

УДК 550.42+550.47

Поглинання важких металів із ґрунту рослинністю зони техногенезу

Ю. Ю. Войтюк

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М. П. Семененка НАН України, Київ, Україна, e-mail: yuliasun86@mail.ru

Забруднення ґрунтів та трав'янистої рослинності спостерігали на моніторингових ділянках, що перебувають під впливом промислових підприємств різного профілю: чорної металургії, хімічної промисловості та енергетики. Ділянки спостережень характеризуються середнім (помірно небезпечним) та високим (небезпечним) рівнем забруднення. Виділено техногенні геохімічні асоціації важких металів у ґрунтах. Установлено біогеохімічні особливості рослинного покриву зони техногенезу. Дано оцінку поглинання важких металів із ґрунту трав'янистою рослинністю техногенно забруднених територій. За величиною накопичення трав'янистою рослинністю важкі метали утворюють ряд: $\text{Mo} > \text{Cu} > \text{Sn} > \text{Mn} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{V}$. Проведені еколого-геохімічні дослідження показали, що в умовах сильного техногенного навантаження бар'єрний тип накопичення характерний для Cu, Zn та Pb. Поглинання цих елементів віднесено до акумулятивного типу. Поглинання Mn, Cr та V рослинами віднесено до індикаторного типу. Показано можливість використання результатів біогеохімічних досліджень рослинного покриву для виділення зон екологічного ризику та їх реабілітації.

Ключові слова: накопичення в рослинах, важкі метали, зона техногенезу

The absorption of heavy metals by plants from soil zone technogenesis

Iu. Iu. Voitiuk

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine, e-mail: yuliasun86@mail.ru

Contamination of soils and plants (couch grass (*Elytrigia repens*)) were observed on monitoring sites, under the influence of the industrial enterprises of different profiles (steel (Mariupol, Alchevsk, Kamianske), chemicals (Shostka) and energy (Sumy)). The work is dedicated to determination regularities uptake of heavy metals from soil by plants technologically contaminated areas. The content of heavy metals in soils and plants were determined by atomic adsorption, and using ICP-MS analyzer ELENENT-2 (Germany). Ecological-geochemical assessment of soil contamination on the total index made by the method Yu. Sayeta. To characterize the biogenic migration of heavy metals and biochemical features of plants used method I. Avessalomovoyi. Areas of research are characterized by medium (moderately dangerous) and high (dangerous) pollution. Geochemical association of heavy metals in soil were identified. Biogeochemical characteristics of plants of technogenesis zones were established. Evaluation absorption of heavy metals from soil by plants technologically contaminated areas was given. Heavy metals accumulated in the plants form a series: $\text{Mo} > \text{Cu} > \text{Sn} > \text{Mn} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{V}$. Couch grass growing on soils of different types, with different levels of poly- and monoelement contamination characterized by selective accumulation of chemical elements. Coefficient of biogeochemical activity type that describes the intensity of the absorption elements by plants is 5-10. The higher this value, the more pollution characterized area. Ash content is 12.5 - 14.5%. Establishing relationships between the concentration of metals in the soil and in plants conducted by the example of the city of Mariupol. Ecological and geochemical studies showed that under strong anthropogenic impact barrier type accumulation characteristic of Cu, Zn and Pb. The absorption of these elements attributed to the accumulator type. Absorption of Mn, Cr and V plants classified as indicator type. The ability to use the results of biochemical studies plant cover to highlight areas of environmental risk and their rehabilitation was shown.

Keywords: accumulation in plants, heavy metals, technogenesis zone.

Вступ. В останні десятиліття провідним процесом, що визначає формування еколого-геохімічного стану території, став техногенез. Інтенсивне промислове використання природних ресурсів викликало істотні зміни розподілу деяких хімічних елементів у таких депонувальних геохімічних середовищах як ґрунти та рослинність. Звертаючись до геохімічної екології рослин як розділу геохімічної екології та біогеохімії щодо взаємодії рослин із геохімічним середовищем, необхідно мати на увазі біологічну

роль хімічних елементів у життєдіяльності рослин та еволюцію фізіологічних функцій макро- та мікроелементів (Ermakov, 2015).

Геохімічним особливостям поглинання важких металів із ґрунту рослинністю присвячені праці В. В. Ковальського, О. Л. Ковалевського, А. Кабати-Пендіас, В. В. Іванова, В. Б. Ільїна та ін. Особлива увага до такого роду досліджень викликана тим, що рослинний покрив є проміжною ланкою міграції важких металів із ґрунту в організм людини по трофічних ланцюгах. У наукових роботах сучасників (В. В. Єрмакова, Н. М. Ладоніної, Т. М. Мінкіної, Г. В. Мотузової, Е. Я. Жовинського, А. І. Самчука, В. В. Доліна, Н. П. Грицан та ін.) все більше уваги приділяється з'ясуванню можливості використання рослин як біоіндикаторів забруднення важкими металами навколишнього середовища. Оцінка стійкості рослин до забруднення важкими металами дозволяє вирішити проблему нормування вмістів важких металів у ґрунтах та рослинах (Minkina, 2013). Тому дослідження переходу важких металів із ґрунту в рослини має велике наукове і практичне значення.

Мета роботи – встановлення закономірностей поглинання важких металів із ґрунту рослинністю техногенно забруднених територій.

Матеріал і методи досліджень. Для проведення еколого-геохімічних досліджень поглинання важких металів із ґрунту рослинністю було обрано ділянки, що зазнають техногенного навантаження від підприємств чорної металургії (м. Маріуполь, Алчевськ, Кам'янське), хімічної промисловості (м. Шостка) та енергетики (м. Суми). На цих ділянках накопичені високі концентрації важких металів у ґрунтах, що викликало зміни мікроелементного складу рослинного покриву та створило ризики еколого-геохімічного характеру (Karmazynenko, 2014; Kurajeva, 2016; Vojtjuk, 2015).

Об'єктами досліджень були ґрунти, а також трав'яниста рослинність ділянок спостережень. Відбір проб ґрунтових та рослинних зразків проводився з 2011 р. по 2015 р. щорічно у другій декаді червня у період максимального розвитку вегетативної частини рослин. Відбір проб ґрунту проведено відповідно до вимог ГОСТ 17.4.4.02-84. Опробування представницьких видів рослинності виконано паралельно з відбором ґрунтових проб. Вміст важких металів у ґрунтах та рослинах визначали атомно-адсорбційним методом на спектрометрі КАС-115, а також за допомогою ІСР-MS аналізатора ELENENT-2 (Німеччина). Еколого-геохімічну оцінку поверхневих відкладів за сумарним показником забруднення здійснено за методикою Ю. Ю. Саєта (Saet, 1990).

Завдяки значному поширенню на території України в умовах міських агломерацій трав'янистої рослини пирій повзучий (*Elytrigia repens*) було проведено еколого-геохімічне дослідження цього виду. Рослинні зразки являли собою усереднені проби укосів пирію повзучого, що росте на ділянках спостережень. Досліджували наземні частини рослин. Для характеристики біогенної міграції важких металів і біогеохімічних особливостей рослин застосовано методики розроблені Ю. Ю. Саєтом, Б. Б. Полиновим, О. І. Перельманом, І. А. Авессаломовою. Коефіцієнт біологічного поглинання (КБП) елемента розраховано за формулою (Avessalomova, 1987):

$$\text{КБП} = \frac{Lx}{Nx},$$

де Lx – вміст елемента в золі рослин, Nx – його вміст у ґрунті.

Для групування важких металів у рядах за інтенсивністю біологічного поглинання використано п'ять градацій (Avessalomova, 1987):

Елементи біологічного накопичення (КБП > 1):

I група - КБП – 10n і більше – елементи енергійного накопичення;

II група - КБП – 10 – n – елементи сильного накопичення.

Елементи біологічного захвату (КБП < 1):

III група - КБП – 0, n – елементи слабого накопичення і середнього захвату;

IV група - КБП - 0, 0n – елементи слабого захвату;

V група - КБП - 0, 00n і менше – елементи дуже слабого захвату.

Для кількісного виразу загальної здатності виду до концентрації важких металів І. А. Авессаломова запропонувала спеціальний показник – біогеохімічна активність (БХА) виду (Avessalomova, 1987), що являє собою сумарну величину, яка отримується від складання КБП

окремих важких металів: $\text{БХА} = \sum \text{КБП}$.

Таким чином, в основі розрахунку цього показника лежить загальний ефект накопичення важких металів у золі рослини, що складається з його часткових «активностей» відносно різних хімічних елементів.

Результати досліджень. У м. Маріуполь проведено дослідження чорноземів звичайних потужних малогумусних. Ґрунотвірними породами на цій території є лесоподібні важкі суглинки та глини. У м. Алчевськ ґрунтовий покрив представлений чорноземами і дерновими ґрунтами на елювії безкарбонатних і карбонатних порід. Ґрунти м. Кам'янське представлені переважно чорноземами звичайними середньопотужними малогумусними на лесах. Ґрунти м. Шостка – дерново-середньопідзолистими легкосуглинистими на водно-льодовикових суглинках, підзолисто-дерновими легко суглинистими на озерних суглинках, дерново-середньопідзолистими глеуватими легко суглинистими на водно-льодовикових суглинках. Ґрунти м. Суми – чорноземами типовими мало- та слабогумусними на лесових породах, чорноземами опідзоленими переважно на лесових породах, луговими солонцюватими на делювіальних і алювіальних відкладах. Ґрунти ділянок досліджень значною мірою піддаються техногенному впливу та можуть бути представлені урбано- та індустрізамами.

Слід зазначити, що в геохімічній екології центральне місце посідає геохімічний фактор впливу (хімічні елементи та їх асоціації) (Ермаков, 2015). На основі даних щодо валового вмісту важких металів у ґрунтах санітарно-захисних зон промислових підприємств і регіональних фонових значень розраховано коефіцієнти концентрації та визначено геохімічні асоціації (табл. 1).

Таблиця 1

Асоціації важких металів у ґрунтах санітарно-захисних зон промислових підприємств (Karmazynenko, 2014; Kurajeva, 2016; Vojtjuk, 2015)

№	Територія досліджень	Асоціації важких металів
1	ПАТ «Маріупольський металургійний комбінат імені Ілліча»	$Pb_{41} > Cu_{11,3} > Zn_{6,4} > Cr_{5,4} > Mn_5$
2	ПАТ «Металургійний комбінат «Азовсталь»	$Cu_{15,4} > Pb_{10,2} > Zn_{7,4} > Mn_{4,2} > Cr_4$
3	ПАТ «Металургійний комбінат «Азовсталь»	$Zn_{8,3} > Pb_{7,8} \geq Mn_{7,8} > Sn_4 > Cu_{3,5}$
4	ПАТ «Дніпровський металургійний комбінат імені Ф. Е. Дзержинського»	$Pb_{9,9} > Zn_{7,1} > Mn_{6,3} > Cu_3 > Sn_{2,5}$
5	ВАТ «АК «Свема»	$Cr_{12,6} > Zn_6 > Cu_{4,5} > Pb_{2,8} > Ag_{2,3}$
6	Завод «Зірка»	$Cu_{5,4} > Zn_{5,2} > Cr_{4,5} > Pb_{2,3} > V_{1,6} > Ag_{1,4}$
7	Шостківський завод хімічних реактивів	$Pb_{33,8} > Zn_{7,9} > Ni_6 > Cu_3 > V_{2,6} > Ag_{1,8}$
8	Золошлаконакопичувач ТОВ «Сумитеплоенерго»	$Cu_{31} > Zn_{4,2} > Pb_{1,9} > Ni_{1,5} > Cr_{1,4}$
9	Основний корпус ТОВ «Сумитеплоенерго»	$Cr_{6,6} > Pb_{3,6} > Cu_{2,8} > Ni_{1,5} > V_2$

Примітка. Цифрові індекси біля символів елементів – коефіцієнти концентрації.

У визначених геохімічних асоціаціях для зон впливу підприємств чорної металургії найчастіше зустрічаються такі елементи: Pb, Zn, Cu, Mn, Cr. Під час еколого-геохімічних досліджень у м. Шостка було відмічено, що в геохімічну асоціацію, на відміну від інших ділянок досліджень, входить Ag, валовий вміст якого у деяких місцях досягає 50 мг/кг, за фонового значення 0,03 мг/кг. Картування території м. Шостка показало приуроченість аномальних значень Ag до ВАТ «Акціонерна компанія «Свема» та Шостківського казенного заводу «Зірка». Щодо ділянок зони впливу ТОВ «Сумитеплоенерго», виявилось, що ґрунти, що лежать у безпосередній близькості від золошлаконакопичувача, забруднені такими важкими металами: Cu, Zn, Pb, Ni, Cr. Причому, у деяких точках значення Cu досягають 4 000 мг/кг, за фонового значення 30 мг/кг. Установлено, що ґрунти зони впливу основного корпусу ТОВ «Сумитеплоенерго» характеризуються такою асоціацією важких металів: Cr, Pb, Cu, Ni, V.

Для оцінки рівнів забруднення автор розрахував сумарний показник забруднення ґрунтів для санітарно-захисних зон промислових підприємств різного профілю (табл. 2). Території досліджень характеризуються різним рівнем забруднення від середнього (помірно небезпечного) до високого (небезпечного).

Таблиця 2

Оцінка аерогенних осередків забруднення (Karmazynenko, 2014; Kurajeva, 2016; Vojtjuk, 2015)

№	Територія досліджень	Середнє значення сумарного показника	Рівень забруднення
---	----------------------	--------------------------------------	--------------------

		забруднення	
1	ПАТ «Маріупольський металургійний комбінат імені Ілліча»	73	Високий (небезпечний)
2	ПАТ «Металургійний комбінат «Азовсталь»	43	Високий (небезпечний)
3	ПАТ «Металургійний комбінат «Азовсталь»	33	Високий (небезпечний)
4	ПАТ «Дніпровський металургійний комбінат імені Ф. Е. Дзержинського»	28	Середній (помірно небезпечний)
5	ВАТ «АК «Свема»	36	Високий (небезпечний)
6	Завод «Зірка»	32	Середній (помірно небезпечний)
7	Шостківський завод хімічних реактивів	49	Високий (небезпечний)
8	Золошлаконакопичувач ТОВ «Сумитеплоенерго»	36	Високий (небезпечний)
9	Основний корпус ТОВ «Сумитеплоенерго»	16	Середній (помірно небезпечний)

Під час вивчення геохімічної екології рослин основну увагу зосереджено на характері акумулювання хімічних елементів, зв'язках у системі: ґрунт–рослина, встановленні КБП, видовому різноманітті, морфологічних змінах рослин, питаннях резистентності рослин до хімічних сполук та токсикантів, а також на антагоністичних взаємодіях між макро- та мікроелементами (Rish, 2001; Ермаков, 2015). Аналіз КБП дозволив виявити деякі закономірності в біологічному поглинанні важких металів цією рослинністю із твердої фази ґрунту (табл. 3).

Таблиця 3

Середній вміст важких металів у ґрунтах та трав'янистій рослинності виду пирії повзучий (*Elytrigia repens*), відібраних поблизу промислових підприємств

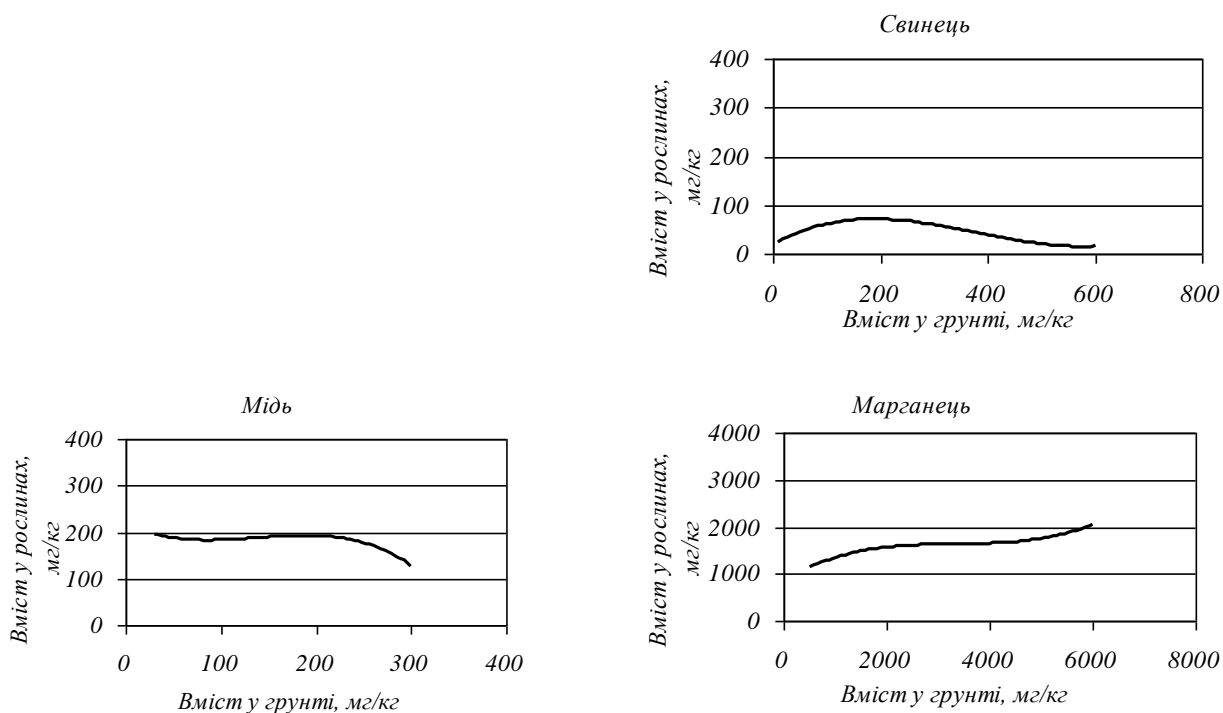
Територія досліджень	Показник	Хімічний елемент										БХА
		Mn	Ni	Co	V	Cr	Mo	Cu	Pb	Zn	Sn	
м. Маріуполь	Вміст у рослинах, мг/кг (n = 250)	1440	37	4	7	15	18	200	56	179	6	9,66
	Вміст у ґрунтах, мг/кг (n = 250)	2297	81	10	163	238	3	267	461	539	7	
	КБП	0,63	0,47	0,4	0,04	0,06	6	0,75	0,12	0,33	0,86	
м. Алчевськ	Вміст у рослинах, мг/кг (n = 130)	1500	53	5	15	14	17	138	30	138	9	9,17
	Вміст у ґрунтах, мг/кг (n = 130)	2515	59	6	150	140	5	73	101	460	12	
	КБП	0,6	0,9	0,83	0,1	0,1	3,4	1,89	0,3	0,3	0,75	
м. Кам'янське	Вміст у рослинах, мг/кг (n = 150)	714	14	3	18	21	15	114	27	169	4	9,08
	Вміст у ґрунтах, мг/кг (n = 150)	1984	36	4	82	113	4	60	119	373	5	
	КБП	0,4	0,39	0,75	0,22	0,19	3,75	1,9	0,23	0,45	0,8	
м. Шостка	Вміст у рослинах, мг/кг (n = 230)	608	8	4	5	6	2,5	67	7	27	5	6,9

	Вміст у ґрунтах, мг/кг (n = 230)	943	78	20	31	30	1,5	21	43	132	13	
	КБП	0,64	0,1	0,2	0,16	0,2	1,67	3,19	0,16	0,2	0,38	
м. Суми	Вміст у рослинах, мг/кг (n = 120)	442	9	2	8	10	6	432	20	60	3	5,01
	Вміст у ґрунтах, мг/кг (n = 120)	545	63	8	98	199	4	509	55	161	5	
	КБП	0,81	0,14	0,25	0,08	0,05	1,5	0,85	0,36	0,37	0,6	

Примітка. КБП – коефіцієнт біологічного поглинання, БХА – коефіцієнт біогеохімічної активності виду, n – кількість проб.

Результати еколого-геохімічних досліджень показали, що до елементів сильного біологічного накопичення для дослідженого виду рослинності належать Mo і Cu. Елементи слабкого накопичення і середнього захвату – Sn, Mn, Co, Ni, Zn та Pb. Елементи слабкого захвату – Cr і V. КБП Cu високий, тому що цей метал має здатність утворювати міцні комплекси з органічною речовиною ґрунту. Також високий КБП Mo, оскільки це елемент високої біофільності (Koval'skij, 1970). Слабко і дуже слабо більшість рослин захоплюють V і Cr, які малорухомі у ґрунтах. Очевидно, з цієї причини в процесі видоутворення у рослин не виробилась потреба у цих елементах (Avessalomova, 1987). БХА, що характеризує інтенсивність поглинання елементів рослинами, становить 5–10. Чим вищі значення цього показника, тим більшим техногенним навантаженням характеризується територія. Зольність становить 12,5 – 14,5 %, це підвищене значення порівняно із зольністю трав'янистої рослинності Українського Полісся (Samchuk, 2006). Таким чином, пирій повзучий, що росте на ґрунтах різного типу, з різним рівнем полі- та моноелементного забруднення характеризується вибірковою накопиченням хімічних елементів. Виходячи з цього, інформація щодо КБП має велике значення для розроблення методик фітореMediaції, але менш ефективна для еколого-геохімічної оцінки.

Установлення залежностей між концентрацією металів у ґрунті та в рослинах проводилось на прикладі м. Маріуполь (рис.), тому що об'єкти довкілля саме цього міста характеризуються найвищими рівнями забруднення із досліджених ділянок. Бар'єрну здатність ґрунтів оцінювали для тих металів, забруднення якими підтвердили попередні дослідження (Karmazunenko, 2014).



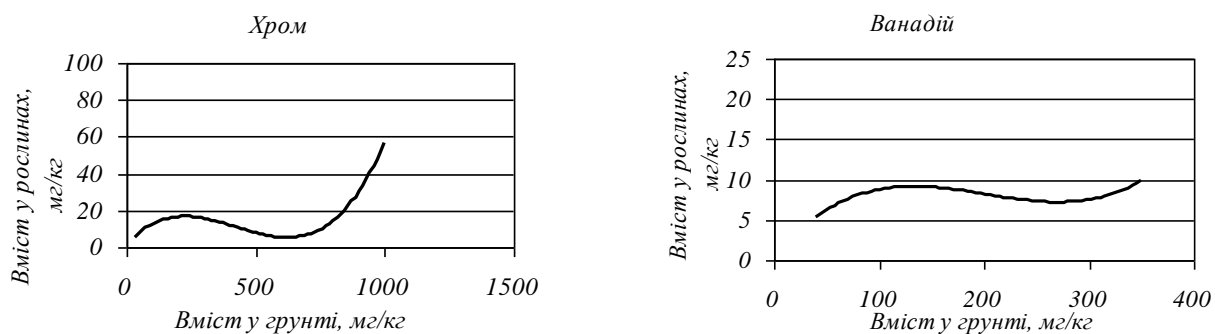


Рис. Концентраційні залежності вмісту важких металів у системі ґрунт–рослина.

Оцінювання якості рослин за впливу важких металів тісно пов'язане з оцінюванням фізіолого-генетичних механізмів їх стійкості до важких металів. Відносна стійкість рослин до накопичення металів може бути продемонстрована графіком, побудованим у координатах: вміст металу в рослинах – вміст металу у ґрунті, що являє собою концентраційне поле точок та усереднювальну їх лінію. Чим більше відхиляється від тієї чи іншої осі на графіку тренд концентраційного поля (загин графіка), тим більшу бар'єрну спроможність відносно металу проявляє орган рослини. Наявність ґрунтового бар'єру передбачає послаблення токсичного впливу на рослини металу, присутнього у ґрунті. Важливо зазначити, що криві залежності вмісту елемента в рослинах від кількості в ґрунті показують тип акумуляції його рослинами. За індикаторного типу надходження елемента в рослини – безбар'єрне, воно прямо пропорційне вмісту елемента в ґрунті (Minkina, 2013).

Для трав'янистої рослинності району досліджень властивий різний тип акумуляції. Поглинання Mn, Cr та V рослинами віднесено до індикаторного типу. Проведені еколого-геохімічні дослідження показали, що в умовах сильного техногенного навантаження бар'єрний тип накопичення характерний для Cu, Zn та Pb. Поглинання цих елементів віднесено до акумулятивного типу. Так, наприклад, за значення Cu у ґрунтах 30–50 мг/кг її середній вміст у рослинах 187 мг/кг, а у разі зростання значень Cu у ґрунтах до 200–300 мг/кг середній вміст її у рослинах стає меншим – 156 мг/кг.

Висновки. На техногенно забруднених територіях за впливу підприємств різного профілю (чорної металургії, хімічної промисловості, енергетики) за показником накопичення в трав'янистій рослині пирій повзучий метали розміщуються в такий ряд: $Mo > Cu > Sn > Mn > Co > Ni > Zn > Pb > Cr > V$.

За високого (небезпечного) рівня забруднення моніторингової площадки у м. Маріуполь встановлено наявність бар'єрних механізмів у системі ґрунт–рослина відносно Cu, Zn та Pb, дія таких бар'єрів щодо Mn, Cr та V не проявлялась.

Аналіз концентраційних залежностей вмісту важких металів у системі ґрунт–рослина дає можливість використання рослин як біоіндикаторів забруднення довкілля важкими металами. Аналіз КБП дає менш чітку картину для еколого-геохімічної оцінки забруднення, тому що рослинність здатна вибірково накопичувати хімічні елементи. Така особливість рослинного покриву має велике значення для фітореMediaції.

Бібліографічні посилання

- Koval'skij V.V., Andrianova G.A. 1970. Mikrojelementy v pochvah SSSR [Trace elements in soils of the USSR]. Nauka, Moscow (in Russian).
- Samchuk A. I., Kurajeva I.V., Egorov O.S., Manichev V.J., Stadnyk V.O., Stroj A.M., Krasjuk O.P., Hudajkulova O.O., Ogar T.V., Bilyk V.V., Batijevs'kyj B.O. 2006. Vazhki metaly u g'runтах Ukrai'ns'kogo Polissja ta Kyi'vs'kogo megapolisu [Heavy metals in soils of Ukrainian Polissya and Kyiv megapolis]. Naukova Dumka, Kyiv (in Ukrainian).
- Avessalomova I. A. 1987. Geohimicheskie pokazateli pri izuchenii landshaftov [Geochemical indicators in the study of landscapes]. Izd-vo MGU, Moscow (in Russian).
- Minkina T.M., Motuzova G.V., Mirosnichenko N.N., Fateev A.I., Mandzhiyeva S.S., Chaplygin V.A. 2013. Nakoplenie i raspredelenie tjazhelyh metallov v rastenijah zony tehnogeneza [The accumulation and distribution of heavy metals in plants technogenesis zone]. Agrohimiya, 9, 65-75 (in Russian).

- Ermakov V.V. 2015 Geohimicheskaja jekologija i biogehimicheskie kriterii ocenki jekologicheskogo sostojanija taksonov biosfery [Geochemical ecology and biogeochemical criteria for evaluation of the ecological state of the biosphere taxons]. Geohimija, 3, 203-221 (in Russian) doi: 10.7868/S0016752515030061.
- Rish M.A. 2001. Genetic disorders of trace element metabolism in man and animals. Biogeochemistry and Geochemical Ecology. Moscow: NPC TMG MZ RF, 198-234.
- Vojtjuk Ju. 2015. Tjzhelye metally v ob'ektah okružhajushhej sredy pod vlijaniem teplojelektrocentrali g. Sumy [Heavy metals in the environment under the influence of heat and power plant in Sumy]. Modern science – Moderní věda. – Praha. –Česká republika, Nemoros, 2, 146-152 (in Russian).
- Kurajeva I.V., Kroi'k G.A., Vojtjuk Ju.Ju., Matvijenko O.V. 2016. Ocinka stupenju zabrudnennja urbanizovanyh terytorij [Assessment of pollution in urban areas]. Visn. Dnipropetr.Univ. Ser. Geol. Geogr. 24 (1), 48-53 (in Ukrainian) doi: 10.15421/111608.
- Karmazynenko S.P., Kurajeva I.V., Samchuk A.I., Vojtjuk Ju.Ju., Manichev V.J. 2014. Vazhki metaly u komponentah navkolyshn'ogo seredovyshha m. Mariupol' (ekologo-geohimichni aspekty) [Heavy metals in the components of the environment. Mariupol (ecological and geochemical aspects)]. Interservis, Kyiv (in Ukrainian).
- Saet Ju.E., Revich B.A., Janin E.P. 1990. Geohimija okružhajushhej sredy [Environmental Geochemistry]. Nedra, Moscow (in Russian).

Надійшла до редколегії 5.09.2016