспективність використання сапонітової глини як природного сорбенту у комплексних технологіях ремедіації забруднених ґрунтів.

Об'єкт дослідження – процеси сорбції сапонітової глини як природного мінерального сорбенту важких металів у ґрунтових системах.

Предмет дослідження – біодоступність важких металів для фітоекстракції рослинами.

Під час виконання кваліфікаційної роботи було застосовано загальнонаукові (аналіз, синтез, логічної побудови), емпіричні (порівняння, експеримент), фізіологічні (біотестування), стратегічні (планування, SWOT-аналіз), статистичні (статистичний аналіз, графічна обробка результатів).

Наукова новизна. Вперше проведено біотестування впливу сапонітових сорбційних систем Ташківського родовища на схожість, проростання і стресові реакції рослин під дією важких металів.

Практичне значення отриманих результатів. На основі проведених досліджень рекомендовано застосовувати сапонітову глину в ремедіації та фітоекстракції важких металів. Отримані результати можна застосовувати як основу розробки практичних підходів до оптимізації процесів очищення та

стабілізації екосистем, для створення алгоритмів вибору способів ремедіації залежно від рівня забруднення та екологічних ризиків, формування методичних рекомендацій для екологічних і агрохімічних досліджень забруднених важкими металами територій, забезпечуючи підвищення точності оцінки стану довкілля.

Апробація отриманих результатів. Результати проведених досліджень було апробовано в рамках роботи науково-практичних конференцій: VII Всеукраїнської науково-практичної конференції «Стан і перспективи розвитку хімічної, харчової та парфумерно-косметичної галузей промисловості» (30 травня 2025 р., м. Хмельницький); International conference «Innovative technologies and materials for industry and the environment ITMIE 2025» (11-12 грудня 2025 р., м. Хмельницький).

За результатами досліджень опубліковано праці:

Магдійчук А.П. Тенденції використання сапонітової глини в різних сферах господарства. Стан і перспективи розвитку хімічної, харчової та парфумерно-косметичної галузей промисловості: матеріали VII Всеукраїнської науково-практичної конференції (30 травня 2025 р., м. Хмельницький) / Під ред. Л.В. Салеби, М.Є. Рацук. Хмельницький: 2025, С. 192-194;

Магдійчук А.П. Оцінка впливу сапонітової глини на фітоекстракцію важких металів. Innovative technologies and materials for industry and environment: матеріали міжнародної науково-практичної конференції, присвяченої 10 річниці створення Лабораторії досліджень мінералів (11-12 грудня 2025 р., м. Хмельницький, Україна) / ред. кол.: О.Параска, Н.Радек, Я. Петрашек [та ін.]. Хмельницький: ХНУ. 2025. С. 34-37

Кваліфікаційна робота складається з вступу, трьох розділів та висновків. Обсяг кваліфікаційної роботи 65 сторінок, містить 12 таблиць, 8 рисунків, 71 джерело посилання, графічна частина створена у програмі PowerPoint (11 слайдів) [3, 4].

# 1 ХАРАКТЕРИСТИКА ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ЯК ЗАБРУДНЮВАЧІВ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

## 1.1 Властивості важких металів і шляхи їх надходження в навколишнє середовище

Важкі метали являють собою метали, густина яких є більшою за 5 г/см<sup>3</sup>. Даний термін використовується для характеристики цілої групи (понад 40) металів, які асоціюються із забрудненням і потенційною токсичністю або екотоксичністю.

З точки зору забруднення навколишнього середовища, в основному вони нагромаджуються в ґрунті, також здатні накопичуватись в харчових продуктах, найбільш токсичні з них – Hg, Pb, Cd, Sn, Va, Zn, Sb, Cu, Ni, Mo, As і Co. Металами, що найбільше забруднюють середовище, є:

- Cd (кадмій, густина - 8,65 г/см<sup>3</sup>)
- Cu (мідь, густина - 8,96 г/см<sup>3</sup>)
- Zn (цинк, густина - 7,13 г/см<sup>3</sup>)
- Mn (манган, густина - 7,44 г/см<sup>3</sup>)

Важкі метали класифікують як важливі та неважливі за їх роллю в біологічних системах. Наприклад, до важливих відносять Mn, Fe, Cu та Zn, тоді як важкі метали Cd, Pb та Hg є дуже токсичними та вважаються біологічно несуттєвими. Несуттєві важкі метали токсичні для рослин, тварин і людей у дуже низьких концентраціях. Навіть основні важкі метали також спричиняють негативний вплив на здоров'я у високих концентраціях [1, 2].

Вміст у породі таких елементів, як As, B, Cr, Co, Mn, Mo, Ni можуть викликати токсичну дію. Адаптивні механізми рослин, пов'язані з поглинанням і переміщенням забруднюючих речовин, залежать від розподілу, зберігання і детоксикації металів у коренях і листках, однак накопичення високих концентрацій важких металів спричиняють незворотні зміни, зокрема Cu, Zn, Cd, Pb [5-7].

Сполуки важких металів високотоксичні, їм властива рухомість і здатність до біоаккумуляції, що несе небезпеку для біотичного різноманіття. На відміну від

інших органічних токсикантів, дані сполуки не розкладаються, один раз включившись у біогеохімічні цикли можуть зберігати свою біологічну активність протягом тривалого часу [8].

Важкі метали порівняно легко потрапляють і накопичуються в ґрунтах, здійснюючи негативний вплив на властивості, родючість, біологічну та мікробіологічну активність ґрунту, що робить його малопридатним або непридатним для подальшого рентабельного використання, зокрема у сільському господарстві для вирощування рослин [5].

Важкі метали, які присутні в ґрунтах у низьких концентраціях, вважаються природними домішками, збільшення їх концентрації та накопичення пов'язане першочергово з антропогенною діяльністю. Антропогенне накопичення важких металів відбувається за рахунок промислової діяльності, застарілих технологій виробництва, утилізації побутових відходів, невивіреного використання добрив, використання автотранспорту, виробництва енергії.

Як зазначили Буц і Крайнюк (2017), на трансформацію і міграцію важких металів впливає і пірогенний чинник: чим вища потужність вогню, тим вища кількісна оцінка повітряної міграції хімічних елементів. Крім необхідних для рослин мікроелементів, що надходять у ґрунт після проходження пожежі, велика кількість Fe, Al, Zn, Mn та інших важких металів надходить разом із золою [9].

Під час активних бойових дій та в умовах повномасштабного вторгнення, забруднення важкими металами збільшило свої оберти в межах України, особливо складна ситуація в межах окупованих територій, де обстріли важкою артилерією відбуваються постійно.

Моніторинг показників довкілля на цих територіях ускладнений тим, що значна частина порушених земель локалізована на непідконтрольній державній владі території та підлягає впливу активних бойових дій, значну мінливість забруднень, різні методики досліджень на місцевості та неможливістю порівняти отримані дані із даними, зафіксованими до початку бойових дій. Тому важкі метали у ґрунті на постраждалих від війни великих територіях України є джерелом емісії

їх у рослини, створюючи значну загрозу забруднення сільськогосподарської рослинної сировини [10-12].

Внаслідок воєнно-техногенного навантаження, у природні об'єкти потрапляють важкі метали з різних типів озброєння (таблиця 1.1) [13].

Таблиця 1.1 – Важкі метали, які потрапляють в навколишнє середовище за типами і видами систем зброї

Типи та види систем зброї	Метали, які потрапляють в ґрунт
Стрілецька зброя (пістолети снайперські гвинтівки автомати кулемети ручні кулемети ротні)	Cu, Fe, Al, Fe, Mn, Zn, Pb, Sn, Mg, Al
Гранатомети стрілецька зброя ручні гранати автоматичні (підствольні) ручні станкові протитанкові	Cu, Fe, Al, Fe, Mn, Zn, Pb, Sn, Mg, Al, Hg, Cd, Cr
Озброєння БМП (БТР): стрілецька зброя ручні гранати 14,5 мм КВТ 73 мм П 30 мм П 14,5 мм ВС	Cu, Fe, Al, Mn, Sn, Mg, Pb, Zn, Hg, Cd, Cr
Озброєння бойових машин піхоти (БМП, БТР), ручні гранати	Cu, Fe, Al, Mn, Sn, Mg, Pb, Zn, Hg, Cd, Cr
Озброєння бойових машин піхоти (БТР) ПТКР (на електронних тренажерах) ручні гранати	Cu, Fe, Al, Mn, Sn, Mg, Pb, Hg, Zn, Cd, Cr
Озброєння танків зенітний кулемет танка ручні гранати	Cu, Fe, Al, Mn, Sn, Mg, Hg, Pb, Zn, Cd, Cr
Ствольна артилерія ПТКР, протитанкова артилерія, бойова стрільба наземної артилерії -//-, 9К111 9К113 9К149	Cu, Fe, Al, Mn, Sn, Mg, Hg, Pb, Zn, Cd, Cr

Згідно проведених досліджень місії ОБСЄ, систематичне перевищення над фонових концентрацій сполук важких металів в ґрунтах в місцях ведення бойових дій в 1,1 – 1,3 рази було відзначено для ртуті, ванадію, кадмію,. Характерне максимальне перевищення ГДК за свинцем та цинком становило в середньому у 2 рази , в окремих випадках досягало перевищення у 7 – 17 разів. При цьому у ґрунт важкі метали надходять в різних формах: оксиди і різні солі, як розчинні, так і практично нерозчинні в воді (сульфіди, сульфати, арсеніти) [14, 15].

За результатами досліджень Зайцева та ін. (2022), серед досліджуваних проб ґрунту з зони бойових дій, найбільш забрудненими виявились проби з місць згорілої техніки, де вміст важких металів перевищував фонові концентрації в кільканадцять разів: в найгірших випадках, вміст свинцю перевищував фонові в 11 разів, цинку – в 7,6 разів, купруму – 20 разів, кадмію – в 3,3 рази. При цьому найнижчі концентрації виявлені на місцях падіння авіабомб. Отже, можемо зробити висновок, що пірогенний чинник, який виникає при дії озброєння, пришвидшують акумуляцію важких металів у ґрунтах [16].

Розглянемо особливості найпоширеніших важких металів як поллютантів (речовин-забруднювачів) ґрунтового середовища та їх вплив на компоненти довкілля.

Кадмій існує у природі у формі руди. Цей елемент був відкритий Ф. Штроемєйєром в Геттінгені, Німеччина, в 1817 році. Викид в навколишнє середовище кадмію і його сполук спричиняє ряд негативних ефектів, зокрема його вплив реалізується в основному через продукти харчування, більш специфічно – на виробництвах, де застосовують кадмій для виготовлення сталеливарної, авіаційної, гальванічної продукції тощо. Поглинений кадмій не виводиться з належною ефективністю і накопичується в організмі людини протягом усього життя з тривалим біологічним періодом напіврозпаду 15-30 років. Кадмій порушує роботу різних систем організму, включаючи дихальну, неврологічну, репродуктивну, опорно-рухову, сечовидільну, імунну систему тощо [17, 18].

Іони  $Cd^{2+}$  є фітотоксичними для біологічних систем. Він поглинається рослинами пасивно, токсично впливає на метаболізм рослин, порушуючи роботу

ферментів, знижує рівень аскорбату іглутатіону, пригнічує утворення хлорофілу та впливає на ацидоз клітин.

На молекулярному рівні токсичний вплив кадмію на клітини може бути зведений до трьох аспектів: високої спорідненості  $\text{Cd}^{2+}$  до бічних ланцюгів з вмістом сірки, кисню та азоту, здатності витіснити інші двовалентні катіони з місць зв'язування (насамперед  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$ ) та індукувати накопичення активних форм кисню у клітині.

На рівні цілого організму фітотоксична дія кадмію насамперед візуально проявляється затримкою росту та деформацією кореневої системи, яка набуває характерного «обрубаного» виду з вкороченим й потовщеним головним коренем, недостатньо розвинутими латеральними та адвентивними корінцями. Це може супроводжуватись некрозом нижніх відділів коренів, їх ослизненням або зміною кольору внаслідок накопичення вторинних метаболітів фенольної природи.

До водорозчинних форм кадмію, які можуть бути поглинуті рослинами, належать іон  $\text{Cd}^{2+}$ , його водорозчинні солі  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{CdCl}^+$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  та, імовірно, комплекси кадмію з органічними речовинами низької молекулярної маси (наприклад з карбоновими кислотами) [7, 19].

Важкі метали  $\text{Cu}$  та  $\text{Zn}$  є мікроелементами для рослин. Вони необхідні для росту та стійкості до стресу, а також для біосинтезу та функціонування різних біомолекул.

У ґрунтах мідь зустрічається в різних формах, створюючи малорухомі сполуки осадів карбонату та сульфату. Має здатність сорбуватись органічними речовинами та глинистими мінералами. Цинк акумулюється в поверхневих горизонтах, де він сорбується органічною речовиною та глинистими частинками. Взаємодіючи з гумусом, цинк утворює стійкі сполуки, а рівень адсорбції залежить від рН [20].

Мідь, перш за все, необхідна як:

- складова окисно-відновних реакцій (входить до складу поліфенолоксидази, аскорбатоксидази та ін., що є складовими електронного транспорту та метаболізму енергії);
- для реакцій синтезу білків (входять у структуру мембран та сигнальних механізмів у рослинах);
- впливає на ферменти, що беруть участь в процесах метаболізму азоту та вуглецю;
- сприяє захисту від патогенів (входить до складу вторинних метаболітів, що є органічними сполуками, які безпосередньо не залучені до росту, розвитку або розмноження клітин організму в нормальному стані, та лігніну, які зміцнюють клітинні стінки та підвищують їх опорність до інфекції);
- регулює репродуктивний розвиток рослини та формування її насіння (антиоксидантний захист, синтез оксидази етилену та ауксинів, допомагає розвитку пилку, зниження ризику абортивності насіння за несприятливих умов).

За дефіциту міді, відбувається зменшення ефективності фотосинтезу що спричиняє хлороз, зменшення ферментативної активності, зниження врожайності, підвищення здатності до окислювального стресу та захворювань, закручення листків через недостатню кількість міді у структурі мембран листків.

За перевищення вмісту міді, відбувається хлороз і некроз, окислювальний стрес та погіршення імунітету, техногенне виснаження ґрунту, порушення метаболізму та хімічного балансу (надлишок міді вступає у реакцію з іншими речовинами, утворюючи нерозчинні сполуки), зниження біорізноманіття [21-23].

Цинк є металом, який найлегше адсорбується та транспортується в рослинах, у порівнянні з іншими металами в мікроелементах, його основні функції в рослинах пов'язані з метаболізмом кількох важливих сполук: білків, вуглеводів, фосфатів, а також рибосом і РНК. Цинк засвоюється схожим чином до міді, його надлишок є високотоксичним. Аналогічно до міді, цинкове засвоєння рослиною залежить від рН ґрунту та концентрації цинку у ньому.

Цинк для рослин необхідний для:

- синтезу гормонів (до прикладу, ауксину, що має дію на зростання рослини); ферментів (карбоангідрази, алкогольдегідрогенази);

- каталізу метаболічних реакцій, в той же час захищаючи клітини від окислювального стресу;

- синтезу білків (регулює активність ферментів, беручи участь у створення ферменту, утворюючи хелатовані сполуки, що є стабільнішими);

- в складі «цинкових пальців» (невеликих структурних мотивів білка, які характеризуються координацією одного або декількох іонів цинку ( $Zn^{2+}$ ) для стабілізації укладки);

- антиоксидантного захисту (супероксиддисмутаза, до складу якої входить цинк, нейтралізує токсичні радикали, по типу  $O_2^-$ ) [24, 25].

Плюмбум або свинець – це важкий метал, який належить до I класу небезпеки і є одним з найтоксичніших хімічних елементів навіть у незначних кількостях: він не є мікроелементом, тому для рослини достатньо невеликої кількості для росту і розвитку.

Проте в надмірних кількостях він стає токсичним для рослин, оскільки його надлишок є причиною хлорозів, пошкодження кореневої системи, погіршення проростання і схожості насіння, пригнічення біосинтезу хлорофілу, погіршення процесів мінерального живлення та ферментативних реакцій, порушення пластинчастої організації в хлоропласті, росту рослин, розвитку розсади та транспірації, величина цих ефектів змінюється та/або залежить від рівнів металу, часу впливу, інтенсивності стресу рослини та стадії розвитку рослини [6, 16, 26].

Для недопущення негативних впливів на ґрунти, рослини та як наслідок – на організм людини важких металів, необхідно проводити комплексний моніторинг територій, які підлягають забрудненню важкими металами.

## 1.2 Сучасні наукові підходи до виявлення та екстракції важких металів

Сучасні наукові підходи до виявлення та екстракції важких металів базуються на використанні високочутливих аналітичних методів і екологічнобезпечних технологій. Для ідентифікації металів використовують спектроскопічні та хроматографічні методи, які можуть виявляти навіть дуже низькі концентрації важких металів в воді, ґрунті чи біологічних системах. Новими є біологічні і фітоекстракційні технології, з використанням живих організмів, які можуть поглинати та накопичувати метали. Також новою ланкою у методах видалення застосування наноматеріалів та функціональних матеріалів, які здатні до селективного зв'язування важких металів. Інтеграція таких підходів дає можливість підвищити ефективність очищення та зниження негативного впливу на компоненти навколишнього середовища.

Загальна класифікація методів видалення важких металів з забруднених важкими металами ґрунтів наведено на рисунку 1.1 [27].

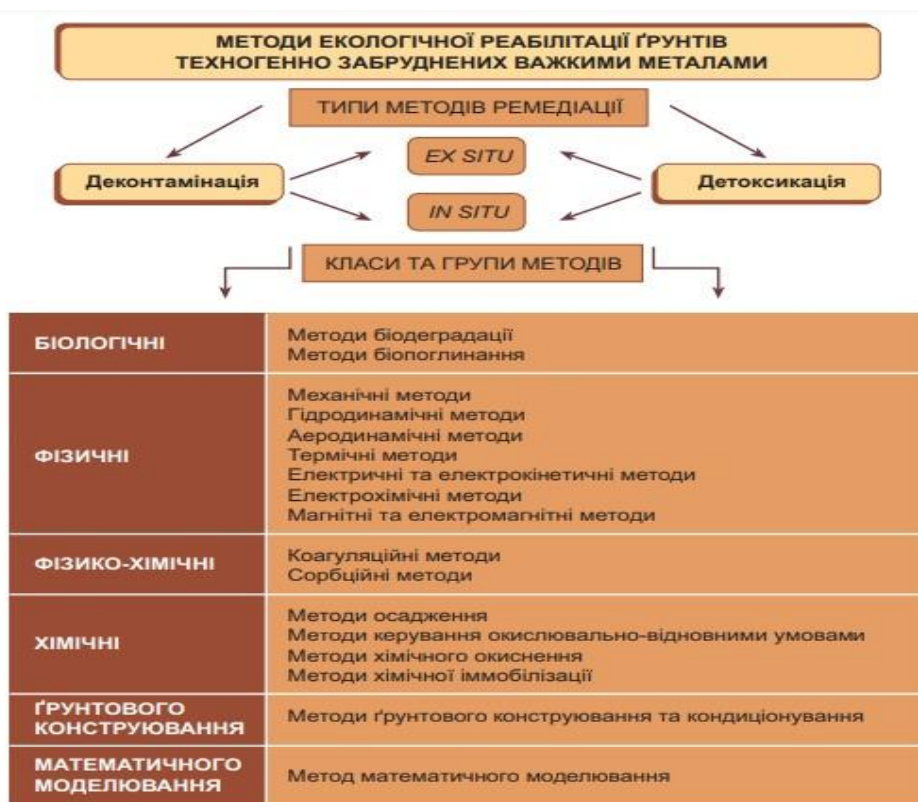


Рисунок 1.1 – Класифікація методів екологічної реабілітації ґрунтів за В.Л. Самохваловою (2014)

Відповідно до створеної класифікації Самохвалової (2014), за виявлення важких металів у компонентах навколишнього середовища використовують такі біологічні методи екологічної реабілітації ґрунтів, як біодеградація та біопоглинання [28].

Біоремедіація побудована на здатності живих організмів у процесі життєдіяльності розкласти або акумулювати у своїй біомасі забруднювачі. Дані методи поділяють на метод біодеградації та метод біонакопичення або поглинання (за участі рослин або перерозподілу забруднювачів у ґрунті за одночасного впливу на біологічну і косну складові ґрунту). Це призводить до оптимізації екологічного стану за допомогою збільшення вмісту органічної речовини та її зв'язування глинистими мінералами й поліпшення структурного стану ґрунту через використання мікрофлори і рослин-фіторемедіаторів [27, 28].

Для фітоекстракції металів з ґрунту використовують спеціально підібрані види рослин-гіперакумуляторів, таких як бурачок стінний (*Alyssum murale* L), лисохвіст лучний (*Alopecurus pratensis* L), бурачок бертолоні (*Alyssum bertolonii* Desv), кардамінопсис Галлера (*Arabidopsis halleri* L), гірчиця сарептська (*Brassica juncea* (L.) Czern), петрушка кучерява (*Petroselinum crispum* L), полин звичайний (*Artemisia vulgaris* L), кавун звичайний (*Citrullus vulgaris* (L.) Schrad), портулак городній (*Portulaca oleracea* L.) [29-34].

Інколи деякі негіперакумулятивні види, які мають нижчу екстракційну здатність, є більш швидкорослими з більшим приростом біомаси і рахуються як альтернативні фіторемедіатори. Так, дослідження деяких видів бамбуку (наприклад, *Phyllostachys praecox*) показали високу стійкість до забруднених важкими металами ґрунтів, а види бамбука, які мають високу продуктивність біомаси, коротку сівозміну та високу економічну цінність, можна використовувати для фіторемедіації [30].

Одним із нових векторів розвитку фіторемедіації є стабілізація забрудненого субстрату за допомогою вирощування енергетичних культур. В Україні досліджується більше 20 видів швидкоростучих енергетичних культур, які доцільно вирощувати для отримання рослинної біомаси, такі як цукровий очерет

(*Saccharum officinarum* L), амарант (*Amaranthus retroflexus* L.), гірчак гострокінцевий (*Persicaria lapathifolia* (L) Delarbre), мальва пенсільванська (*Sida hermaphrodito* Rusby), гібридний тютюн (*Nicotiana* L), енергетична тополя (*Populus* L), щавель (*Rumex* L), сорго (*Sorghum* Moench), біб кормовий (*Vicia faba* L), світчграс (*Panicum virgatum* L), сільфій (*Silphium* L), топінамбур (*Helianthus tuberosus* L), енергетична верба (*Salix* L) [35-39].

В Казахстані проводились дослідження з використання перспективного для фітореMediaції та накопичення біомаси виду місканту гігантського (*miscanthus giganteus*) на забруднених землях та колишніх об'єктах гірничої промисловості. Цей вид здатний акумулювати високотоксичні елементи (As, Pb, Zn, Co, Ni, Cr, Cu, V, U) та елементи помірної токсичності (Mn, Sr) [32, 33].

Ефективність фітореMediaції можна підвищити за допомогою хелатів і підкислювачів, застосовуючи електричний струму ґрунті, використовуючи органічні хімікати і добрива, висаджуючи трансгенні рослини, використовуючи бактерії та застосовуючи регулятори росту рослин. Ефективні регулятори росту рослин для покращення фітореMediaції включають ауксини, гібереліни, цитокініни та саліцилову кислоту. Наприклад, за використання гіберелінів було збільшено продуктивність китайської житньої трави (*Leymus chinensis* (Trin.) Tzvelev), що мало позитивний ефект на швидкість та якість видалення важких металів. Активність цих матеріалів залежить від їх концентрації, чинників зовнішнього середовища, які впливають на їх поглинання, і фізіологічного стану рослини [40].

Варто звернути увагу на перелік основних чинників, які впливають на ефективність фітореMediaції, до яких відносять здатність рослин поглинати токсиканти, можливість виживання на дуже забруднених землях і низька біодоступність. Виділяють багато видів рослин, що мають високу здатність переносити токсичний вплив окремих речовин, якими були забруднені території, через що даний вид фітореMediaції має назву «комерційна фітореMediaція».

Однією з рекомендацій, що реалізується перед початком повномасштабного процесу фітореMediaції, є засадження субстрату рослинами-піонерами, які повинні

бути типовими для даного кліматичного регіону і невибагливими до факторів навколишнього природного середовища [17].

Допоміжними засобами в фіторе mediaції є шари матеріалів, які забезпечують захист рослин від хвороб і шкідників, електричний струм, регулятори росту, а також використання сорбуючих елементів для кращого зв'язування рухомих форм металів. За дослідженням Самохвалової та ін. (2014), метод передбачає використання мінеральних субстратів, а саме внесення глинистих мінералів (монтморилоніт і палигорськіт) у дозі 2 т/га у малородючі (піщані чи супіщані) сильно забруднені ґрунти [27, 28, 31, 41].

Традиційними методами видалення іонів важких металів з водного розчину є хімічне осадження, нанофільтрація, іонний обмін, електролітична обробка, коагуляція-флокуляція та адсорбція. Серед цих технологій адсорбція є ефективним методом очищення забрудненої води завдяки своїй простоті використання та пасивності. Останнім часом досліджувалися різні види адсорбентів для видалення важких металів з води. Наприклад, активоване вугілля є найпоширенішим адсорбентом, вуглецеві нанотрубки, металоорганічні каркаси (MOF) та цеолітні мінерали [42].

Найчастіше розглядалися методики видалення важких металів з води та розчинів за допомогою сорбційних систем. Методи адсорбції є найперспективнішими завдяки простоті використання, високій ефективності видалення в широкому діапазоні рН та низькій вартості. Виробництво відповідних адсорбуючих матеріалів може бути дорогим, а деякі матеріали, такі як комерційне активоване вугілля, не можуть бути регенеровані після використання, що робить їхнє великомасштабне застосування нестійким. Для просування сталих методів очищення вкрай важливо розробляти та впроваджувати легкодоступні, недорогі та відновлювані адсорбенти [43].

Використання модифікованих систем (зокрема глин) підвищує ефективність очищення водних систем від важких металів. Автори Otunola та Ololade (2020) підкреслюють в своїй роботі вплив модифікації на адсорбційний потенціал

глинистих матеріалів, але наголошують на необхідності зважати на екологічний баланс при проведенні модифікацій [44].

В дослідженні Savchenko та ін. (2023) було розглянуто властивості композитних матеріалів для видалення іонів  $Pb^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  та  $Cu^{2+}$  з модельних розчинів у статичних умовах. Результат показав високоефективну сорбцію важких металів: дворазове збільшення сорбційної здатності композиту Sap-AzoQN для іонів Cu (II) та Pb (II) та 5,6-кратне збільшення композиту Clin-AzoQN для іонів Fe (III) порівняно з вихідними мінералами [45].

Деяку іншу тенденцію виявлено авторами Wyszowska та ін. (2022) які провели оцінку біологічної реакції ґрунту після внесення сорбентів (зокрема активність ферментів, ріст та розвиток рослин). Виявлено, що жоден із застосованих сорбційних матеріалів – біочар, цеоліт, сепіоліт не відновив ґрунтовий баланс, хоча вони частково зменшили токсичність і підвищили активність деяких ферментів. Це дослідження підтверджує, що при застосуванні сорбційних матеріалів недостатньо акцентувати увагу виключно на видалення важких металів, варто зважати і на загальні структурні особливості та біологічні процеси в ґрунті [46].

Біочар як новітній сорбційний матеріал досліджував також колектив авторів Wei та ін. (2025): він забезпечує сорбцію через фізичні та електростатичні взаємодії, іонний обмін, осадження, комплексоутворення та редокс-реакції. На ефективність сорбції біочару впливають умови піролізу та структура отриманого матеріалу. Біочар більш схильний до підтримки природних властивостей ґрунту, що створює певну синергію в ремедіації [47].

В дослідженні Fathy та ін. (2025) обрали відходи видобутку вапняку та похідний від нього CaO як потенційного сорбенту для адсорбції іонів  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  та  $Cd^{2+}$ , оцінка такого сорбенту відбувалась за такими показниками, як оптимальні умови дозування сорбенту, рН, початкової концентрації та часу контакту з забрудненим водним розчином [42].

Спільно з біочаром в дослідженні Viana та ін. (2024) застосовували цеоліт: разом дані матеріали зменшували доступність важких металів в понад 30%, що

визначало більшу ефективність застосування комбінованих сорбентів. Для видалення окремих важких металів рекомендовано застосовувати добавки неорганічного або мінерального походження [48].

Як підкреслили Glab та ін. (2021), застосування цеоліту сприяє не лише сорбції важких металів, але і оструктуренню та покращенню фізичних властивостей ґрунту [49].

Глинисті мінерали, такі як каолінит, монтморилоніт та бентоніт, продемонстрували величезний потенціал для видалення важких металів з води та ґрунту завдяки своїй природній поширеності, низькій вартості та високій ефективності. У цій статті підсумовано останні досягнення в адсорбції важких металів, таких як хром, мідь, свинець, кадмій, миш'як та гідраргірум, глинистими мінералами, а також розглянуто, як хімічні та фізичні модифікації впливають на підвищення адсорбційної здатності, селективність та стабільність цих мінералів. Крім того, в цьому огляді обговорюється, як такі фактори, як рН, температура та іонна сила, впливають на ефективність адсорбції, а також окреслено проблеми та майбутні напрямки досліджень для оптимізації глинистих адсорбентів у екологічних застосуваннях [50].

Модифікований бентоніт також має свої переваги. Авторами Стеценко та Єлатонцевим (2021) показано, що хімічно модифікований бентоніт має суттєво вищу ефективність адсорбції, у порівнянні з не модифікованим, а тривалість експлуатації такого сорбенту значно зростає. Ефективність сорбції залежить від властивостей металу, який необхідно екстрагувати [51].

Перспективним допоміжним етапом при ремедіації є використання сапонітових глин. За результатами попередніх досліджень визначено, що використання сапонітової глини як меліоранту забезпечує покращення структури субстрату піщаного кар'єру, його неорганічної й органічної складових, забезпечує утримання мінімальної ґрунтової вологи у верхніх шарах. Найкращих результатів досягнуто в процесі дослідження повної вологості, водопідіймальної здатності та вологи на межі розкочування.

Внесення сапоніту як меліоранту на дослідні ділянки в межах кар'єрно-відвальних комплексів *in situ* призвело до появи рослинного покриву порівняно з контрольними ділянками без додаткових матеріалів. За час трирічного експерименту загальна площа ділянок із відсутнім та майже відсутнім рослинним покривом зменшилась на ділянках із сапонітовою глиною, що свідчить про активізацію процесів сукцесії та формування сприятливих едафічних умов. Отримані результати створюють передумови для подальшого цілеспрямованого вирощування рослин-гіперакумуляторів чи енергетичних культур з метою біоенергетичного використання порушених територій [41].

Сапонітова глина є ефективною для видалення важких металів, зокрема з водних розчинів і стічних вод [52-54].

Проведені дослідження для фітостабілізації стану постіндустріального майданчика показали позитивні результати: застосування сапоніту значно підвищило рН ґрунту, також виявлено, що сапоніт вибірково посилює накопичення Ni в коренях, не впливаючи на накопичення Pb у надземних частинах, що свідчить про те, що сапоніт може ефективно регулювати накопичення важких металів у рослинній біомасі. Крім того, було відзначено, що сапоніт значно знижує рівень Cd, Zn та Cr у ґрунті без впливу на рівень Cu, Ni та Pb [50].

Отже, ефективність використання рослинної сировини в процесі ремедіації важких металів з забруднених територій може суттєво підвищитись за рахунок внесення добавок, здатних утворювати стійкі комплекси з іонами важких металів, знижуючи їх біодоступність і підвищуючи безпеку для живих організмів. Попри значне різноманіття природних та модифікованих або техногенних матеріалів, а саме силікатів, активованого вугілля, цеолітів, каолініту, бентоніту, монтморилоніту – їх використання супроводжується обмеженнями, пов'язаними з селективністю, стабільністю у фіксації важких металів, економічною доцільністю застосування.

Однак застосування таких матеріалів дасть можливість урізноманітнити існуючі методи і зробити більш дешевими процеси не лише ре медіації, але й рекультивації. Так, авторами Чумаченко, Кривов'яз та Колгановою (2020) було

здійснено розрахунок приблизної вартості із розмінування та відновлення забруднених земель внаслідок воєнних дій в межах громади в Донецькій області. Складовими розрахунку були такі категорії витрат, як вартість розмінування, вартість чорнозему (150 грн/м<sup>3</sup>) для заповнення воронки від вивернутої землі (3835,59 грн/м<sup>3</sup>), вартість розробки ґрунту, дози вапна для хімічної меліорації території (4,5 га) та вартість внесеного вапна (3500 за 1 т), проведення заліснення (для 3,1 га – 1240 дерев). Вартість таких заходів становила понад 960 тис грн, що вказує на необхідність пошуку альтернативних заходів для рекультивації і відновлення девастрованих земель [56].

Тому зберігається актуальність пошуку й дослідження нових типів сорбційно-активних матеріалів, які б поєднували високу ефективність до зв'язування і виведення важких металів, екологічну безпечність та можливість до впровадження в практику природоохоронних технологій.

## 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

### 2.1 Характеристика сапонітової глини і сорбційних властивостей

Сапонітова глина або сапоніт є мінералом підкласу шарових силікатів і належить до групи монтморилонітів, для яких характерним є підвищений вміст магнію. В його кристалічній структурі іони алюмінію практично повністю замінені іонами магнію, а іони кремнію замінюються іонами алюмінію.

Сапонітові глини відносять до дев'ятої групи мінералів – силікатів і алюмосилікатів, представники якого (з урахуванням кварцу) становлять близько 95 % від маси земної кори. Назва сапоніт походить від латинських слів *sapo, saponis* – мило або мильний камінь, що є відображенням властивостей даного мінералу. Сам термін був введений у вжиток ще у 1840 р. L.F. Svanbergom.

Родовища сапоніту локалізовані в різних країнах світу, зокрема в Японії, Туреччині, Великобританії, Іспанії та Чехії. Відомі відкриті родовища сапонітових глин на Фарерських островах (в Данії), штаті Монтана (США), біля озера Верхне (Канада), а також в Україні –Ташківське та Варварівське родовища, з запасами близько 60 млн тонн [57, 58].

В літературі можна зустріти наступні хімічні формули сапоніту [41, 58]:

1. За С. Лазаренком:  $Mg_3[(OH)_2Al_{0,33}Si_{3,67}O_{10}] \cdot nH_2O$ ;
2. За К. Фреєм:  $(_{0,5}Ca, Na)_{0,33}(Mg, Fe)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_{2,4} \cdot 4H_2O$ ;
3. За J.A. Mandarino, M.E. Back:  $(Ca, Na_2)_{0,15}(Mg, Fe)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_{2,4}(H_2O)$ .

У вологому стані сапоніт на дотик м'який, жирний, у сухому має щільну і крихку структуру. Твердість його в сухому стані складає 2,5 за мінералогічною шкалою.

Силікати і алюмосилікати за будовою кристалічної решітки поділяють на підкласи: острівні; кільцеві; ланцюгові; стрічкові; шарові; каркасні. В основі будови кристалічної решітки лежить кремнекисневий тетраедр, коли атом кремнію з'єднаний з чотирма атомами кисню (рисунок 2.1) [59].

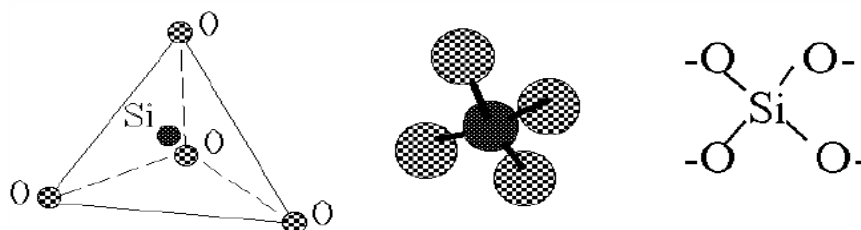


Рисунок 2.1 – Просторова структура кремнекисневого тетраедру

Показники, що характеризують властивості сапоніту, наведено в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Основні показники сапонітової глини Ташківського родовища

Показник властивостей	Значення
Густина, кг/м <sup>3</sup>	3,05–3,15
Насипна маса, кг/м <sup>3</sup>	0,96
Гранулометричний склад, %:	
>2 мм	5
від 1 мм до 2 мм	32
від 0,5 мм до 1,0 мм	9
від 0,25 мм до 0,5 мм	14
від 0,1 мм до 0,25 мм	11
Збагачення мінералу шляхом диспергування та відмулювання, %	< 7
Колоїдність, %	11,7–12,2
Присутність органічних домішок, %	< 0,16
Пластичність	28,4
Набухання, %	5,6
Загальна вологість повітряно-сухого зразка, %	10–12
Кількість зв'язаної води (по А.В. Думанському), %	25,9

Основним катіоном тетраедричного шару сапоніту є  $\text{Si}^{4+}$ , але також були ідентифіковані інші катіони, такі як  $\text{Al}^{3+}$  та  $\text{Fe}^{3+}$ . Заміщення  $\text{Al}^{3+}$  або  $\text{Fe}^{3+}$  на  $\text{Si}^{4+}$  у

тетраедричному шарі сприяло збільшенню заряду шару. Багатий на магній сапоніт зазвичай містив катіон  $Mg^{2+}$  у своєму октаедричному шарі. Однак, багаті на залізо різновиди з  $Fe^{3+}$  та  $Fe^{2+}$ , заміщеними на  $Mg^{2+}$ , також були широко поширені в природі. Також були ідентифіковані заміщення  $Mg^{2+}$  катіонами  $Al^{3+}$  та  $Ti^{4+}$  [57].

Аналіз розподілу класів гранулометричного складу анальцим-сапонітової товщі вказує, що 90% обсягу сировинної породи припадає на класи розмірності 0,1 мм + 0,05 мм, 0,05 мм + 0,025 мм та 0,025 мм + 0,01 мм. Тонкодисперсна складова (< 0,005 мм) становить до 7% [58].

Сапонітова глина є мінералом з високим вмістом Mg. Окрім того, значна частка вмісту елементів припадає на Fe, Si, Ca, Al; присутня і незначна частка Ti. Решту елементного складу представляють елементи V, Cr, Mn, Cu, Zn, Sr, Zr. Результати аналізу хімічного складу сапоніту Ташківського родовища було досліджено на аналізаторі елементного складу Expert [59]. Результати представлені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Середній хімічний склад сапоніту Ташківського родовища

Елементи	Вміст, %	Елементи	Вміст, %
Mg (магній)	12,136 ± 1,470	Mn (марганець)	0,621 ± 0,023
Al (алюміній)	7,613 ± 0,395	Fe (залізо)	33,389 ± 0,591
Si (кремній)	31,164 ± 0,575	Cu (мідь)	0,073 ± 0,005
Ca (кальцій)	11,974 ± 0,213	Zn (цинк)	0,066 ± 0,004
Ti (титан)	1,778 ± 0,058	Sr (стронцій)	0,050 ± 0,004
V (ванадій)	0,051 ± 0,021	Zr (цирконій)	0,043 ± 0,004
Cr (хром)	0,041 ± 0,010		

Було досліджено сапоніт в сирому вигляді та модифікований сапоніт, що вказує на зміни кількісного складу після обробки (таблиця 2.3) [57].

Таблиця 2.3 – Хімічний склад сирого та модифікованого сапоніту

Зразок	Вміст у %
--------	-----------

	C	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
Сирий	0,43	42,69	5,67	7,94	20,89	0,51	1,47	1,07	19,32
Модифікований	1,48	48,36	2,39	9,48	30,19	0,59	0,68	0,92	5,63

Сапоніт, оброблений кислотою, демонструє менші агрегати з переважаючими пластівчастими формами та неправильними краями. Діаметр агрегатів великий (до 10 мкм), ширина окремої пластини значно менша за 1 мкм. Морфологічні зміни є результатом перетворень у глинистій матриці та на межах між шарами глини. Кислотна обробка призводить до модифікації поверхонь глин шляхом дезагрегації частинок, з видаленням обмінних катіонів [57].

Аналіз кислотно-основних характеристик нативного та магнетитом модифікованого сапоніту (MMS) показав здатність модифікованих добавок  $\text{MoS}_2$  та  $\text{WS}_2$  змінювати кислотно-основний стан поверхні. Додавання графеноподібних сульфідів Mo та W збільшує загальну кислотність нативного та MMS, модифікація  $\text{MoS}_2$  є більш перспективною, оскільки композитні матеріали на основі сапоніту збільшили кількість активних центрів [54].

Сапоніт і його композити знаходять широке застосування у багатьох сферах господарства і використовуються в різних галузях:

- у сільському господарстві: як добрива для ґрунту, мінеральна підгодівля тварин, консервація кормів, збільшення термінів збереження коренеплодів, консервація вологого зерна, покращення родючості та детоксикації антропогенних і радіаційно-забруднених ґрунтів тощо [60];

- для вилучення радіонуклідів і солей важких металів з організмів тварин і людей, як сировина для виробництва біологічно-активних добавок та адсорбентів [54, 58, 61];

- у промисловості, гідроенергетичному й шахтному будівництві, виробництві, при виготовленні таких матеріалів, як клей, герметики, каталізатори [60];

- як технічного сорбенту: цілеспрямована модифікація відносно недорогих глинистих мінералів є перспективним і актуальним напрямом для водоочищення та каталізу [54, 62];
- як активований сапоніт, що є ефективним адсорбентом для неорганічних аніонів, фармацевтичних препаратів, гербіцидів і проявляє бактерицидні властивості [54, 59, 62].
- як сапонітовий гранулят: для очищення вуглеводневих сумішей [63];
- сапоніт не містить додаткових домішок, забруднювачів, проявляє хорошу фільтраційну та адсорбційну здатність, тому може використовуватися для підвищення ефективності рекультивації в якості меліоративного матеріалу за рахунок хімічного складу та можливості утримувати вологу [60];
- як економічно-ощадний метод для використання в рекультивації забруднених територій внаслідок ведення бойових дій. Його використання може виконувати подвійну функцію: оструктурування і покращення показників вивернутих і порушених ґрунтів, а також акумуляцію та виведення важких металів [64].

## 2.2 Методи дослідження

Біоіндикація – оцінка якості природного середовища за станом біоти. Біоіндикація заснована на спостереженні за складом і чисельністю виглядів індикаторів. Метод біоіндикаторів заснований на дослідженні впливу екологічних факторів, що змінюються, на різні характеристики біологічних об'єктів і систем. У якості біоіндикаторів вибирають найбільш чутливі до досліджуваних факторів біологічні системи або організми. У зв'язку з потребою проведення глобального моніторингу, використання індикаційних можливостей біологічних об'єктів набуває все більшого значення. Рослини-індикатори використовуються як для виявлення окремих забруднювачів, так і для спостереження за загальним станом повітря, води чи ґрунту [2].

Одним із методів біоіндикації є біотестування. Біотестування проводили відповідно до загальноприйнятих методик на основі піщаного субстрату [65, 66]. Пісок є зручним зразком для дослідження в якості моделі сильно порушених ґрунтів (порушених промисловістю, екстенсивним обробітком, воєнними діями тощо), оскільки практично позбавлений властивостей, притаманних природним ґрунтам. Він не має сформованої структури, характеризується низькою вологоутримувальною здатністю та водно-фізичними властивостями, які формують ґрунтовий профіль. Окрім того, пісок містить критично низькі запаси поживних речовин, які необхідні для процесів самовідновлення, росту і розвитку рослин, що дозволяє моделювати екстремальні умови існування та досліджувати «чисту» реакцію тест-об'єктів на обраний подразник у вигляді внесення важких металів.

Пробу піщаного субстрату відбирали на глибині до 10 см в межах Андрійковецького кар'єрно-відвального комплексу методом об'єднаної проби (у 8 точках).

Зміни в поведженні тест-об'єкта оцінюють у порівнянні з контрольними ситуаціями, прийнятими за еталон. Наприклад, при оцінці екологічного стану поверхневих вод у якості біоіндикаторів використовують спостереження за поведженням дафній, молюсків, деяких риб тощо. В якості еталону (контрольної проби) використовували пробу ґрунту, яку відбирали з непорушеної природної території (лучно-стєпова місцевість).

Відібрані зразки з кількох точок висипали на папір, ретельно перемішували та видаляли всі крупні вclusions. В лабораторії середню пробу доводили до повітряно-сухого стану для припинення мікробіологічних процесів, які можуть змінювати властивості субстрату. Для цього піщану пробу розрівнюють тонким шаром та залишають для просушування в приміщенні, захищеному від доступу сторонніх домішок (пилу, газу та ін).

Для отримання однорідних зразків, відібрану усереднену пробу перед аналізом просіювали через сито з діаметром отворів 0,25 мм для додаткового видалення укрупнених часток (глина, органічні вclusions).

Частинки, які залишилися на ситі, розтирали ізнову просіювали. Просіювання через ґрунтові сита проводили з закритою кришкою і відкривали її не раніше, ніж через 3 хв після закінчення просіювання для осідання дрібних часточок (пилу).

Дослідження в різних промислових регіонах показують, що трав'яні рослини більш пристосовані до росту в умовах забрудненого середовища. Біотестування піщано-сапонітових сумішей проводили на схожість насіння, довжину і масу наземної та підземної частини проростків рослинних тест-об'єктів, а саме хрiніці сійної (*Lepidium sativum* L), яке відрізняється швидким ростом, холодостійкістю і майже стовідсотковим проростанням. Окремою його характеристикою є те, що даний тест-об'єкт є чутливим до забруднення плумбумом.

Для дослідження застосовувався сапоніт Ташківського родовища з фракцією 0,1 мм.

Досліди проводили за трьома паралельними зразками: контрольний зразок з природним ґрунтом, зразки з піском, з природним сапонітом та кислотно-активованим з додаванням розчину  $\text{CuSO}_4$ .

Використовували вихідний 1 М розчин  $\text{CuSO}_4$ , який розводили у співвідношенні 1:10000 (0,0001 М), 1:100 (0,01 М), 1:10 (0,1 М).

Для того, щоб розрізнати, які концентрації для металів в ґрунті є достатніми, чи перевищують норму, чи менші за норму, введено таке поняття, як ГДК (гранично допустима концентрація). Це та кількість шкідливої речовини в навколишньому середовищі, яка при постійному контакті або при дії за певний час практично не впливає на здоров'я людини, рослин, тварин, мікроорганізмів та на природні угруповання в цілому. Вимірюється ГДК у (мг забруднювача)/(кг навколишнього середовища). ГДК Cu – 55 мг/кг [66].

При перерахунку концентрацій  $\text{CuSO}_4$  у вміст іонів  $\text{Cu}^{2+}$  встановлено, що досліджувані розчини відповідали рівням забруднення в 1,15 ГДК, 11,5 ГДК, 115 ГДК відносно встановленої ГДК Cu. Застосовані концентрації відповідали діапазону від слабкого до екстремального перевищення значень ГДК (таблиця 2.4).

Таблиця 2.4 – Проби та концентрації розчинів  $\text{CuSO}_4$

№	Зразок	Молярність розчину $\text{CuSO}_4$	Відповідність ГДК
1	Чистий пісок	-	-
2	Пісок + $\text{CuSO}_4$	0,0001 М	1,15 ГДК
3	Пісок + $\text{CuSO}_4$	0,01 М	11,5 ГДК
4	Пісок + $\text{CuSO}_4$	0,1 М	115 ГДК
5	Пісок + сапоніт + $\text{CuSO}_4$	0,0001 М	1,15 ГДК
6	Пісок + сапоніт + $\text{CuSO}_4$	0,01 М	11,5 ГДК
7	Пісок + сапоніт + $\text{CuSO}_4$	0,1 М	115 ГДК
8	Пісок + сапоніт активований + $\text{CuSO}_4$	0,0001 М	1,15 ГДК
9	Пісок + сапоніт активований + $\text{CuSO}_4$	0,01 М	11,5 ГДК
10	Пісок + сапоніт активований + $\text{CuSO}_4$	0,1 М	115 ГДК
11	Ґрунт з непорушеною структурою	-	-

Підготовка дослідних зразків. Для підготовки зразків № 2-4, пісок, отриманий методом об'єднаної проби, засипали у чашки Петрі до половини, на поверхню укладали по 25 насінин крес-салату, присипали та зволожували 10 мл розчину  $\text{CuSO}_4$ , чистий зразок із піском №1 та контрольний зразок із ґрунтом № 11 – поливали дистильованою водою. За потреби, зразки додатково зволожувались дистильованою водою протягом всього експерименту.

Для підготовки зразків з природним сапонітом № 5-7 пісок, отриманий методом об'єднаної проби, змішували з сапонітом у пропорції 70:30, засипали у чашки Петрі і повторювали етапи підготовки, як у контролі.

Для підготовки зразків з кислотно-активованим сапонітом № 8-10 пісок, отриманий методом об'єднаної проби, змішували з кислотно-активованим сапонітом у пропорції 70:30, засипали у чашки Петрі і повторювали етапи підготовки, як у контролі.

Кислотно-активованій сапоніт отримували шляхом просіювання природного сапоніту через сита з розмірами комірки 1,0 мм, прокалювання при 100 °С протягом

2 годин, змішування з Ultratex (емульсія-гідрофобізатор функціонального полідиметилсилоксану катіонного типу, рН 4,5-6,5) і проведенням модифікації при температурі 40-60 °С протягом 4 годин [67].

Енергію проростання насіння визначали на третій день, а схожість – на п'ятий день. Через 10 днів проростки обережно виймали із субстрату, промивали, висушували фільтрувальним папером, зважували і вимірювали лінійкою з точністю до 1 мм довжини окремо наземної та підземної частин. Відсоток інгібування відгуку рослин обчислювали за формулою 2.1:

$$I = 100 \% - \left( \frac{K_1 \cdot 100 \%}{K_2} \right) \quad (2.1)$$

де, I – відсоток інгібування тест-відгуку рослин, %;

$K_1$  – середнє значення тест-відгуку рослин у досліді;

$K_2$  – середнє значення відгуку рослин у контролі.

Індекс токсичності піщано-сапонітових сумішей для кожної тест-функції розраховували за формулою 2.2:

$$IT\Phi = \frac{T\Phi_0}{T\Phi_k} \quad (2.2)$$

де,  $T\Phi_0$  – значення зареєстрованого тест-відгуку в досліді;

$T\Phi_k$  – значення зареєстрованого тест-відгуку в контролі.

Величина ITФ змінюється від 0 до M, де M – будь-яка позитивна величина.

Середнє значення індексу токсичності піщано-сапонітових сумішей для кожного зразка розраховували за формулою 2.3:

$$IT\Phi_{\text{ср}} = \frac{IT\Phi_1 + IT\Phi_2 + IT\Phi_n}{n} \quad (2.3)$$

де,  $IT\Phi_1$ ,  $IT\Phi_2$ ,  $IT\Phi_n$  – індекси токсичності, розраховані для кожної тест-функції;

$n$  – кількість тест-відгуків, задіяних в експерименті для конкретного пункту.

Фактори середовища досить строго визначають, які організми можуть жити в даному місці, а які не можуть. Враховуючи це, можна використати обернену закономірність і розглядати фізичне середовище організму, який в ньому проживає. Токсичність ґрунту визначали за шкалою токсичності ґрунтів [41]. Шкала наведена в таблиці 2.5.

Таблиця 2.5 – Нормування фітотоксичності ґрунту за ІТФ

Клас токсичності	Величина ІТФ	Пояснення
VI	>1,1	Чинник має стимулюючий вплив на тест-об'єкти. Величина тест-функції перевищує контрольні.
V	0,91-1,1	Чинник не має суттєвого впливу на розвиток тест-об'єкту. Величина тест-функції знаходиться на рівні контролю.
IV	0,71-0,9	Різний ступінь зниження величини тест-функції в досліді.
III	0,5-0,7	
II	<0,5	
I	Середовище непридатне	Загибель тест-об'єкту.

Спектрометричний аналіз зразків ґрунту, піщаних та піщано-сапонітових субстратів для якісного визначення вмісту речовин проводили за допомогою ІЧ-спектрофотометра Фур'є. Перевагами використання спектрометра є розширювальна здатність; висока точність визначення частот; широка область реєстрації спектру; малий час на реєстрацію спектру; можливість реєстрації

слабких сигналів; відсутність розсіяного світла; наявність вбудованої електронно-обчислювальної машини [68].

Для проведення досліджень застосовували два методи підготовки проб: твердий (з використанням KBr) та рідкий (розчин).

Попередньо, порошок KBr висушували впродовж 1 год при  $t$  від  $150^{\circ}\text{C}$  до  $200^{\circ}\text{C}$ . Маса KBr дорівнює 0,08 г, визначуваної речовини 0,02 г, загальна маса таблетки становить 0,1 г. При формуванні таблетки з піщано-сапонітової суміші (в визначеному співвідношенні 70:30), маса піску становила 0,014 г, а маса сапоніту – 0,006 г. Підготовлену суміш вносили у прес-форму (рівномірно розподіливши в кюветі) і пресували під тиском 6 атм. впродовж 5 хв. Перевагами цього методу є відсутність більшості смуг поглинання; можливість контролю за концентрацією зразку; зручність у збереженні зразків.

Підготовка ґрунтового розчину проводилась з наважки зразку масою 10 г, яку перемішували протягом 3 хв із додаванням 50 мл дистильованої води. Після цього отриману суспензію фільтрували за допомогою фільтрувального паперу та відбирали зразок для подальшого аналізу. Для забезпечення однакової товщини зразків слід виключати утворення повітряних бульбашок між пластинами кювети. Спектри, що не відповідають загальним вимогам або зроблені з порушеннями пробопідготовки, не є придатними для визначення вмісту речовин, оскільки товщина поглинаючого шару невідома.

На основі отриманих даних проведено SWOT-аналіз, який є інструментом стратегічного планування і може використовуватись в різних галузях основою для формування позиції явищ або технологій із подальшим розвитком шляхом виділення сильних сторін та можливостей і урахуванням слабких сторін з реальними викликами [69].

### 3 ОЦІНКА ВПЛИВУ САПОНІТОВОЇ ГЛИНИ НА ФІТОЕКСТРАКЦІЮ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

#### 3.1 Біоіндикація токсичного впливу важких металів

Рівновага та стабільність біологічних систем пов'язана з фітоіндикацією торфо-генетичних змін, які виникають в тест-системах як відповідь на подразники або зовнішні негативні чинники. На організменному або екосистемному рівні такі впливи фіксуються за рахунок фенотипових змін, таких як зміна кольору окремих частин рослини або процес в'янення. Такий ефект спостерігається також після перетину значень допустимих (безпечних) концентрацій сполук важких металів.

Фітотоксичним при біотестуванні вважається вид впливу, якщо величина тест-функції в досліді вірогідно нижче такої у контролі. Субстрати, які тестуються, мають стимулюючі властивості, якщо величина тест-функції у досліді вірогідно вище такої у контрольному зразку.

Проростання тест-об'єктів відбулось на третю добу дослідження, в зразках з найбільшим дозуванням  $\text{CuSO}_4$  проростання відбулось на п'яту добу дослідження. Найбільша енергія проростання фіксувалась в зразках з чистим піском, де насінини проявили активний ріст, оскільки піщаний субстрат позбавлений будь яких живильних елементів і  $\text{Cu}$ , як незамінний елемент для рослин, проявив стимулюючі властивості для росту і розвитку тест-об'єктів.

На п'яту добу спостереження, різниця у кількості пророслих рослин стала помітніша: в зразках з чистим піском відбулось в'янення тест-об'єктів, також в'янення відбулось у зразку з чистим піском і вмістом  $\text{Cu}$  11,5 ГДК; у всіх трьох зразках з чистим піском і вмістом  $\text{Cu}$  115 ГДК; у зразку з природним сапонітом і вмістом  $\text{Cu}$  11,5 ГДК; у двох зразках з піском і сапонітом з дозуванням  $\text{CuSO}_4$  і вмістом  $\text{Cu}$  115 ГДК; у зразку з піском і кислотно-активованим сапонітом і вмістом  $\text{Cu}$  11,5 ГДК і 115 ГДК.

Також на початку дослідження спостерігалось скочування рідини на поверхні зразків з природним та кислотно-активованим сапонітом, що свідчить про частковий прояв гідрофобних властивостей, хоча зазвичай сапоніт є гідрофільним і добре утримує вологу. Серед причин проявлення таких властивостей є органічні домішки, злипання дрібнодисперсних часток з утворенням плівки зі зміною поверхневого натягу.

В подальшому, гідрофобні властивості не проявлялись, але активувались гідрофільні: сапонітова глина не дозволяла волозі активно випаровуватись, вона розташовувалась рівномірно у всьому зразку. Натомість у зразках з чистим піском волога концентрувалась в одному місці, оскільки пісок позбавлений структури і не здатний утримувати вологу належним чином.

Результати визначення тест-відгуку за довжиною і масою наземної та підземної частини за усередненими значеннями зразків наведено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Результати біотестування ґрунтових, піщаних та піщано-сапонітових субстратів

№ зразка	Стебло		Корінь	
	Середня довжина, см	Середня маса, г	Середня довжина, см	Середня маса, г
1	1,44	0,007	1,19	0,004
2	1,33	0,005	0,64	0,002
3	1,54	0,005	1,35	0,004
4	0,77	0,003	0,27	0,001
5	1,76	0,007	1,49	0,005
6	1,88	0,008	1,43	0,003
7	1,38	0,004	1,35	0,004
8	2,03	0,008	6,1	0,01
9	1,46	0,004	3,85	0,009
10	1,78	0,006	3,49	0,008
11	4,68	0,008	6,16	0,03

Кращі результати вимірів маси та довжини підземної та надземної частини тест-об'єктів фіксувались у зразках №5, №6 та №8. Найбільш наближеними до контрольних є значення зразку №8 з кислотно-активованим сапонітом і вмістом  $\text{Cu}$  1,15 ГДК; (значення середньої довжини стебла в 2,3 рази менші, ніж в контролі, однак значення середньої довжини кореня практично ідентичні).

Значення схожості насіння для зразків з природною сапонітовою глиною наведені в таблиці 3.2 та рисунку 3.1

Таблиця 3.2 – Результати визначення схожості насіння

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Схожість насіння											
1	6	6	4	11	15	6	6	10	8	14	18
2	3	12	8	7	13	5	6	12	6	9	22
3	2	7	4	8	10	6	5	13	5	11	19

Аналіз схожості насіння тест-об'єктів та фіксація середнього значення зразків відбувалось на десяту добу дослідження. Найгірші показники схожості зафіксовані у зразках з чистим піском.

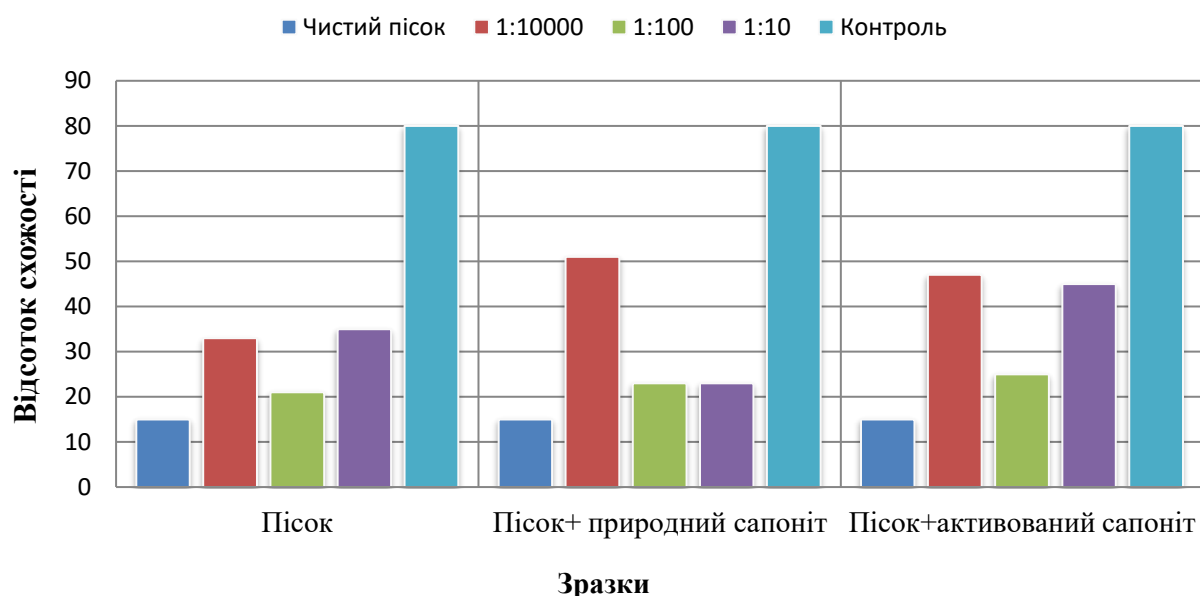


Рисунок 3.1 – Значення схожості насіння

Встановлено, що жоден із зразків піщано-сапонітових сумішей не досяг показників контрольного ґрунту. При додаванні мінімальних концентрацій розчину купрум сульфату до зразків з чистим піском, показник схожості насіння покращився у порівнянні з чистим піском, тому можемо констатувати стимулюючі

властивості для росту тест-об'єктів. На схожому рівні зразки з додаванням максимальної концентрації розчину купрум сульфату.

В зразках з природним сапонітом найкращий показник схожості насіння в зразку з додаванням купрум сульфату з вмістом Cu 1,15 ГДК; і цей показник є найкращим серед усіх зразків. Зразок з кислотно-активованим сапонітом показав себе однаково добре у зразках з вмістом Cu 1,15 ГДК і 115 ГДК, що вказує на його ефективність навіть при забрудненнях, які перевищують ГДК в декілька десятків разів. Таким чином, найбільш оптимальними концентраціями за даними показника схожості насіння тест-об'єктів для зразків з природним сапонітом та активованим сапонітом є концентрації розчинів з вмістом Cu 1,15 ГДК, при чому зразки з активованим сапонітом справляються і з умовами надмірного антропогенного навантаження, де вміст Cu перевищує ГДК в 115 разів.

Результат визначення відсотку ігнібування тест-об'єктів наведено на рисунку 3.2.

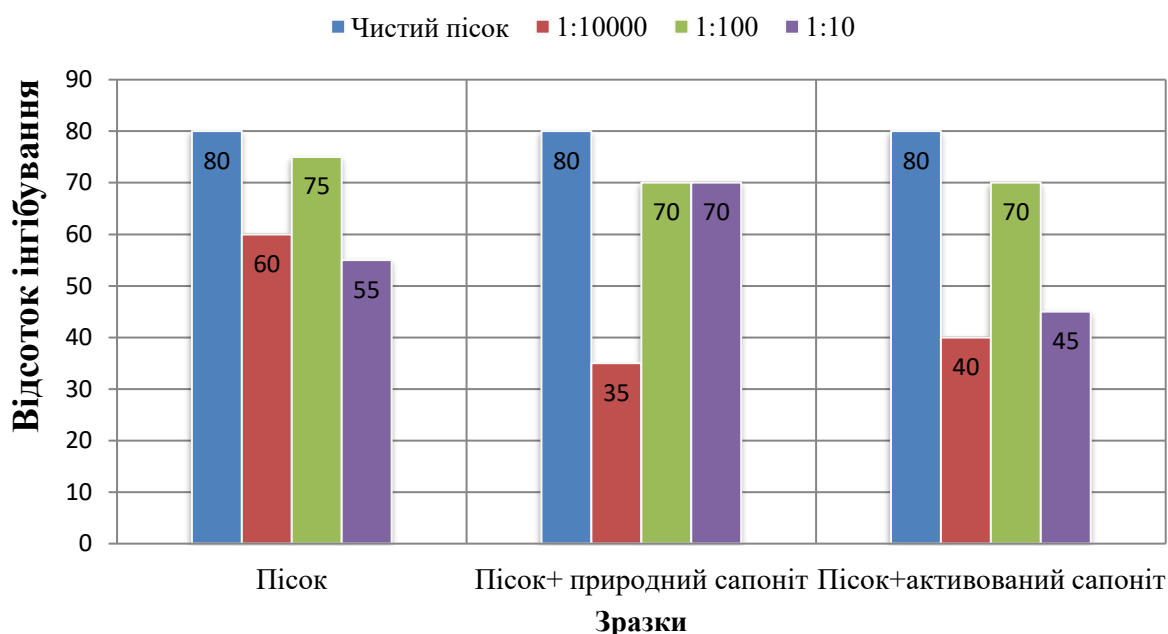


Рисунок 3.2 – Відсоток ігнібування тест-об'єктів, %

Відсоток ігнібування вказує на придатність субстратів для росту та розвитку рослин, оскільки є відображенням ефективності забруднюючої речовини пригнічувати (зменшувати інтенсивність) біологічних процесів в тест-об'єктах.

Відповідно до результатів, відсоток інгібування чистого піску є високим, що робить його непридатним до вирощування культур.

Високим відсоток інгібування є також у зразках з піском та природним сапонітом і у зразках з піском і кислотно-активованим сапонітом з вмістом Cu 11,5 ГДК.

Середнє значення індексу токсичності з відповідними дозами розчину важких металів наведено на рисунку 3.3.

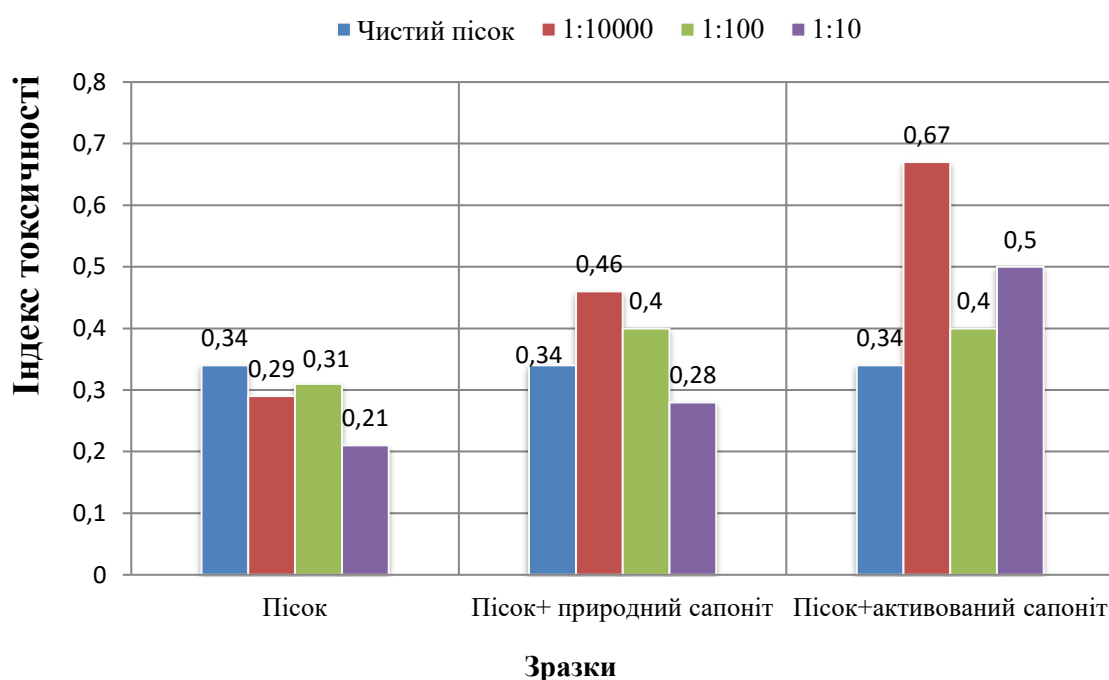


Рисунок 3.3 – Індекс токсичності тест-об'єктів, %

Згідно отриманих результатів, найвищий ступінь фітотоксичності в зразках з найвищою концентрацією Cu – 115 ГДК в зразках з чистим піском та природним сапонітом, що вказує на значне зниження величини тест-функції і відповідає II класу токсичності.

Помірний результат спостерігається в усіх зразках, де концентрація Cu становила 11,5 ГДК. Такий рівень фітотоксичності також відповідає II класу фітотоксичності.

Найкращий результат в зразках з додаванням природного сапоніту і з вмістом Cu 1,15 ГДК та в зразках активованого сапоніту з вмістом Cu 1,15 ГДК і 115 ГДК. Такий рівень фіто токсичності відповідає III класу фітотоксичності.

В ході проведеного біотестування встановлено, що підвищення концентрації іонів міді у модельному середовищі призводить до вираженого пригнічення ростових показників тест-об'єктів – хрінниці посівної. Ступінь забруднення модельного середовища корелює з рівнем металевого навантаження.

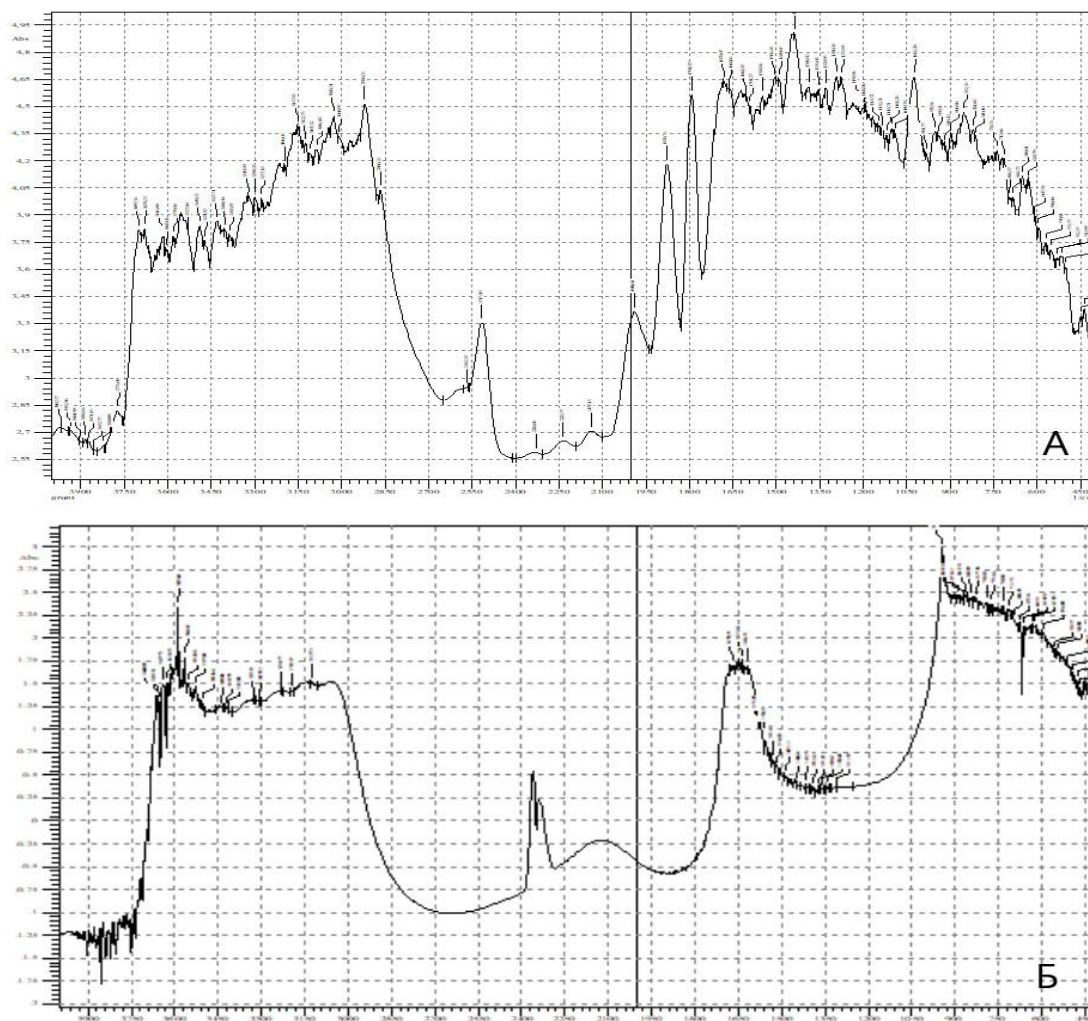
Навіть за умов високого антропогенного навантаження з вмістом Cu 115 ГДК, не було зафіксовано повної загибелі тест-об'єктів що свідчить про ефективну сорбцію та зниження біодоступності іонів міді в присутності сапонітової глини.

Отримані результати вказують на сорбційні властивості сапоніту щодо іонів міді та вказують на потенційну роль сапоніту як мінерального сорбенту – детоксиканта для зменшення впливу важких металів на рослинні організми. Це створює передумови для подальшого використання сапоніту в комплексних технологіях очищення сильно забруднених важкими металами ґрунтів у поєднанні з фіторемедіаційними підходами.

Для оцінки якісного складу неорганічної і органічної складових піщано-сапонітових сумішей та визначення сапонітової глини як потенційно-родючого матеріалу (за доступністю неорганічної та органічної складової для рослин) використовували зразки піску та піщано-сапонітових сумішей.

Спектри отриманих проб ґрунту зображені на рисунку 3.4.

Результати якісного аналізу неорганічної і органічної складової твердої і рідкої ґрунтових проб на наведено в таблиці 3.3



А – твердий зразок (таблетка); Б – рідкий зразок (розчин)

Рисунок 3.4 – Аналіз проби ґрунту

Таблиця 3.3 – Результати якісного аналізу неорганічної і органічної складової ґрунтових проб на спектрофотометрі Фур'є

Проба	Неорганічна складова	Органічна складова
Таблетка	$Ba(NO_3)_2$ , $SiO_2$ , $NaNO_3$ , $K_2HPO_4$ , $ZnSO_4$ , $Na_4P_2O_7$ , $KH_2PO_4$ , $K_2CO_3$ , $KNO_3$ , $MgSO_4$ , $CuSO_4$ , $Ca(NO_3)_2$ , $Al(NO_3)_3$ , $Na_2HPO_4$ ,	бутил акрилат, терефталева кислота, етил пропіонат, діетил фталат, етил акрилат, крохмаль, ферум лактат, кальцій лактат, бутил фталат, дипропілен гліколь, енантова кислота

Кінець таблиці 3.3.

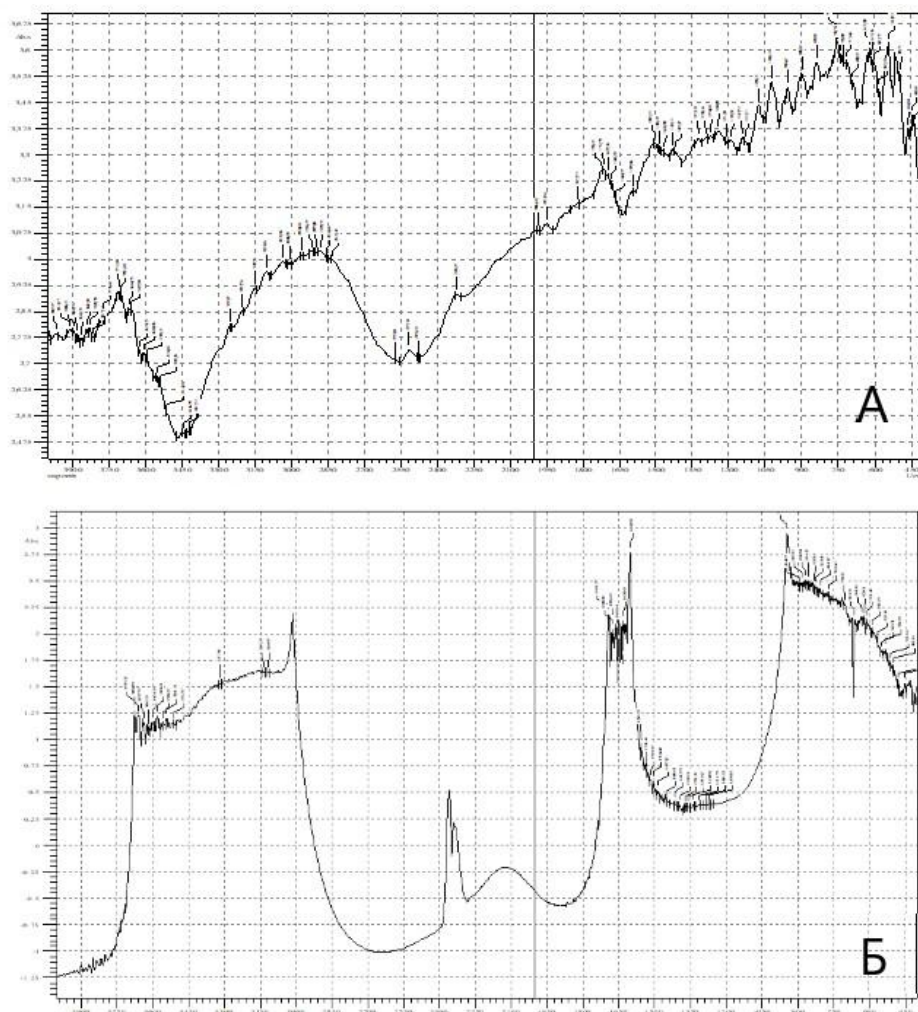
Розчин	$K_2HPO_4$ , $Li_2CO_3$ , $NaNO_3$ , $SiO_2$ , $Al(OH)_3$ , $Ca(NO_3)_2$ , $ZnSO_4$ , $KNO_3$ , $KH_2PO_4$ , $Al(NO_3)_3$ , $CuSO_4$ , $MgSO_4$ , $Fe(OH)_3$ , $K_2CO_3$ , $Na_4P_2O_7$ , $Ba(NO_3)_2$ , $Na_2HPO_4$ ,	ацетил целюлоза, кальцій стеарат, натрій стеарат, літій стеарат, олеамід, магній стеарат, лауринова кислота, стеаринова кислота, гумінова кислота, діетил адипат, цукроза, етилен стеарамід, бутил фталат, лактоза, ферум лактат, діетил фталат, етил акрилат, терефталева кислота, глюкоза, дипропіленгліколь, фруктоза, диметил фталат, фталева кислота, енантова кислота, бутил акрилат, кальцій стеарат, пропіонова кислота, ксиліт, етил гептаноат, крохмаль, цинк стеарат, метил метакрилат, адипінова кислота
--------	---	---

При якісному аналізі водних проб сапоніту і ґрунту, а саме всі сполуки K, Na, Mg, Zn, Cu, що перейшли у розчин сапоніту наявні у водній пробі ґрунту.

Однак ґрунтовий розчин має більш широкий набір неорганічних сполук, зокрема тут присутні сполуки  $Al(OH)_3$ ,  $Li_2CO_3$ ,  $Al(NO_3)_3$ ,  $Fe(OH)_2$  та  $Na_2HPO_4$ .  $Al(OH)_3$  не є доступною для рослин формою сполук, але впливає на сорбцію фосфатів і їх біодоступність.

$Li_2CO_3$ ,  $Al(NO_3)_3$  є складовими ґрунту, однак у надмірній кількості спричиняють токсичний ефект для кореневої системи і рослини в цілому.  $Fe(OH)_2$  малодоступна сполука, яка впливає на окисно-відновні процеси в ґрунтах.

Спектри отриманих твердих та рідких проб сапоніту зображені на рисунку 3.5.



А – твердий зразок (таблетка); Б – рідкий зразок (розчин)

Рисунок 3.5 – Аналіз проби сапонітової глини.

Результати якісного аналізу твердих та рідких сапонітових проб неорганічної і органічної складової наведені в таблиці 3.4

Таблиця 3.4 – Результати якісного аналізу неорганічної і органічної складової сапонітових проб на спектрофотометрі Фур'є

Проба	Неорганічна складова	Органічна складова
Таблетка	$K_2HPO_4KH_2PO_4$ $Na_2HPO_4SiO_2Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Na_4P_2O_7Al(OH)_3K_2CO_3Na_3PO_4Fe(OH)_3Al(NO_3)_3 NaNO_3$	Гумінова кислота, кальцій стеарат, ацетил целюлоза, олеамід, натрій стеарат, магній стеарат, стеаринова кислота, лактоза, цукроза, фруктоза,

Кінець таблиці 3.4

Таблетка	$\text{KNO}_3$ $\text{ZnSO}_4$ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $\text{CuSO}_4$ $\text{MgSO}_4$	фталева кислота, лауринова кислота, етилен стеарамід, дипропілен гліколь, літій стеарат, бутил акрилат, етил акрилат, ферум лактат, бутил фталат, глюкоза, кальцій лактат, ксиліт, енантова кислота, адипінова кислота, етил пропіонат, етил гептаноат, діетил фталат
Розчин	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ $\text{K}_2\text{CO}_3$ $\text{SiO}_2$ $\text{MgSO}_4$ $\text{NaNO}_3$ $\text{KNO}_3$ $\text{K}_2\text{HPO}_4$ $\text{KH}_2\text{PO}_4$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $\text{CuSO}_4$ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ $\text{ZnSO}_4$	етил пропіонат, етил гептаноат, діетил фталат, фруктоза, ацетил целюлоза, натрій стеарат, магній стеарат, гумінова кислота, кальцій стеарат, олеамід, літій стеарат, лактоза, ферум лактат, етилен стеарамід, цукроза, стеаринова кислота, діетил адипат, лауринова кислота, дипропілен гліколь

Згідно отриманих результатів, із зразка твердого сапоніту у розчин переходять усі калієвмісні сполуки ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ).  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  та  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  є джерелами калію і фосфору, стимулюють коренеутворення та ріст генеративних органів, енергетичний обмін, підвищують буферність ґрунту.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  впливає на рівень рН, може опосередковано впливати на біодоступність інших елементів.  $\text{KNO}_3$  стимулює вегетативний ріст та є джерелом калію і нітратного азоту.

З наявних натрієвмісних сполук ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) у розчин переходять  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  та  $\text{NaNO}_3$ . Вони є джерелами фосфору та азоту, однак варто враховувати, що надлишок натрію є небажаним для більшості рослин, оскільки

впливає на засвоюваність калію і марганцю і за накопичення солей натрію в ґрунті відбувається порушення його структури.

Також у водний розчин переходять кальцієвмісні речовини ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ), сполуки, що містять магній ( $\text{MgSO}_4$ ), цинк ( $\text{ZnSO}_4$ ), барій ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ), силіцій ( $\text{SiO}_2$ ) та мідь ( $\text{CuSO}_4$ ).

$\text{MgSO}_4$  є джерелом магнію, що сприяє фотосинтезу,  $\text{ZnSO}_4$  є джерелом цинку як мікроелементу, однак за своєю структурою, це – важкий метал, який спричиняє фітотоксичний ефект для рослин у надлишку. Так само  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  при надлишку негативно впливає на ґрунт та рослини, однак може міститись в малих кількостях як природна домішка або мати антропогенне походження.

$\text{SiO}_2$  має ефект-антистрес для рослин, опосередковано підвищуючи стійкість рослин до зовнішніх впливів та покращуючи механічну міцність клітин і тканин.

Спектр отриманої твердої піщано-сапонітової проби зображений на рисунку 3.6.

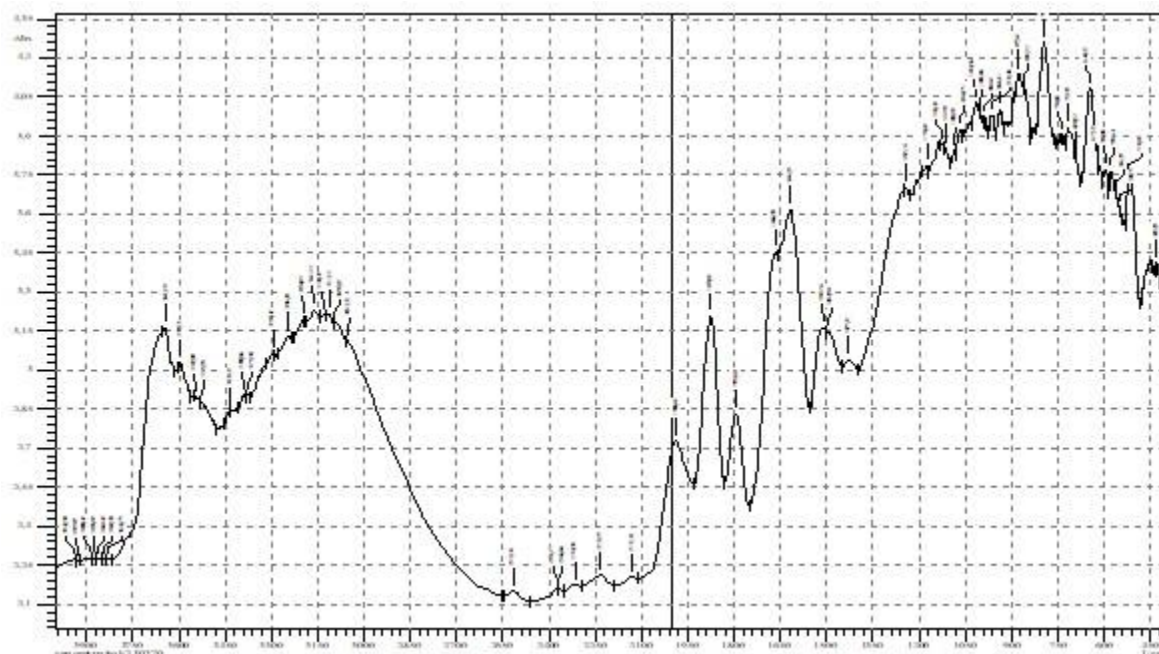


Рисунок 3.6 – Аналіз проби піщано-сапонітової суміші

Результат якісного аналізу неорганічної і органічної складової твердої піщано-сапонітової проби наведені в таблиці 3.5

Таблиця 3.5 – Результати якісного аналізу неорганічної і органічної складової піщано-сапонітової проби на спектрофотометрі Фур'є

Проба	Неорганічна складова	Органічна складова
Таблетка	$K_2CO_3$ , $Al(NO_3)_3$ , $CaCO_3$ , $Ca(NO_3)_2$ , $SiO_2$ , $Ba(NO_3)_2$ , $Na_4P_2O_7$ , $KH_2PO_4$ , $Al(OH)_3$ , $K_2HPO_4$ , $KNO_3$ , $ZnSO_4$ , $Na_2HPO_4$ , $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$ $CuSO_4$ , $BaCO_3$ , $NaNO_3$ , $Li_2CO_3$ , $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	кальцій стеарат, ацетил целюлоза, Натрій стеарат, лактоза, олеамід, діетил адипат, глюкоза, цукроза, стеаринова кислота, лауринова кислота, етил акрилат, бутил фталат, ксиліт, діетил фталат, гумінова кислота, кальцій лактат, фруктоза, бутил акрилат, крохмаль, дипропілен гліколь, терефталева кислота, адипінова кислота, фталева кислота, енантова кислота, етил гептаноат, етилен стеарамід метил метакрилат, метил акрилат, диметил фталат, літій стеарат, ферум лактат, магній стеарат, пропілен гліколь, пропіонова кислота

При якісному аналізі твердої фази сапоніту і ґрунту встановлено, що сапоніт за складом неорганічної частини практично співпадає із складом природного ґрунту (15 співпадінь). Також сапоніт містить додатково сполуки Fe, Al і Na, що є перевагою піщано-сапонітової суміші.

Аналіз якісного складу таблеток сапоніту і піщано-сапонітових сумішей однозначно свідчить про присутність речовин, характерних для сапоніту. Поряд із цим, наявні сполуки, що властиві піску. Таблетка з піщано-сапонітовою сумішшю характеризується наявністю таких речовин як  $BaCO_3$ ,  $Li_2CO_3$ ,  $CaCO_3$  і  $Mg_3(OH)_2$ , що пояснюється особливостями піщаного субстрату Андрійковецького кар'єру.  $BaCO_3$ , як і  $Ba(NO_3)_2$ , є токсичним для рослин.  $CaCO_3$  впливає на рівень рН,

нейтралізуючи кислотність,  $Mg_3(OH)_2$  навпаки – її підвищує і впливає на доступність для рослин елементів живлення.

Дані якісного спектрометричного аналізу неорганічної складової зразків свідчать про позитивний вплив сапоніту на склад піщано-сапонітових сумішей а саме в контексті формування запасу елементів живлення, таких як макро- і мікроелементи (Mg, K, Na, Zn, Ca). Це підтверджує позитивний вплив сапоніту на ріст рослин в порівнянні із чистим піском в біоіндикації, і пояснюється тим, що елементи з сапоніту легко переходять у розчин і стають доступними для рослин.

Органічна складова досліджуваних зразків має значно ширший спектр речовин, ніж неорганічна складова. Родючість ґрунтів визначається наявністю в складі ґрунту комплексу гумінових кислот. У сапонітовій глині, як в таблетованому зразку, так і в розчині, ідентифіковано гумінову кислоту аналогічно твердому і водному зразкам природного ґрунту, що свідчить про підвищення родючості піщано-сапонітових сумішей за внесення сапоніту. Важливим є те, що гумінова кислота із сапоніту переходить у розчин, і це створює передумови забезпечення рослин поживними елементами, а також знижує фітотоксичний ефект від деяких форм важких металів.

Згідно з отриманих даних спектрального аналізу, з таблетки сапоніту в розчин, окрім гумінової кислоти, переходять стеаринова кислота і її солі – стеарати (кальцій стеарат, натрій стеарат, магній стеарат, літій стеарат). Хоч стеаринова кислота і стеарати не мають вираженої біологічної дії, але вони можуть впливати на водопроникність ґрунту.

Також присутні олеамід, моно- і дисахариди (лактоза, цукроза, фруктоза, глюкоза), лауринова кислота, етилен стеарамід, етил пропінат, ацетил целюлоза, етил гептаноат, діетилфталат, дипропіленгліколь. Моно- і дисахариди є значним запасом поживних речовин, зокрема і для ґрунтової мікрофлори, стимулюють біологічну активність рослинних організмів. Лауринова кислота навпаки – впливає на окремі групи мікроорганізмів як інгібітор. Діетилфталат є потенційно токсичною сполукою. Інші сполуки не мають значного агрономічного значення.

Таблетки сапоніту та зонального ґрунту схожі за якісним складом органічної складової. Водночас, якісний склад ґрунту відрізняється наявністю додаткових речовин, зокрема етилакрилату, терефталевої кислоти, крохмалю тощо.

Аналогічно цьому, розчин природного ґрунту має значно ширший спектр органічних речовин, порівняно із сполуками, які переходять у розчин із таблетки сапоніту.

Наявність у розчині ґрунту таких речовин як бутил та диметил фталат, етил та бутил акрилат, терефталева, фталева, пропіонова, адипінова та енантова кислоти, кальцій стеарат, ксиліт, крохмаль, цинк стеарат, метил метакрилат свідчить про особливості природного ґрунту.

Етил та бутил акрилат є мономерами, небажаними для складу ґрунту.

Терефталева кислота може накопичуватись в ґрунті, вона не має поживного для рослин значення, однак фталева кислота у підвищеній концентрації фітотоксична.

Пропіонова кислота впливає на ґрунтову мікрофлору, енантові кислота впливає на показник змочуваності ґрунту, оскільки сама є гідрофобною. На водопроникність впливає і стеарат кальцію.

Ксиліт може бути джерелом вуглецю для організмів, крохмаль впливає на структуру ґрунту. Метил метакрилат може проявляти токсичну дію для рослин і ґрунтових мікроорганізмів.

Отже, аналіз складу неорганічних і органічних сполук, присутніх у субстраті для росту рослин, свідчить про їх різноспрямований вплив на фізико-хімічні властивості середовища та біологічні процеси.

Частина неорганічних компонентів (фосфати, нітрати, сполуки кальцію та магнію) може виконувати роль джерел елементів живлення або регуляторів кислотно-лужного стану ґрунту, впливаючи на доступність макро- і мікроелементів для рослин.

Водночас присутність сполук алюмінію, барію та окремих важких металів, а також низки синтетичних органічних речовин (фталати, акрилати, мономери

полімерів) може чинити токсичний або інгібуючий вплив на рослини та ґрунтову мікрофлору.

### 3.2 Порівняльна оцінка ефективності методів ремедіації

Ефективність ремедіації ґрунтів, забруднених важкими металами, визначається вибором сорбенту. Серед природних мінералів найбільш дослідженими є цеоліти та глинисті мінерали смектитової групи. Для порівняння та оцінки можливості застосування сапонітової глини як сорбента в технологіях фіторемедіації і фітоекстракції та на основі отриманих даних проведено SWOT-аналіз (таблиця 3.6).

Таблиця 3.6 – SWOT-аналіз використання сапонітової глини як сорбента

S (Strengths) – Сильні сторони	W (Weaknesses) – Слабкі сторони
<ul style="list-style-type: none"> <li>- висока сорбційна здатність: сапоніт є монтморилонітовим мінералом із великою питомою площею поверхні та високою ємністю катіонного обміну, що дозволяє ефективно зав'язувати іони важких металів;</li> <li>- велика сорбційна поверхня;</li> <li>- комплексність дії: окрім зв'язування важких металів, сапоніт здійснює структуроутворюючу функцію для ґрунту та покращує водно-фізичні властивості;</li> <li>- безпечність і доступність: сапоніт є матеріалом природного походження, який доступний для використання;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- можливе зниження біодоступності металів для рослин;</li> <li>- залежність від рН за низьких рівнів рН здатність до зв'язування важких металів може погіршитись;</li> <li>- неоднорідність як природної сировини (варіації складу): властивості сапоніту та його склад залежать від родовища, де його видобували, тому за використання різного за походженням сапоніту результат може відрізнятись;</li> <li>- ущільнення поверхневого шару при високому дозуванні.</li> </ul>

Кінець таблиці 3.6.

<ul style="list-style-type: none"> <li>- дешевизна;</li> <li>- стабільність у зв'язуванні: сапоніт формує стійкі комплекси з іонами важких металів, зменшуючи їхню мобільність і доступність для інфільтрації у ґрунтові води; «дружній» до ґрунтової мікробіоти.</li> </ul>	
О (Opportunities) – Можливості	Т (Threats) – Загрози
<ul style="list-style-type: none"> <li>- комбінування з рослинами для фітореMediaції важких металів;</li> <li>- використання на сильно деградованих територіях з комплексною дією;</li> <li>- поєднання з хелатами;</li> <li>- технології іммобілізації і фітостабілізації;</li> <li>- модифікація структури кислотами, ферментами, біополімерами.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- потреба в чітких дозуваннях сапоніту для запобігання погіршення фітоекстракції;</li> <li>- надмірна іммобілізація металів;</li> <li>- ризик вторинного забруднення за нестабільних умов середовища;</li> <li>- непридатність для умов, які різко відрізняються від звичайних (сильно засолені або сильно кислі ґрунти);</li> <li>- конкуренція на ринку з бентонітами та цеолітами.</li> </ul>

Сапонітова глина є перспективним сорбентом для екологічних технологій очищення ґрунтів. Як сорбент, сапонітову глину має високу ємність катіонного обміну, що дозволяє ефективно зв'язувати іони важких металів, формувати стійкі комплекси і зменшувати їхню мобільність в ґрунті та біодоступність, що часто використовується і для очищення води. Додавання сапоніту покращує властивості ґрунту, підвищуючи вологоутривувальну здатність, збільшуючи ємність поглинання та сприяє оструктуренню порушених ґрунтів.

Сапоніт є нетоксичним природним матеріалом, який є доступнішим у порівнянні з активованими сорбентами чи навіть цеолітами. Також він знижує токсичність металів, стабілізує забруднення. Але для фітоекстракції потребує збалансованих доз, бо надмірна фіксація металів зменшує їхнє вилучення рослинами, якщо використовуються рослини-гіперакумулятори.

Серед слабких сторін важливо відмітити те, що склад і особливості використання сапоніту залежать від місця видобування, що впливатиме на прогнозованість кінцевого результату і локальність його використання. Також надто щільний шар сапоніту або його укладання без перемішування з порушеним ґрунтом спричинятиме формування більш щільної структури, що також впливає на аерацію («дихання») ґрунту, його водно-фізичні та механічні властивості.

Оптимальні підходи до використання – це комбіновані стратегії (фітостабілізація, хелати, внесення органічної речовини). Зокрема визначення оптимальних доз сапоніту спричинятиме зниження токсичної дії важких металів, не блокуючи їх біодоступність для рослин-гіперакумуляторів, що буде діяти як каталізатор процесів очищення і відновлення забруднених ґрунтів. За рахунок використання хелатів (EDDS або органічних кислот) можна досягнути такого ж балансу між зниженням токсичності і збереження біодоступності для рослинних агентів.

Результат SWOT-аналізу свідчить про доцільність застосування сапонітової глини в процесі ремедіації з огляду на поєднання високої сорбційної здатності, природного походження та екологічної безпечності. Водночас, для об'єктивної оцінки її потенціалу варто порівняти її властивості з традиційними сорбентами, які використовуються для іммобілізації важких металів, зокрема цеолітом, активованим вугіллям чи техногенними матеріалами. Цей підхід дозволяє не лише уточнити конкурентні переваги сапоніту, а й визначити межі його ефективного застосування у різних типах ґрунтів і рівнях забруднення.

За результатами сучасних досліджень, цеоліти як сорбенти характеризуються високою катіонною обмінною здатністю та розвиненою мікропористою структурою, що зумовлює їхню ефективність у вилученні  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  та інших

токсичних металів за рахунок іонного обміну. Сапоніт, хоча має нижчу природну сорбційну активність, демонструє значний потенціал після органічної чи катіонної модифікації, що підсилює процеси поверхневої адсорбції, хелатоутворення та міжшарового зв'язування іонів. Поєднання цих властивостей робить обидва матеріали перспективними компонентами технологій ремедіації, проте їхнє застосування має враховувати характер забруднення, властивості ґрунту та можливість стабілізації металів у довгостроковій перспективі.

Натуральні цеоліти, зокрема кліноптилоліт, широко досліджені як екологічно безпечні адсорбенти важких металів (таких, як As, Cd, Cr, Pb, Hg, Ni). Природний цеоліт є одним із еталонів сорбційних властивостей.

У ґрунтових умовах поведінка сорбентів відрізняється від водних систем через складну матрицю органічної речовини, змінний рН та конкурентні взаємодії між іонами. Цеоліти в умовах ґрунту проявляють високу стабільність і зберігають ефективність навіть у присутності конкурентних катіонів ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), що робить їх оптимальними для створення мінералізованих бар'єрів, локальної іммобілізації металів та зниження їхньої міграційної здатності. Завдяки структурній впорядкованості цеоліт менш схильний до деградації під впливом кислотних дощів або біологічних факторів.

Сапоніт, навпаки, сильніше реагує на зміни вологості та рН, що проявляється у набряканні та можливому зменшенні проникності ґрунту. Проте його шарувата структура створює умови для міжшарового включення катіонів металів, а висока поверхнева активність дозволяє ефективно зв'язувати важкі метали у ґрунтах із низьким вмістом органіки або у піщаних субстратах. Після модифікації сапоніт здатний демонструвати ефективність, співставну або вищу, ніж природний цеоліт, особливо щодо  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  та  $\text{Fe}^{3+}$ .

Таким чином, у природному стані цеоліт є більш стабільним та прогнозованим сорбентом, тоді як сапоніт є високоефективним, але потребує попередньої активації або модифікації, щоб повністю реалізувати свій потенціал у ґрунтових екосистемах [54, 70].

Порівняння сапонітової глини з іншими природними та технічними сорбентами показало, що за показниками ефективності зв'язування важких металів вона не поступається поширеним аналогам, в окремих випадках – демонструє вищу стабільність іммобілізації забруднювачів.

Однак практична реалізація ремедіаційних заходів визначається не лише технічною ефективністю, а й економічною доцільністю обраного підходу. В даному контексті особливого значення набуває оцінка вартості використання сапонітової глини у порівнянні з іншими сорбентами, з урахуванням витрат на видобуток, підготовку, транспортування сировини та внесення у ґрунт, що дозволяє комплексно оцінити економічний ефект від її застосування.

В літературному огляді було зазначено, що витрати на рекультивацію порушених земель однієї з громад Донецької області становило понад 906 тис.грн. (310 тис/га). З урахуванням індексації вартості робіт, матеріалів та енергоресурсів, орієнтовна вартість традиційної рекультивації станом на сьогодні може становити близько 0,8 млн грн/га.

За умови порушення від 46 тис км<sup>2</sup> до 69 тис км<sup>2</sup>, загальна вартість рекультиваційних робіт становитиме в межах 3-6 трлн грн. Тоді як застосування мінеральних сорбентів (зокрема сапоніту) у поєднанні з фіторемедіацією потенційно дозволяє знизити витрати в кілька разів, забезпечуючи при цьому екологічно-прийнятний рівень відновлення функцій ґрунту.

Економічна ефективність використання сапонітової глини у процесах ремедіації тісно пов'язана з відповідністю цього підходу принципам зеленої хімії, які передбачають мінімізацію негативного впливу на довкілля, використання природних матеріалів та зниження енергетичних і ресурсних витрат.

Застосування сапоніту у поєднанні з рослинами-ремедіаторами формує екологічно збалансовану систему очищення ґрунтів, що поєднує фізико-хімічну іммобілізацію важких металів із біологічними механізмами їх акумуляції та детоксикації. Такий інтегрований підхід не лише підвищує ефективність ремедіації, а й відповідає сучасним вимогам сталого розвитку, забезпечуючи довгострокове відновлення ґрунтових екосистем.

Зокрема, застосування сапонітової глини в рекультивації відповідає наступним принципам [71]:

- Запобігання утворенню відходів: використання сапонітової глини спрямоване на іммобілізацію важких металів *in situ*, що зменшує потребу у вилученні та подальшій утилізації забруднених ґрунтів. Таким чином мінімізується утворення вторинних відходів і супутніх забруднень;

- Менш небезпечний хімічний синтез: сапоніт є природним мінералом і не потребує застосування агресивних реагентів чи складних хімічних модифікацій для прояву сорбційних властивостей, що знижує ризики для навколишнього середовища та людини;

- Розробка безпечніших хімічних речовин: як алюмосилікат природного походження, сапоніт характеризується низькою токсичністю та екологічною сумісністю, що є особливо важливим при застосуванні у ґрунтовому середовищі та фіторе mediaційних системах;

- Використання відновлюваної сировини: хоч сапоніт - не відновлювальний мінерал, проте його добування має менший екологічний слід, пов'язаний з видобуванням і транспортуванням;

- Зменшення кількості похідних: підготовка сапоніту відбувається з видобування відкритим кар'єрним способом і не потребує в подальшому високотемпературного випалу: її можна висушити природним шляхом, після чого подрібнити, просіяти й змішати з водою або застосовувати в сухому вигляді. На етапах видобування і підготовки можлива поява пилових викидів, які в умовах виробництва можливо зменшити за допомогою пиловловлювачів та фільтрів. Це значно знижує енергоспоживання та мінімізує хімічне навантаження на навколишнє середовище;

- Каталіз: сапоніт може виступати як багатофункціональна сорбційна матриця, що тривало зв'язує іони важких металів без витрачання додаткових реагентів, фактично виконуючи роль «пасивного каталізатора» процесів детоксикації ґрунту;

- Проектування з урахуванням деградації: після виконання своєї функції сапоніт не утворює токсичних продуктів розпаду та інтегрується у ґрунтову матрицю, не порушуючи природних біогеохімічних циклів;

- Аналіз у режимі реального часу для запобігання забрудненню: фіксація важких металів у малорухомі форми знижує ризик їх міграції у ґрунтові води та біоту, що відповідає принципу підвищення безпеки хімічних процесів.

Отже, сапонітова глина відповідає низці фундаментальних принципів зеленої хімії, що обґрунтовує її доцільність використання як безпечного, енергоефективного і доступного матеріалу в сучасних природоохоронних технологіях.

На основі проведеного дослідження сформовано практичні рекомендації щодо використання сапонітової глини в рекультивації і ремедіації ґрунтів:

- Доцільно розглядати сапонітову глину як екологічно безпечний мінеральний стабілізатор, придатний для зниження рухомості та біодоступності важких металів у забруднених і техногенних ґрунтах;

- Рекомендовано включати сапонітову глину до складу комплексних рекультиваційних підходів, поєднуючи її застосування з біологічними методами відновлення, зокрема фіторемедіацією, з метою підвищення загальної ефективності очищення ґрунтового середовища;

- У дослідницьких і науково-прикладних роботах доцільно використовувати сапоніт як модельну мінеральну добавку для оцінювання процесів сорбції, стабілізації та потенційної вторинної міграції важких металів за різних ґрунтово-екологічних умов;

- Рекомендовано враховувати вплив сапонітової глини на фізико-хімічні показники ґрунту (реакцію середовища, катіонно-обмінну ємність, структуру), оцінюючи її роль не лише як сорбенту, а і як чинника формування відновлених ґрунтових властивостей;

- Доцільно використовувати сапонітову глину в дослідженнях, спрямованих на порівняльну оцінку ефективності природних мінеральних матеріалів, що

дозволяє обґрунтовувати вибір сорбентів з позицій зеленої хімії та сталого природокористування;

- При довготривалих спостереженнях рекомендовано враховувати можливість зміни форм зв'язування важких металів у ґрунті, що підкреслює необхідність оцінювання стабільності ефекту ремедіації в часі.

## ВИСНОВКИ

Фітоекстракція важких металів є одним з найбільш перспективних та сучасних напрямів досліджень в контексті екологічно-безпечної ремедіації забруднених територій, що особливо актуально в сучасних умовах. Метод фітоекстракції поєднує в собі здатність рослин до поглинання, акумуляції та трансформації токсичних речовин, що є особливим через природну спрямованість, мінімальний рівень втручання у екосистеми та можливість поєднання очищення середовища з відновленням продуктивності окремих складових ґрунтового середовища.

За допомогою фітоекстракції можливо зменшити біодоступність та міграційну активність важких металів, сприяти екологізації, відповідаючи принципам сталого розвитку та зеленої хімії.

На підставі узагальнення теоретичних положень та результатів експериментальних досліджень сформульовано такі висновки:

1. Узагальнено фізико-хімічні властивості важких металів, їх екологічну небезпеку та особливості міграційної поведінки у компонентах навколишнього середовища. Визначено, що токсичність і біодоступність важких металів визначаються формою їх існування, здатністю до комплексоутворення, а також умовами середовища. Проаналізовано основні природні й антропогенні шляхи надходження важких металів у ґрунти та інші природні системи.

2. Проаналізовано сучасні підходи та тенденції у сфері виявлення, вилучення та зниження біодоступності важких металів у природних середовищах. Встановлено, що пріоритетними напрямками є методи фізико-хімічної іммобілізації, сорбційні технології та підходи біоремедіації, які забезпечують мінімальне порушення ґрунтових екосистем і відповідають принципам екологічної безпеки, зеленої хімії та сталого розвитку.

3. Охарактеризовано мінералогічні, структурні та хімічні особливості сапонітової глини, що визначають її сорбційну активність щодо іонів важких металів. Визначено, що ефективність зв'язування металів зумовлена високою

питомою поверхнею, шаруватою структурою, наявністю обмінних катіонів і функціональних груп, а також процесами іонного обміну, комплексоутворення та поверхневої адсорбції у ході ремедіації ґрунтів. Окрім того, сапонітова глина в складі має спектр неорганічних та органічних речовин, наявність яких визначає ефективність сапоніту як потенційно-родючого матеріалу для рекультивації.

4. Досліджено зміну токсичної дії важких металів на рослинні тест-об'єкти в умовах *ex situ* (біотестування). На основі фітоіндикаційних параметрів показано, що застосування сорбентів сприяє зниженню фітотоксичності металів, нормалізації ростових процесів та покращенню фізіологічного стану рослин, що свідчить про зменшення біодоступності забруднювачів. Виявлено, що покращення рівня фітотоксичності фіксувалась при застосуванні активованого та природного сапоніту з концентраціями важких металів 1,15 ГДК. Навіть за умов високого антропогенного навантаження з вмістом Cu 115 ГДК, не було зафіксовано повної загибелі тест-об'єктів що свідчить про ефективну сорбцію та зниження біодоступності іонів міді в присутності сапонітової глини.

5. Проведено порівняльну оцінку ефективності сапонітової глини та інших природних і техногенних сорбентів у межах традиційних методів рекультивації та іммобілізації важких металів. Визначено, що сапонітова глина не в окремих випадках перевищує ефективність альтернативних матеріалів, поєднуючи високу сорбційну здатність із екологічною безпечністю та економічною доцільністю.

6. Обґрунтовано перспективність використання сапонітової глини як природного сорбенту у складі комплексних технологій ремедіації забруднених важкими металами ґрунтів. Встановлено, що її застосування сприяє стабілізації ґрунтового середовища, зниженню екологічних ризиків, відповідає основним принципам зеленої хімії та може бути рекомендоване для впровадження у практику відновлення порушених і техногенно-забруднених територій.

## ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1 Ali H., Khan E., Ilahi I. Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation. *Journal of chemistry*. 2019. Vol.(1). URL: <https://doi.org/10.1155/2019/6730305> (дата звернення 15.10.2025)

2 Кляченко О.Л., Мельничук М.Д., Іванова Т.В. Екологічні біотехнології: теорія і практика: Навчальний посібник. Вінниця: ТОВ «Нілан-ЛТД», 2015. 254 с.

3 Текстові документи. Загальні вимоги та правила складання СОУ 207.01 : 2025 / О. М. Синюк, В. Г. Лопатовський, Г. В. Красильникова, І. В. Андрощук, В. С. Яремчук, Н. В. Подлевська. Хмельницький: ХНУ, 2025. 36 с.

4 Бібліографічний запис. Загальні вимоги та правила складання. СОУ 207.02:2025 / О. М. Синюк, О. П. Шмурікова. Хмельницький: ХНУ, 2025. 38 с.

5 Gajić G. et al. Ecological potential of plants for phytoremediation and ecorestoration of fly ash deposits and mine wastes. *Frontiers in Environmental Science*, 2018. Vol. 6. URL: <https://doi.org/10.3389/fenvs.2018.00124> (дата звернення 20.10.2025 р.)

6 Kabata-Pendias A., Szteke B. Trace elements in abiotic and biotic environments. Taylor & Francis. 2015. P. 468. URL: <https://doi.org/10.1201/b18198> (дата звернення 25.10.2025 р.)

7 Kumar A. et al. Lead toxicity: health hazards, influence on food chain, and sustainable remediation approaches. *International journal of environmental research and Public Health*. 2020. Vol. 17(7). URL: <https://doi.org/10.3390/ijerph17072179> (дата звернення 20.10.2025 р.)

8 Шумигай, І.В., Коніщук, В.В., Душко, П.М. Біогеохімічні особливості важких металів агроєкосистем Лісостепу України. *Агроєкологічний журнал*. 2022. Вип. 4, С. 105-114. DOI: <https://doi.org/10.33730/2077-4893.4.2022.273256>

9 Буц Ю.В., Крайнюк О.В. Геохімічна трансформація міграційних властивостей важких металів під впливом техногенного навантаження пірогенного походження. *Екологічна безпека*. 2017. №2 (24). С. 95-100.

10 Гуліч М.П., Харченко О.О., Петренко О.Д., Ємченко Н.Л., Ольшевська О.Д., Любарська Л.С. Війна в Україні: проблема забруднення важкими металами сільськогосподарських угідь та продукції. *Environment&Health*. 2024. №4. С. 38-44. DOI: <https://doi.org/10.32402/dovkil2024.04.038>

11 Чумаченко О., Кривов'яз Є., Колганова І. Відновлення забруднених боєприпасами земель: техніко-економічні та екологічні аспекти. *Економіка природокористування і сталий розвиток*. 2020. № 8 (27). С.79-86. DOI: [https://doi.org/10.37100/2616-7689/2020/8\(27\)/11](https://doi.org/10.37100/2616-7689/2020/8(27)/11)

12 Мікава П.В., Дрозд С.Ю. Метод виявлення пошкоджень земної поверхні внаслідок воєнних дій за допомогою супутникових даних. *Міжнародний науково-технічний журнал «Проблеми керування та інформатики»*. 2023. № 6. С. 83-93.

13 Забруднення земель. «Екодія». URL: <https://ecoaction.org.ua/wp-content/uploads/2023/03/zabrudnennia-zemel-vid-rosii-full3.pdf> (дата звернення 01.10.2025 р.)

14 Писаренко П.В., Самойлік М.С., Галицька М.А., Диченко О.Ю., Тараненко С.В. Дослідження впливу техногенного забруднення внаслідок воєнних дій на показники ґрунту агроценозів. *Аграрні інновації*. 2022. №14. С. 94-102. DOI: <https://doi.org/10.32848/agrar.innov.2022.14.14>

15 Писаренко П.В., Самойлік М.С., Тараненко А.О., Цьова Ю.А., Серeda М.С. Біоремедіація ґрунтів, забруднених нафтопродуктами. *Сільське господарство та лісівництво: Наукові журнали Вінницького національного аграрного університету*. 2021. № 3 (22). С. 145-160. DOI:10.37128/2707-5826-2021-3-12

16 Зайцев Ю.О., Грищенко О.М., Романова С.А., Зайцева І.О. Вплив бойових дій на вміст валових форм важких металів у ґрунтах Сумського та Охтирського районів Сумської обл. *Агроекологічний журнал*. 2022. №3. С. 136-149. DOI: <https://doi.org/10.33730/2077-4893.3.2022.266419>

17 Krasovskyi S., Kovrov O. (2022). Influence of salts of heavy metals Pb and Cd on the vegetative indicators of *Triticum aestivum*. *Technogenic and ecological safety*. 2022. № 12. P. 32–36. DOI: 10.52363/2522-1892.2022.2.4

18 Шамелашвілі К.Л.Токсичний вплив кадмію на живий організм. *Morphologia*. 2025. № 19(1). С. 107-112. DOI: <https://doi.org/10.26641/1997-9665.2025.1.107-112>

19 Левенець Т.В., Смірнов О.Є., Таран Н.Ю., Михальська Л.М., Швартау В.В. Кадмієвий стрес у рослин: токсичність та механізми стійкості. *Фізіологія рослин і генетика*. 2022. 54(4), 2022. С. 279-310. DOI: <https://doi.org/10.15407/frg2022.04.279>

20 Bakshi, S., Banik, C., HeZhenLi, H.Z. The impact of heavy metal contamination on soil health. URL: [https://www.researchgate.net/publication/326894899\\_The\\_impact\\_of\\_heavy\\_metal\\_contamination\\_on\\_soil\\_health](https://www.researchgate.net/publication/326894899_The_impact_of_heavy_metal_contamination_on_soil_health) (дата звернення 01.11.2025 р.).

21 Wang, R.X. et al. Molecular mechanism of plant response to copper stress: A review. *Environmental and Experimental Botany*. 2024. Vol. 218. URL: [https://www.researchgate.net/publication/376249987\\_Molecular\\_mechanism\\_of\\_plant\\_response\\_to\\_copper\\_stress\\_a\\_review](https://www.researchgate.net/publication/376249987_Molecular_mechanism_of_plant_response_to_copper_stress_a_review) (дата звернення 01.11.2025 р.).

22 Cruz, F.J. R et al. Copper toxicity in plants: nutritional, physiological, and biochemical aspects. In *Advances in Plant Defense Mechanisms*. 2022. IntechOpen. URL: <https://www.intechopen.com/chapters/82460> (дата звернення 01.11.2025 р.).

23 Kumar, V. et al. Copper bioavailability, uptake, toxicity and tolerance in plants: A comprehensive review. *Chemosphere*. 2021. Vol. 262. URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32763578/> (дата звернення 01.11.2025 р.).

24 Hamzah Saleem, M., Usman, K., Rizwan, M., Al Jabri, H., Alsafran, M. Functions and strategies for enhancing zinc availability in plants for sustainable agriculture. *Frontiers in Plant Science*. 2022. Vol. 13. URL: <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.1033092> (дата звернення 03.11.2025 р.).

25 Kumar, V., Singh, J.,Kumar, P. Heavy metals accumulation in crop plants: Sources, response mechanisms, stress tolerance and their effects. *Contaminants in agriculture and environment: health risks and remediation*. 2019. Vol. 1. p. 38-53

26 Rahman Z., Singh V.P. The relative impact of toxic heavy metals (THMs) (arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr)(VI), mercury (hg) and lead (Pb)) on the total

environment: an overview. *Environ. Monit. Assess.* 2019. Vol. 191. №7. P. 419. DOI: 10.1007/s10661-019-7528-7

27 Самохвалова В.Л. Біологічні методи ремедіації ґрунтів, забруднених важкими металами. *Studia biologica*. 2014. Вип. 8(1). С. 217-236

28 Самохвалова В.Л., Погромська Я.А., Фатеев А.І., Зуза С.Г., Зуза В.О. Екологічна реабілітація ґрунтів техногенно забруднених переважно кадмієм, цинком та міддю. *Ґрунтознавство*. 2014. Вип. 15, № 1-2. С. 42-52.

29 Antoniadis V. et al. Phytoremediation potential of twelve wild plant species for toxic elements in a contaminated soil. *Environment International*. 2020. Vol. 146. URL: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106233> (дата звернення 03.11.2025 р.)

30 Bian F. et al. Bamboo-An untapped plant resource for the phytoremediation of heavy metal contaminated soils. *Chemosphere*. 2019. Vol. 246. URL: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125750> (дата звернення 03.11.2025 р.)

31 Midhat L. et al. Accumulation of heavy metals in metallophytes from three mining sites (Southern Centre Morocco) and evaluation of their phytoremediation potential. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2019. Vol. 169. P. 150-160. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.11.009>.

32 Nurzhanova A. et al. Comparative assessment of using *Miscanthus × giganteus* for remediation of soils contaminated by heavy metals: a case of military and mining sites. *Environmental Science and Pollution Research*. 2019. Vol. 26 (13). P. 13320-13333. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04707-z>

33 Pidlisnyuk V. et al. Potential role of plant growth-promoting bacteria in *Miscanthus x giganteus* phytotechnology applied to the trace elements contaminated soils. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2020. Vol. 155. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2020.105103> (дата звернення 03.11.2025 р.)

34 Shuhe Wei, Jaime A. Teixeira da Silva and Qixing Zhou. Agro-improving method of phytoextracting heavy metal contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*. 2008. Vol. 150. P. 662-668.

35 Магдійчук А.П. Перспективи вирощування енергокультур в межах кар'єрно-відвальних комплексів. Матеріали X Всеукраїнської науково-практичної

конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Біотехнологія: звершення та надії» (м. Київ, 2-3 травня 2024 р.). К: НУБіП, 2024. С. 48-50.

36 Пришляк Н.В. Потенційні можливості вирощування біоенергетичної сировини на виробництві твердого біопалива. Агросвіт. 2021. №1-2. С. 33-45. DOI: 10.32702/2306&6792.2021.1-2.33

37 Цапко Ю.Л., Водяк Я.М. Відновлення екосистемних послуг ґрунтів, зруйнованих внаслідок військових дій, шляхом вирощування міскантусу гігантського. Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення: збірник наукових статей XVIII Міжнародної науково-практичної конференції (м. Харків, 15-16 вересня 2022 р.). Харків: УКРНДІЕП, 2022. С. 300- 308

38 Іваницька А., Кулик Т., Шкляр В. Біологічна рекультивация у відновленні ґрунтів після бойових дій. Інноваційні екологобезпечні технології рослинництва в умовах воєнного стану: матеріали II Всеукраїнської науково-практичної конференції (Київ 31 серпня 2023 року). Київ: ІАП НААН, 2023. с. 81-84

39 Борщук, Д.І., Вольвач, О.В. Вирощування біоенергетичних культур в Україні як передумова покращення стану ґрунтів (на прикладі досвіду компанії по вирощуванню енергетичної верби SALIX ENERGY): матеріали студентської наукової конференції Одеського державного екологічного університету (11-18 травня 2022 р.) Одеса: ОДЕУ, 2022. С. 349-350.

40 Rostami S. and Azhdarpoor A. The application of plant growth regulators to improve phytoremediation of contaminated soils: A review. Chemosphere. 2019. Vol. 220. P. 818-827. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.203>

41 Дем'янюк О.С., Мудрак О.В., Магдійчук А.П. Гірничо-промислові ландшафти Поділля як потенційні структурні елементи регіональної екологічної мережі: монографія. Київ: Аграрна наука, 2025. 260 с.

42 Fathy, A.T., Moneim, M.A., Ahmed, E.A., A.M.El-Ayaat, F.M. Dardir. Effective removal of heavy metal ions (Pb, Cu, and Cd) from contaminated water by limestone mine wastes. SciRep. 2025. Vol. 15. URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-024-82861-2> (дата звернення 10.11.2025 р.)

43 Raji, Z., Karim, A., Karam, A., & Khalloufi, S. Adsorption of Heavy Metals: Mechanisms, Kinetics, and Applications of Various Adsorbents in Wastewater Remediation - A Review. *Waste*. 2023. 1(3). 775-805. DOI: <https://doi.org/10.3390/waste1030046>

44 Beatrice O. Otunola, Olusola O. Ololade, A review on the application of clay minerals as heavy metal adsorbents for remediation purposes, *Environmental Technology & Innovation*. 2020. Volume 18. URL: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100692> (дата звернення 15.11.2025 р.)

45 Savchenko I., Yanovska E., Sternik D., Kychkyruk O. Sorption properties of porous aluminosilicate minerals of Ukraine, in situ modified by poly[5-(p-nitrophenylazo)-8-methacryloxyquinoline] of toxic metal ions. *Applied Nanoscience*. 2023. Volume 13. 7555–7567 pp. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02951-x>

46 Wyszowska, J., Borowik, A., Zaborowska, M., & Kucharski, J. (2022). Evaluation of the Usefulness of Sorbents in the Remediation of Soil Exposed to the Pressure of Cadmium and Cobalt. *Materials*. 2022. 15(16). URL: <https://doi.org/10.3390/ma15165738> (дата звернення 15.11.2025 р.)

47 Wei, Y., Ma, J., Liu, K., Zhang, S., & Wang, J. (2025). Biochar-Based Remediation of Heavy Metal-Contaminated Soils: Mechanisms, Synergies, and Sustainable Prospects. *Nanomaterials*. 2025. 15(19). DOI: <https://doi.org/10.3390/nano15191487> (дата звернення 15.11.2025 р.)

48 Viana, R.D.S.R., Chagas, J.K.M., Paz-Ferreiro, J., de Figueiredo, C.C. Enhanced remediation of heavy metal-contaminated soils using biochar and zeolite combinations with additives: a meta-analysis. *Environmental Pollution*. 2024. URL: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.125617> (дата звернення 15.11.2025 р.)

49 Głąb, T., Gondek, K. & Mierzwa–Hersztek, M. Biological effects of biochar and zeolite used for remediation of soil contaminated with toxic heavy metals. *Sci Rep*. 2021. Vol. 11. URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-86446-1> (дата звернення 15.11.2025 р.)

50 Wang, P., Shen, X., Qiu, S., Zhang, L., Ma, Y., & Liang, J. (2024). Clay-Based Materials for Heavy Metals Adsorption: Mechanisms, Advancements, and Future Prospects in Environmental Remediation. *Crystals*. 2024. 14(12). URL: <https://doi.org/10.3390/cryst14121046> (дата звернення 15.11.2025 р.)

51 Стеценко, Д.О., Єлатонцев, Д.О. Дослідження динаміки адсорбції важких металів на кислотно-активованому бентоніті. Збірник наукових праць Дніпровського державного технічного університету (технічні науки). 2021. № 2(39). С. 115-124.

52 Damascena, D.H.L., Trigueiro, P., Monteiro, V.H. et al. Saponite-inspired Materials as Remediation Technologies for Water Treatment: an Overview. *Environ. Process*. 2023. Vol. 10, 15. URL: <https://doi.org/10.1007/s40710-023-00630-1> (дата звернення 15.11.2025 р.)

53 Marchesi, S., Nascimbene, S., Guidotti, M., Bisio, C., & Carniato, F. (2022). Application of NMR relaxometry for real-time monitoring of the removal of metal ions from water by synthetic clays. *Dalton Transactions*. Vol. 51(11). 4502-4509. DOI: 10.1039/D1DT04344G

54 Yanushevska O.I et.al. Surface and structural properties of clay materials based on natural saponite. *Clays and Clay Minerals*. 2020. Vol. 68. P. 465-475. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42860-020-00088-4>

55 Klik B., Brtnicky M., Jaskulska I., Gustian M.Z., Jaskulski D., Holatko J., Baltazar T., Liniauskiene E., Radziemska M. Unlocking the Saponite Potential in Aided Phytostabilisation of Multi-Metal-Contaminated Soils. *Minerals*. 2023. 13(11). URL: <https://doi.org/10.3390/min13111354> (дата звернення 15.11.2025 р.)

56 Чумаченко О., Кривов'яз Є., Колганова І., 2020 Відновлення забруднених боєприпасами земель: техніко-економічні та екологічні аспекти. Економіка природокористування і сталий розвиток. К.: ДУ ІЕПСР НАН України, 2020. № 8 (27). С. 79-86. DOI: 10.37100/2616-7689/2020/8(27)/11

57 Sokol H. et. al. Structural, Mineral and elemental composition features of iron-rich saponite clay from Tashkiv deposit (Ukraine). *Colloids and Interfaces*. 2019. 3(1). URL: <https://doi.org/10.3390/colloids3010010> (дата звернення 05.11.2025 р.)

58 Гулієва Н.М. Хімічний аналіз та фізичні властивості природного мінералу – сапоніту. Міжвузівський збірник «Наукові нотатки». Луцьк: Луц. НТУ, 2014. Вип. 44. С. 78–82.

59 Ганзюк А.Я., Кулаков О.І. Дослідження фізичних властивостей. Вісник Хмельницького національного університету. 2009. № 1. С. 70-74

60 Магдійчук А.П. Тенденції використання сапонітової глини в різних сферах господарства. *Стан і перспективи розвитку хімічної, харчової та парфумерно-косметичної галузей промисловості: матеріали VII Всеукраїнської науково-практичної конференції (30 травня 2025 р., м. Хмельницький) / Під ред. Л.В. Салєби, М.Є. Рацук. Хмельницький:2025, С. 192-194*

61 Pikhtirova A., Pecka-Kiełb, Króliczewska B. et al. The Effect of Saponite Clay on Ruminant Fermentation Parameters during In Vitro Studies. *Animals*. 2024. 14(5). URL: <https://doi.org/10.3390/ani14050738> (дата звернення 15.11.2025 р.)

62 Trach Y et. al. The Characterization of Ukrainian Volcanic Tuffs from the Khmelnytsky Region with the Theoretical Analysis of Their Application in Construction and Environmental Technologies. *Materials*. 2021. 14(24). URL: <https://doi.org/10.3390/ma14247723> (дата звернення 15.11.2025 р.)

63 Ганзюк А., Масло Л. Дослідження експлуатаційних характеристик сапонітового грануляту. Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки. 2023. Т. 319. № 2. С. 70–80

64 Мудрак О.В., Магдійчук А.П. Фіторе mediaція ґрунтів як спосіб зниження концентрації важких металів в зоні проведення бойових дій. Природа в окупації – 10 років російської військової агресії проти доквілля: матеріали Всеукр. наук.-практ. конф. (28–29 берез. 2024 р., м. Хмельницький). Хмельницький, 2024. С. 142–144.

65 Єфремова О.О., Грабовська Л.Л., Джулій В.М. Розробка комп'ютерної програми обробки результатів біотестування. Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки. 2010. Випуск № 5. С. 205-212

66 Григор'єва Л.І., Томілін Ю.А. Екологічна токсикологія та екотоксикологічний контроль: навчальний посібник. Миколаїв: Вид-во ЧДУ імені Петра Могили. Миколаїв, 2015. 240 с.

67 Пат. 110845 Україна, МПК В 01 J 20/30, В 0 J 20/10, С 01 В 33/00. Спосіб отримання гідрофобного органо-мінерального адсорбенту на основі сапонітової глини / Г.М. Дейчук, А.Я. Ганзюк, С.А. Карван, Х.А. Ганзюк ; заявник і патентовласник Хмельниц. нац. ун-т. № и 201603500; заявл. 04.04.2016 ; опубл. 25.10.2016, Бюл. № 20.

68 Griffiths P.R., de Haseth J.A. Fourier Transform Infrared Spectrometry: Second Edition / Ed. by J.D. Winefordner. John Wiley & Sons, 2007. 560 p. <https://doi.org/10.1002/047010631X>

69 Benzaghta, M. A., Elwalda, A., Mousa, M. M., Erkan, I., & Rahman, M. (2021). SWOT analysis applications: An integrative literature review. *Journal of Global Business Insights*, 6(1), 54-72.

70 Velarde, L., Nabavi, M. S., Escalera, E., Antti, M. L., & Akhtar, F. (2023). Adsorption of heavy metals on natural zeolites: A review. *Chemosphere*, 328, 138508.

71 Anastas, P.T., & Warner, J.C. (1998). Principles of green chemistry. URL: [https://www.researchgate.net/publication/390558224\\_Principles\\_of\\_green\\_chemistry\\_building\\_a\\_sustainable\\_future](https://www.researchgate.net/publication/390558224_Principles_of_green_chemistry_building_a_sustainable_future) (дата звернення 20.11.2025 р.)