УДК 550.424.4
DOI: http://doi.org/10.17721/1728-2713.89.06

А. Сплодитель, канд. геогр. наук, докторант,
E-mail: asplodytel@gmail.com,
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України,
пр. Акад. Палладіна, 34, м. Київ, 03680, Україна

ЗАКОНОМІРНОСТІ РОЗПОДІЛУ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ НА ТЕРИТОРІЇ ВІЙСЬКОВОГО ПОЛІГОНУ "ОЛЕШКІВСЬКІ ПІСКИ"

(Представлено членом редакційної колегії д-ром геол. наук, доц. С.Є. Шнюковим)

Наведено результати еколого-геохімічних досліджень ґрунтового та рослинного покриву територій військового полігону "Олешківські піски", проведено класифікацію хімічних елементів за класами небезпечності та їх порівняння з гранично допустимими концентраціями. Аналітичні роботи з визначення валового вмісту та рухомих форм важких металів у ґрунтах проведено методом атомної адсорбції та методом мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP–MS), окремі визначення отримані з використанням гамма-активаційного та рентгенофлуоресцентного аналізів. Аналіз та інтерпретація коефіцієнтів концентрації сполук важких металів здійснено на ландшафтно-геохімічних засадах.

Розроблено регулярну сітку точок пробовідбору, що побудована з урахуванням ландшафтної структури території і забезпечує контроль за ландшафтно-геохімічними потоками та бар'єрами. Розраховано сумарний показник забруднення ґрунтового покриву полігону з урахуванням різної токсичності елементів. Він досягає максимальних значень у районі розташування вогневих позицій та котла військового полігону. Середній показник Zc поверхневого шару ґрунту становить – 32, що відповідає небезпечному рівню забруднення.

Досліджено вміст рухомих форм важких металів у ґрунтовому покриві полігону з метою ідентифікації токсичних та толерантних рівнів концентрації важких металів, а також локалізації резервних джерел елементів у ґрунтах, здатних підтримувати оптимальний рівень концентрації у ґрунтовому розчині. Встановлено, що вміст важких металів у трьох рухомих формах складають наступні геохімічні асоціації: у кислоторозчинній формі: Mn> Zn> Pb> Cu> V> Ni> Co> Cd; в обмінній: Mn> Zn> Pb> V> Co = Ni> Cu> Cd; у водорозчинній формі: Mn> Zn> Pb = V> Co> Ni> Cd> Cu. Наведено результати досліджень щодо інтенсивності накопичення та характеру розподілу валових та рухомих форм важких металів у ґрунтовому просторі та їх міграцію у профілі ґрунту. Виділено домінуючу техногенну геохімічну асоціацію: Cd> Hg> Pb> Cu> Zn> Ni> V> Co> Mn. Виявлено ландшафти з максимальним поліелементним забрудненням.

Ключові слова: важкі метали, форми знаходження, сумарний показник забруднення, геохімічна асоціація, ландшафт, ландшафтно-геохімічні умови.

Постановка проблеми. В умовах інтенсивного техногенного впливу на геосистеми, зумовленого тривалим веденням військової діяльності, виникає реальна загроза забруднення всіх компонентів ландшафту важкими металами (ВМ). Хімічний вплив заходів бойової підготовки призводить до зміни природних параметрів компонентів ландшафту під дією забруднювальних речовин, що утворюються внаслідок експлуатації систем зброї та військової техніки.

Військові полігони належать до територій небезпек з погляду можливого техногенного забруднення природного середовища. Тому оцінка їхніх ландшафтно-геохімічних умов стає одним із необхідних етапів аналізу еколого-геохімічного стану.

У зв'язку з цим необхідна розробка методики комплексного вивчення, картографування та оцінки на засадах еколого-геохімічного підходу, як основи обґрунтування комплексу реабілітаційних заходів, спрямованих на відновлення територій військових полігонів, забруднених внаслідок військової діяльності, з метою приведення їх екологічного стану до гарантовано-безпечних довкіллю і здоров'ю людей рівнів та стандартів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Особливості розподілу та форми знаходження важких металів у природних середовищах досліджували М.О. Глазовська (1998), В.О. Кузнєцов (1990), Ю.Ю. Саєт (1990) та ін. Геохімії важких металів присвячені праці таких українських дослідників: Б.Ф. Міцкевича (1984), Е.Я. Жовинського (2002), А.І. Самчука (1998, 2006), В.В. Доліна, І.В. Кураєвої (2002, 2006) тощо.

Об'єкти та методи досліджень. Об'єктом дослідження є ландшафтні комплекси військового полігону "Олешківські піски". Дослідження виконувалися впродовж 2015–2019 рр. у межах військового полігону "Олешківські піски", як складової частини території національного природного парку (НПП) з такою ж назвою.

Зразки ґрунту для вивчення вмісту та латерального перерозподілу важких металів відбирали з верхнього гумусного горизонту методом "конверта" по ландшафтно-геохімічній катені. Аналітичні роботи з визначення валового вмісту та рухомих форм важких металів у ґрунтах та фітомасі рослин визначено методом атомної адсорбції на спектрометрах С-115, "Сатурн-3" та методом мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP–MS), аналізатор ELEMENT-2 (Німеччина), в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України та Національному науковому центрі "Інститут ґрунтознавства та агрохімії імені О.Н. Соколовського". Окремі визначення рухомих форм мікроелементів одержані на приладі М=3030 ("Перкин-Ельмер", США) і М=1800 ("Хітачі", Японія), а також з використанням гамма-активаційного та рентгенофлуоресцентного аналізів. Аналіз та інтерпретація коефіцієнтів концентрації сполук ВМ здійснено на ландшафтно-геохімічних засадах.

Методологія розташування сітки пробовідбору формувалася з урахуванням функціонального зонування території полігону. Основні точки відбору зразків ґрунту на глибині 0–15 см були розташовані у межах типових елементів основної функціональної зони полігону "Олешківські піски" – на позиціях для стрільби з прямою наводкою, у котлі та придорожній смузі. Для порівняння було здійснено пробовідбори у буферній зоні та у межах військового табору.

Ґрунтово-геохімічне обстеження виконувалася за такими методиками: гранулометричний склад за методом піпетки в модифікації Качинського (ДСТУ 4730.2007), загальний уміст гумусу за Тюріним (ДСТУ 4289:2004), pH водної витяжки за (ГОСТ 26423-85), pH сольової витяжки з ґрунту за (ГОСТ 26484-85), рухомих форм ВМ, що вилучаються ацетатно-амонійним буферним розчином з pH-4,8 – за ДСТУ 4770.1:2007-4770.9:2007.

Формулювання цілей статті. Метою дослідження є визначення вмісту важких металів у ландшафтах військового полігону "Олешківські піски", що підлягають різному впливу військової діяльності, а також аналіз ландшафтних передумов їхньої латеральної та радіальної міграції.

Виклад основного матеріалу дослідження. Військовий полігон є стаціонарним військовим об'єктом, який

© Сплодитель А., 2020

протягом значного проміжку часу перебуває та функціонує на певній території. У зв'язку з цим за прийнятою класифікацією його можна віднести до військових природно-технічних систем, які є одним із різновидів природних територіальних комплексів, що зазнали змін внаслідок військової діяльності. У системі стаціонарних військових об'єктів призначення полігону полягає у забезпеченні бойової підготовки військ, проведення тактичних навчань і табірних зборів артилерійських частин та підрозділів (*Вазицкий, 1989*).

Процеси техногенного перетворення природних умов території військового полігону "Олешківські піски" розпочалися з 1957 р. На території Олешківської (Козачелагерської) піщаної арени знаходився військовий полігон, на якому відпрацьовували військові навчання пілоти з країн Варшавського договору. З лютого 2010 р. територія увійшла до складу заповідної зони національного природного парку "Олешківські піски". Однак, у зв'язку з окупацією Російською Федерацією Кримського півострова та східних областей, Міністерство оборони України відновило військові навчання на колишньому полігоні, що перебуває під охороною й у статусі національного природного парку.

Природні умови. Територія військового полігону "Олешківські піски" відповідно до фізико-географічного районування належить до Рибальченсько-Раденського ландшафтного району ландшафтної області Нижньодніпровського терасово-дельтового степу Причорноморсько-Приазовського сухостепового ландшафтного краю (*Маринич та ін., 2003*).

У геологічному відношенні територія знаходиться у межах північного схилу Причорноморської западини з глибиною залягання архейсько-протерозойського кристалічного фундаменту від 1200 м.

Геоморфологічною основою території є обширна акумулятивна терасова рівнина, складена антропогеновою алювіально-дельтовою товщею на неогенових вапняково-мергелистих і піщано-глинистих утвореннях (*Проект організації..., 2013*).

Специфіка рельєфу полягає в наявності піщаних масивів алювіального походження, які розглядаються геоморфологами як перша надзаплавна (борова) тераса Дніпра. Сучасні еолові процеси сформували на її поверхні своєрідні дюни та котловини видування. Тераса залягає на більш давніх терасах, тому її необхідно розглядати як ерозійно-акумулятивну (*Сплодитель, 2016*).

Потужність і літологічний склад алювіальних відкладів дуже мінливий. Так, у північно-східній частині Козачелагерської арени товща алювіальних пісків і лесоподібних суглинків становить 6–8 м. Подекуди у горизонтах суглинково-супіщаних відкладів трапляються прошарки прісноводних озерних утворень. Піщані алювіальні відклади, які залягають на поверхні, багаторазово перевідкладені еоловими процесами. У замкнених пониженнях лесоподібні суглинки видозмінені процесами оглеєння у зеленувато-сірі та оливково-сизуваті ущільнені суглинки. Піски на 88 % формуються із зерен кварцу, 2 % складають оксиди заліза (лімоніт, гематит, магнетит), зерен гранату, турмаліну, глауконіту та деяких інших мінералів. За гранулометричним складом незалісені та слабогумусовані піски належать до дрібно-середньозернистих (*Сплодитель, 2016*).

Завдяки дослідженням автора опрацьовано та укладено ландшафтну та ландшафтно-геохімічну карту району дослідження в масштабі 1 : 25000 (*Сплодитель, 2016*). Створені нами карти розподілу вмісту важких металів у сучасному ґрунтовому покриві НПП "Олешківські піски" (станом на 2015 р.), також є новою складовою досліджень території військового полігону (*Кураєва та ін., 2017*).

Закономірності розподілу токсичних елементів. Вміст важких металів у ґрунтовому покриві залежить від взаємодії з гуміновими кислотами, які, володіючи високою сорбційною ємністю, є потужним геохімічним бар'єром. Інтенсивність міграції речовин залежить від гранулометричного складу ґрунтів і вмісту гумусу. Концентрації забруднювальних речовин у ґрунтах, у т. ч. важких металів, визначаються, головним чином, типом ґрунтового покриву та морфологічними особливостями території, що впливають на процеси латеральної і радіальної міграції та акумуляції (*Чертко, 2011*).

Як свідчать дослідження, у найбільшій кількості полютанти акумулюються у верхньому ґрунтовому горизонті, для гумусово-елювіального та елювіального горизонтів дерново-слабопідзолистих піщаних та супіщаних ґрунтів кількість забруднювальних речовин знижується у результаті процесів виносу органічних та мінеральних речовин (*Sankaran and Phillip, 1990*).

У котлах артилерії відбувається хімічне забруднення повітряного простору, внаслідок емісії газів вибухового перетворення боєприпасів, і ґрунтів – залишками вибухових речовин, що не розірвалися (*Вазицкий, 1989*).

При здійсненні стрільб на території полігону використовуються боєприпаси з різним складом пороху та вибухових речовин, при горінні яких утворюються: азот, сажа, вуглеводні, свинець, двоокис марганцю та інші похідні. Так, при вибуху 115 мм осколково-фугасного боєприпасу, спорядженого гексогеном, утворюється близько 4000 л газу, який містить продукти згоряння цієї вибухової речовини. До 30 % газів розсіюється у повітрі, частина важких фракцій осідає на ґрунт (*Вазицкий, 1989*).

Серед небезпечних речовин, що входять до складу викидів військових транспортних засобів, найбільш вивчена поведінка Pb, який вивільнюється після спалювання пального. Встановлено, що з усіх присадок, який містять Pb, близько 40 % одразу осідає на ґрунт. Відстань, на яку поширюється свинець, може досягати 130 м, а на відстані 100 м від маршрутів постійного пересування машин концентрація Pb в ґрунті перевищує фон у 5 разів. Характерною рисою Pb та інших важких металів є те, що вони зв'язуються з колоїдами, а через рослини здатні надходити до організму людини. Значне місце у забрудненні ґрунту викидами транспорту займають інші важкі метали. За даними досліджень 2019 р. на території полігону, вздовж основних шляхів пересування військової техніки, встановлено наявність у ґрунтах Cu, Zn, Cd, V тощо. У ході бойової підготовки, ґрунти полігону за один рік експлуатації накопичують: Pb – близько 816 мг/кг, оксиду азоту – близько 300 мг/кг, оксиду вуглеводу – близько 420 мг/кг. Військові транспортні засоби є одним з поширених джерел хімічного впливу на навколишнє середовище (*Вазицкий,1989*).

Проведені дослідження свідчать, що у ґрунтах військового полігону "Олешківські піски" погіршена структура та порушений водний режим, а пригнічення росту рослин сприяє посиленню ерозії та дефляції.

Першочерговість аналізу валової форми вмісту забруднювачів у ґрунтах полігону є виправданою, оскільки вона характеризує геоекологічний стан та потенційну небезпеку забруднення ландшафтів у разі їхнього нагромадження та зростання концентрації.

У пробах ґрунту, відібраних на території військового полігону, найвищим виявився валовий вміст свинцю. Концентрація Pb становить 18–66 мг/кг і перевищує фон та ГДК, показники яких відповідно становлять 6–8 мг/кг та 30 мг/кг. Зафіксований підвищений вміст валових форм Cu, Cd, Co, Zn. Перевищення фону практично у всіх досліджуваних зразках ґрунтів зафіксовано для Ni (вміст сягає 12–18 мг/кг) і Cu (10–25 мг/кг). Вміст цих

хімічних елементів лежить у межах ГДК, однак інколи отримані значення перевищують його і становлять 24 мг/кг та 42 мг/кг відповідно. Близькими до фонових значень є кількість у ґрунті Hg (0,01 мг/кг) та V (10 мг/кг), а в точках 15–19, 28–19 та 76–19 зафіксовано незначне перевищення їх фонових значень. Концентрація Zn є високою (у межах 6,1–73 мг/кг) і знаходиться вище фонових значень та значень ГДК (*Пащенко та ін., 2003*). Однак для Co характерні локальні перевищення по точках моніторингу 32–15, 102–15, 120–19, 213–19 (6,2–8,1 мг/кг).

На характер розподілу важких металів на території полігону впливає фізико-хімічний та морфологічний склад борових пісків. Встановлено, що акумуляція важких металів у рівнинно-понижених середньо-сильнозарослих борових пісках суттєво відрізняється від високогорбистих слабогумусованих слабозарослих пісків та варіює в широкому діапазоні. Урочища рівнинно-середньохвилястих середньо-сильнозарослих борових пісків є давнішими формами рельєфу, для них характерні морфологічні та хімічні ознаки осолодіння. Процеси осолодіння сприяють міграції сполук ВМ у глибину ґрунтового профілю з ґрунтовою вологою. Розвиток дернового процесу сприяє висхідному руху ВМ, який фактично відсутній на високогорбистих слабогумусованих слабозарослих борових пісках. Урочища рівнинно-середньохвилястих середньо-сильнозарослих борових пісків відрізняються слабкою диференціацією ґрунтового горизонту на генетичні горизонти та визначають відмінності в їх сорбційній здатності. Так, у рівнинно-слабохвилястих середньо-сильнозарослих борових пісках ВМ накопичуються в більшій кількості ніж у високо- та середньогорбистих слабо- і середньозарослих слабогумусованих борових пісках, відмінності можуть досягати від 1,5 раза по Zn та Co до 15,4 раза по купруму та Pb. У високогорбистих слабогумусованих слабозарослих пісках зафіксовані більш високі концентрації металів з відносно невисокою атомною масою – Ni, V та Mn.

Найнижчий вміст Zn (6,6 мг/кг) характерний для *урочищ високо- та середньобугристих рухомих борових пісків* з глибоким заляганням ґрунтових вод, складених еоловими пісками, підстеленими давньоалювіальними відкладами з пісками перевіюваними негумусованими та слабогумусованими слабо- та середньозарослими та дерновими розвиненими слабогумусованими слабозарослими піщаними ґрунтами під сухими борами *(урочища 1–5)*. Максимальний вміст цього елемента (63 мг/кг) характерний для дернових слаборозвинутих піщаних ґрунтів *(урочища 1–7)*, які сягають 70 % загальної площі досліджуваної території. Аналіз вмісту Zn у поверхневому горизонті досліджуваних ґрунтів дозволив встановити тенденційне підвищення його концентрації з глибиною, що пов'язано з особливостями міграції забрудника.

Вміст Hg для вирівняних ділянок тераси становить 0,4 мг/кг, які характеризуються наявністю оглиненого піску в товщі давньоалювіальних пісків та крутизною підвітряних схилів не більше 12°, плоским характером вершин та відсутністю або незначною кількістю осередків дефляції. Концентрація цього елемента не перевищує встановлені норми ГДК на жодній із точок пробовідбору.

Вміст Co в поверхневому шарі ґрунту зазвичай змінюється від 1 до 7 мг/кг. Концентрація у межах полігону становить 6,5–7,5 мг/кг. Високі показники вмісту Co у пробах ґрунтів (8,1 мг/кг), відібраних в *урочищах середньогорбистих слабо- і середньозарослих слабогумусованих борових пісків,* складених еоловими пісками з дерновими слаборозвиненими слабо-середньозарослими піщаними та супіщаними, дерновими слаборозвиненими глинисто-піщаними та дерновими слаборозвиненими піщаними ґрунтами на похованих еолово-делювіальних шаруватих відкладах *(9–12)*. На заході території полігону в *урочищах високогорбистих слабогумусованих слабозарослих борових пісків* з дерновими слаборозвиненими слабозарослими піщаними ґрунтами на еолових відкладах під сухими борами концентрації Co дуже малі *(8)* (1,7 мг/кг).

Підвищений вміст Pb зафіксований на всіх пробних площах полігону. Антропогенними джерелами потрапляння елемента в ґрунт є ремонт зразків озброєння та військової техніки. Дослідження демонструють, що навіть у незабруднених районах на 1 га поверхні у середньому потрапляє до 180 гр Pb. Період напіврозпаду Pb в ґрунті може досягати 5800–5900 років. Максимальний вміст (66 мг/кг) виявлено на позиціях для стрільби в *урочищах низькогорбистих слабогумусованих середньозарослих борових пісків* з дерновими розвиненими середньозарослими піщаними та легкосупіщаними ґрунтами на неглибоко похованих чорноземоподібних ґрунтах, підстелених еоловими відкладами під сухими та свіжими борами *(13–15)*, незважаючи на характерні для них транзитні умови міграції.

Важливим фактором внутрішньої диференціації території дослідження є прошарки оглиненого піску у верхній товщі алювію. В умовах рівнинно-середньо та слабохвилястого рельєфу це помітно змінює умови мінерального живлення, зволоження та визначає формування *урочищ рівнинно-середньохвилятих середньо-сильнозарослих борових пісків,* складених давньоалювіальними дрібно-середньозернистими піщаними та супіщаними відкладами з оглиненими лінзами та прошарками (0,05–0,2 м) з дерновими розвиненими глибокими середньозарослими піщаними та піщано-суглинковими, дерновими розвиненими слабо-середньо та сильнозарослими легкосупіщаними ґрунтами під свіжими борами *(16–19)*. Для цих урочищ характерні "пікові" показники вмісту плюмбуму, що становлять 92 мг/кг. На підставі результатів дослідження латерального перерозподілу Pb зазначимо, що мінімальна його концентрація зафіксована у дернових розвинених глибоких середньозарослих піщано-суглинкових ґрунтах. Їм властива нейтральна реакція ґрунтового розчину, однак валовий вміст Pb тут є в межах фону (12 мг/кг).

Найвищий рівень концентрації Ni (35 мг/кг) зафіксовано в урочищах з чорноземами легкосупіщаними поверхнево-середньо-сильносолонцюватими сильнозарослими на давньоелювіальних пісках, розміщені переважно на півночі арени під свіжими суборами *(20)*. Інші урочища теж вирізняються підвищеним вмістом Ni у ґрунтовому покриві, найчастіше концентрація цього елемента перевищує регіональні фонові значення на кожній із точок пробовідбору (для Ni фонові значення валового вмісту становлять 15 мг/кг).

Кадмій належить до рідких розсіяних елементів, одним з найбільших періодів напіврозпаду – близько 1200 років. Джерелом потрапляння Cd в ґрунт є вихлопні гази військового транспорту. За вмістом Cd військовий полігон належить до відносно незабруднених. Середній вміст забрудника у досліджуваних ґрунтах сягає 0,15 мг/кг. Для елемента характерна міграція вниз по профілю ґрунту, і його накопичення у верхніх горизонтах може свідчити про техногенний шлях потрапляння в геосистему.

Максимальний вміст Cd (0,2–0,5 мг/кг) зафіксований для урочищ *рівнинно-слабохвилястих середньо-сильнозарослих борових пісків,* складених давньоелювіальними вапняковими глинисто-супіщаними відкладами з прошарками та лінзами легкосуглинкового матеріалу різної потужності з чорноземами супіщаними глибоко-сильносолонцюватими середньо-сильнозарослими з середньоглибоким еоловим наносом на супіщаних

давньоелювіальних глинисто-супіщаних відкладах під свіжими суборами *(21)*.

Серед досліджуваних сполук важких металів високі показники концентрації у ґрунтах цієї території має Cu. Показники вмісту елемента в ґрунті залежать від материнських порід, однак на сучасному етапі збільшення концентрації сполук у верхньому гумусному горизонті ґрунту пов'язане з підвищеним військовим впливом. На міграційну поведінку впливають процеси адсорбції, оклюзії, хелато- і комплексоутворення та мікробіологічної фіксації (*Чертко и др., 2011*). Виявлено значне перевищення вмісту Cu (8 мг/кг) для дернових слаборозвинених слабо-середньозарослих піщаних ґрунтів на похованих чорноземоподібних супіщаних ґрунтах *(22–26)* під свіжими борами (табл. 1).

Таблиця 1

Середній валовий вміст важких металів у ландшафтах території військового полігону "Олешківські піски", мг/кг (глибина 0–15 см) (за власними даними 2015–2019 рр.)

Хімічний елемент	Урочища високо та середньобугристих рухомих борових пісків, n=621	Урочища рівнинно-слабохвилястих та понижених середньо-сильно-зарослих борових пісків, n= 743	Середній валовий вміст ВМ в ландшафтних урочищах, n≥1300
Zn^{2+}	39,24	68,65	64,34
Pb^{2+}	28,63	52,34	44,37
Ni^{2+}	12,39	18,47	16,53
Co^{2+}	6,18	7,65	6,43
Cd^{2+}	0,18	0,29	0,21
Cu^{2+}	45,68	67,42	54,74
V^{2+}	31,18	47,11	38,86
Mn^{2+}	564,74	645,23	620,21

Концентрація Mn в ґрунтах досліджуваної території близька до середніх концентрацій його по регіону, яка сягає 640 мг/кг сухої маси.

Підвищений вміст Mn (760–820 мг/кг) характерний для знижених ділянок основної поверхні піщаної надзаплавно-терасової рівнини, що перебувають в умовах підвищеного зволоження. Тут формуються *урочища рівнинно-понижених середньо-сильнозарослих борових пісків*, які складені оглеєними давньоалювіальними дрібно-середньозернистими піщаними та супіщаними відкладами з оглиненими лінзами та прошарками (0,05–0,2 м) з дерновими слаборозвиненими глеюватими середньозарослими глинисто-піщаними на неглибоко похованих дернових розвинених глибоких глейових легкосупіщаних ґрунтах у комплексі з дерновими розвиненими сильнозарослими супіщано-легкосуглинковими на похованих дернових розвинених середньоглибоких глеюватих піщано-глинистих ґрунтах підстелених слабооглеєними давньоалювіальними відкладами *(27, 29–34)* з вмістом Mn >820 мг/кг. Джерелом надходження Mn у ґрунтовий покрив полігону є ґрунтотворні породи. Найвища концентрація Mn переважно у верхньому ґрунтовому горизонті, що пов'язано з його фіксацією органічними сполуками. Також підвищена концентрація Mn простежується в урочищах, які складені оглеєними давньоалювіальними дрібно-середньозернистими піщаними та супіщаними відкладами (з оглиненими лінзами та прошарками) (0,1–0,2 м) з дерновими слаборозвиненими глеюватими слабосолончакуватими середньозарослими глинисто-піщаними ґрунтами на оглеєних давньоалювіальних відкладах під вологими борами *(28)*.

Максимальний вміст усіх досліджуваних забруднювальних речовин характерний для знижень антропогенного походження (вирви від авіаційних бомб), які містять горизонти, збагачені оксидами та гідроксидами Fe. Вони складені переважно еоловими пісками, підстеленими оглеєними давньоалювіальними (верхньоантропогеновими) відкладами, а природного походження – оглеєними давньоалювіальними дрібно-середньозернистими піщаними та супіщаними відкладами з оглиненими лінзами та прошарками (0,05–0,2 м). На днищах таких западин формуються дернові розвинені середньоглибокі глейові середньо-сильнозарослі солончакові легкосупіщані, дернові розвинені глибокі глеюваті та глейові слабосолончакуваті середньо-сильнозарослі супіщані та дернові слаборозвинені глейові слабосолончакові середньозарослі глинисто-піщані ґрунти з підвищеним вмістом Pb, V та Ni (53 мг/кг, 42 мг/кг, 21 мг/кг відповідно) *(46–55)*.

Досягаючи більше 8–9 м висоти, високо- та середньобугристі рухомі борові піски визначають характер розподілу важких металів на території полігону. Вміст ВМ від вершини до основи бугра помітно зростає, що зумовлено безперервним механічним перенесенням частин піску з висотної частини бугра до його основи, де вони накопичуються у великій кількості. По-друге, внаслідок випадання опадів відбувається міграційний змив хімічних елементів. Потрапляючи на поверхню ґрунтового покриву, ВМ зазнають ряд перетворень і залежно від характеру геохімічних бар'єрів, властивих території, розсіюються або накопичуються. Очевидно, це слугує визначальним фактором того, що концентрації вище ГДК виявлені лише для Zn, Pb, Cu (1,8–3,1 раза), валовий вміст інших металів нижче значень їх ГДК (*Пащенко та ін., 2003*).

Встановлено, що вміст Cu, Mn та Co в поверхневому шарі пісків полігону найбільше залежить від їх вмісту в ґрунтотворних породах. Zn, незважаючи на підвищену міграційну спроможність, у пісках накопичується у значно більшій кількості порівняно з іншими сполуками ВМ. Це зумовлено його приуроченістю до досить широкого діапазону гранулометричних фракцій. Водночас Co накопичується у верхній частині ґрунтового профілю в значних кількостях завдяки своїй низькій міграційній спроможності та незначному виносу рослинами.

Таким чином, мікроелементний склад поверхневого шару борових пісків залежить від ґрунтотворних порід, що є наслідком біогеохімічних процесів, що відбуваються в ґрунті, у т. ч. і під впливом рослинності.

Валова концентрація важких металів у ґрунті характеризує їх загальний запас, але не дає уявлення про їх доступність для рослин. Підхід до нормування забруднення за валовим вмістом ВМ у ґрунті слід розглядати як суто орієнтовний. Більш об'єктивну оцінку забруднення можна отримати при визначенні в ґрунті вмісту рухомих форм ВМ (*Чертко, 2011*). Вміст рухомих форм важких металів у ґрунті є одним з найважливіших показників, що визначаються при еколого-геохімічному моніторингу природного середовища (*Sankaran and Phillip, 1990*). Він впливає на інтенсивність водної міграції важких металів та їх доступність для рослин і, таким чином, характеризує потенційну небезпеку накопичення важких металів у ґрунтах.

Кількість елементів у рухомій формі визначається цілим рядом факторів. Це окисно-відновні і лужно-кислотні умови, клас водної міграції, а також сорбційна ємність ґрунтів, що залежить, у свою чергу, від мінерального складу, кількості глинистої фракції, кількості і складу органічних сполук (*Sankaran and Phillip, 1990*).

Дослідження вмісту рухомих форм важких металів у ґрунтовому покриві полігону здійснено з метою ідентифікації токсичних та толерантних рівнів концентрації ВМ та локалізації резервних джерел елементів у ґрунтах, здатних підтримувати оптимальний рівень концентрації у ґрунтовому розчині. Встановлено, що вміст важких металів у трьох рухомих формах становлять такі геохімічні асоціації, мг/кг: у кислоторозчинній формі: Mn> Zn> Pb> Cu> V> Ni> Co> Cd; в обмінній: Mn> Zn> Pb> V> Co = Ni> Cu> Cd; у водорозчинній формі: Mn> Zn> Pb = V> Co> Ni> Cd >Cu.

Аналіз закономірностей розподілу рухомих форм металів у верхньому горизонті борових пісків полігону дозволяє зробити висновок про те, що чітко виділяється біологічне накопичення рухомих форм мангану. Досліджувані ландшафти військового полігону можна віднести до регіону з різким дефіцитом рухомих форм Pb, Cd, Cu, Co, Ni, V, Zn та підвищеним вмістом рухомого Mn. Середній сумарний вміст рухомих форм важких металів у борових пісках і їх співвідношення ілюструють матеріали табл. 2. Встановлено, що вміст рухомих форм металів у борових пісках не перевищує ГДК для ґрунтів і становить від 1,0 до 4,4 % його величини. Можна припустити, що є тісний зв'язок між вмістом рухомих форм металів із гранулометричним складом борових пісків та вмістом гумусу.

Таблиця 2

Рухомі форми важких металів у ґрунтовому покриві території військового полігону "Олешківські піски", мг/кг (n=155)

Хімічний елемент	Форма знаходження		
	Кислоторозчинна	Обмінна	Водорозчинна
Zn^{2+}	2,21±0,18	0,65±0,07	0,09±0,007
Pb^{2+}	0,90±0,08	0,18±0,01	0,07±0,003
Ni^{2+}	0,18±0,01	0,07±0,004	0,02±0,008
Co^{2+}	0,121±0,005	0,061±0,006	0,021±0,002
Cd^{2+}	0,041±0,0023	0,008±0,0024	0,009±0,0001
Cu^{2+}	0,41±0,05	0,055±0,06	0,007±0,0003
V^{2+}	0,32±0,0018	0,07±0,004	0,06±0,004
Mn^{2+}	34,18±2,16	8,13±0,54	0,62±0,04

Однією з найважливіших форм сполук металів у ґрунтах є водорозчинна, що характеризує їх вміст у ґрунтовому розчині та визначає міграцію за профілем ґрунту та процеси транслокації у системі "ґрунт-рослина". Вивчення водорозчинних форм сполук важких металів у пісках полігону показало, що у водорозчинних формах міститься мінімальна кількість досліджених металів від валового вмісту: 0,22 % Zn; 0,32 % Pb; 4,21 % Cd; 0,46 % Co; 0,08 % Cu; 0,09 % Ni; 0,19 % V; 2,14 % Mn.

Аналізуючи дані фракціонування проб дернових слаборозвинених глеюватих слабосолончакуватих глинисто-піщаних ґрунтів, можна відзначити, що значна частина сполук важких металів зв'язана з оксидами та гідроксидами Fe. Сполуки Fe є найважливішою сорбційною системою в ґрунтах і завдяки своєму високому вмісту та здатності до утворення полімолекулярних плівок на поверхні глинистих мінералів взаємодіють з іонами металів шляхом витіснення іонів H^+, що входять в OH-групи або шляхом заміщення іонів Fe^{3+} або Fe^{2+}, що і визначає стан багатьох важких металів у ґрунтах. Окристалізовані оксиди Fe зв'язують меншу кількість забруднювачів. Включення ВМ до складу окристалізованих оксидів Fe відбувається внаслідок дифузії іонів металів у міру формування осаду. Слід зазначити, що оксиди та гідроксиди Fe утримують у 2–6 разів більше металів, ніж органічна речовина ґрунту (*Чертко и др., 2011*). Для досліджуваних ґрунтів характерний невисокий вміст легкорозчинних фракцій ВМ, їх частка становить менше одного відсотка від валового вмісту та залежить в основному від кислотності ґрунтів. Поверхневий горизонт (He), збагачений органічною речовиною, є основним акумулятором техногенного забруднення й одночасно бар'єром на шляху проникнення елементів-забруднювачів у нижні ґрунтові горизонти. Таким чином, значні кількості Cu, Ni і Co пов'язані зі сполуками Fe, які, у свою чергу, можуть переходити в рухомий стан у разі розвитку відновлювальних умов за надмірного зволоження ґрунтів.

Фоновий вміст ВМ у досліджуваних ґрунтах полігону підпорядковується загальним закономірностям розподілу, а рівень накопичення в ґрунтах, головним чином, залежить від складу ґрунтотворних порід.

Для **загальної характеристики забрудненості ґрунтового покриву** полігону нами розрахований показник сумарного забруднення за методикою Ю.Е. Саєта (Zc),

$$Zc = \sum Кн_{ci} - \ldots(n-1),$$

де n – кількість аномальних елементів; $Кн_{ci}$ – коефіцієнт перевищення над фоном (коефіцієнт концентрації).

Оцінку забруднення ґрунтів проводили, відповідно до меж значень сумарного показника: при Zc <16 – забруднення вважається допустимим; при 16< Zc <32 – помірно небезпечним; при 32< Zc <128 – небезпечним; при Zc >128 – надзвичайно небезпечним (*Чертко и др., 2011*).

Цей показник досягає максимальних значень у районі розташування вогневих позицій та котла військового полігону. Zc поверхневого шару ґрунту (0–10 см), Cu, Pb, Zn, Co, V та Ni змінюється від 8 до 56, середній показник – 32, що відповідає небезпечному рівню забруднення ґрунтового покриву (табл. 3). Zc зменшується у напрямку від вогневих позицій до буферної зони. Нами виділено техногенну геохімічну асоціацію: Cd> Hg> Pb> Cu> Zn> Ni> V> Co> Mn.

Таблиця 3

Оцінка осередків забруднення ґрунтів Олешківського військового полігону

Функціональна зона полігона	Середній сумарний показник забруднення	Категорія забруднення
Вогневі позиції	56	Небезпечна
Котел	42	Небезпечна
Придорожна смуга	32	Небезпечна
Житлова зона	14	Допустима
Буферна зона	17	Допустимо небезпечна

Нами розрахований сумарний показник Zc з урахуванням різної токсичності елементів, представлений в роботі Ю.М. Водяницького (2011), за формулою

$$Zcт = \Sigma(Кк_i x Кт_i) – (n-1),$$

де $Кт_i$ – коефіцієнт токсичності і-го елемента.

Значення коефіцієнтів токсичності елементів представлено в табл. 4.

Таблиця 4

Коефіцієнти концентрації токсичних елементів

Клас небезпеки	Коефіцієнт токсичності	Хімічні елементи
1	1,52	Cd, Hg, Pb, Zn
2	1,03	Co, Ni, Cu
3	0,54	V, Mn

Таким чином, дослідження проведені протягом п'яти років, дозволили встановити такі результати.

Вміст Hg, Cd та Ni зафіксовано на попередньому рівні, виявлено збільшення вмісту Pb, Zn, V та Mn, що зумовлено посиленням процесів міграції ВМ вниз по ґрунтовому профілю, а також процесами ерозії та дефляції внаслідок зростання військової активності на полігоні.

У дернових розвинених слабогумусованих слабозарослих піщаних ґрунтах у 90-сантиметровому шарі міститься у 1,1 раза менше Zn, Pb та Cu, ніж у супіщаних, і у 1,8 раза менше Zn, Pb, Co, ніж у дернових розвинених середньозарослих супіщаних ґрунтах, що, на наш погляд, зумовлено тим, що у ґрунтах, утворених на давньоалювіальних супіщаних відкладах, міститься більша кількість валового вмісту означених сполук ВМ. У дернових розвинених середньозарослих легкосупіщаних ґрунтах, сформованих на легкосуглинкових відкладах міститься більше валового вмісту Pb, Zn, Ni та Mn, порівняно з піщаними ґрунтами. Однак рухомість сполук ВМ у них залишається низькою й у верхніх горизонтах коливається від 0,4 до 1,1 %, знижуючись в елювіальних горизонтах та материнській породі до 0,1–0,3 %.

Отримані результати щодо вмісту та закономірностей розподілу ВМ дозволяють припустити, що екзогенні процеси та антропогенна діяльність впливають на первинний рівень вмісту важких металів у ґрунтотворних породах, однак прямий вплив на вміст важких металів у ґрунтовому покриві мають фактори ґрунтоутворення.

Висновки. Аналіз ландшафтно-геохімічних умов території є невід'ємною складовою еколого-геохімічної оцінки території. Максимальні значення токсичних елементів зафіксовані в урочищах рівнинно-слабохвилястих та понижених середньо-сильнозарослих борових пісків, що характеризують район розташування вогневих позицій військового полігону. Найбільший вміст рухомих форм у ґрунтах характерний для біофільних елементів – Mn, Zn, Cu. Відмічено перевищення Pb, Cu, Zn у фітомасі рослин порівняно з діючими ГДК.

Проведені дослідження виявили залежність перерозподілу важких металів від ландшафтно-геохімічної структури території полігону, що визначає характер та потенційну інтенсивність міграційних потоків забруднювачів. Це підтверджує необхідність систематичних досліджень ландшафтів полігону "Олешківські піски" з метою вдосконалення управління станом природного середовища в інтересах підвищення якості бойової підготовки.

Список використаних джерел

Вазицкий, П.Г. (1989). Очерки военной экологии. Ленинград: Воениздат.

Кураєва, І.В., Сорокіна, Л.Ю., Сплодитель, А.О. (2017). Серія географічних карт: Розподіл важких металів (Cu, Pb, V) у сучасному ґрунтовому покриві (горизонт 0–5 см) Національного природного парку "Олешківські піски" та прилеглих територій" (у цифровому форматі, базовий масштаб 1 : 50 000). *Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір №71505.* Державна служба інтелектуальної власності України.

Маринич, О.М., Пархоменко, Г.О., Петренко, О.М., Шищенко, П.Г. та ін. (2003). Удосконалена схема фізико-географічного районування України. *Український географічний журнал,* 1, 16–20.

Проект організації території Національного природного парку "Олешківські піски", охорони, відтворення та рекреаційного використання його природних комплексів та об'єктів (2013). Приватне акціонерне товариство "Науково-виробничий комплекс, "Курс" Київ.

Сплодитель, А.О. (2016). Географічна карта "Ландшафтні комплекси Національного природного парку "Олешківські піски" та прилеглих територій" (у цифровому форматі, базовий масштаб 1 : 25 000). *Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір №69449.* Державна служба інтелектуальної власності України.

Фатєєв, А.І., Пащенка, Я.В. та ін. (2003). Фоновий вміст мікроелементів у ґрунтах України. Харків.

Чертко, Н.К и др. (2011). Геохимия ландшафта. Учеб. пособие. Минск: БГУ.

Sankaran, U.K., Phillip, S. (1990). Heavy metals uptake and accumulation by Typha angustata from Wetlands around thermal power station. *Int. J. Ecol. and Environ. Sci.,* 16, 2–3, 13–144.

References

Chertko, N.K et al. (2011). Heokhymyia landshafta. Ucheb. Posobye. Mynsk: BHU. [in Russian]

Fatieiev, A.I., Pashchenka, Ya.V. et al. (2003). Fonovyi vmist mikroelementiv u gruntakh Ukrainy. Kharkiv. [in Ukrainian]

Kuraieva, I.V., Sorokina, L.Iu., Splodytel, A.O. (2017). Seriia heohrafichnykh kart: Rozpodil vazhkykh metaliv (Cu, Pb, V) u suchasnomu gruntovomu pokryvi (horyzont 0-5 sm) Natsionalnoho pryrodnoho parku "Oleshkivski pisky" ta prylehlykh terytorii" (u tsyfrovomu formati, bazovyi masshtab 1 : 50 000). *Svidotstvo pro reiestratsiiu avtorskoho prava na tvir №71505.* Derzhavna sluzhba intelektualnoi vlasnosti Ukrainy. [in Ukrainian]

Marynych, O.M., Parkhomenko, H.O., Petrenko, O.M., Shyshchenko, P.H. et al. (2003). Udoskonalena skhema fizyko-heohrafichnoho raionuvannia Ukrainy. *Ukrainian Geographical Journal,* 1, 16–20. [in Ukrainian]

Proekt orhanizatsii terytorii Natsionalnoho pryrodnoho parku "Oleshkivski pisky", okhorony, vidtvorennia ta rekreatsiinoho vykorystannia yoho pryrodnykh kompleksiv ta obiektiv (2013). Pryvatne aktsionerne tovarystvo "Naukovo-vyrobnychyi kompleks, "Kurs" Kyiv. [in Ukrainian]

Sankaran, U.K., Phillip, S. (1990). Heavy metals uptake and accumulation by Typha angustata from Wetlands around thermal power station. *Int. J. Ecol. and Environ. Sci.,* 16, 2-3, 13-144.

Splodytel, A.O. (2016). Heohrafichna karta "Landshaftni kompleksy Natsionalnoho pryrodnoho parku "Oleshkivski pisky" ta prylehlykh terytorii" (u tsyfrovomu formati, bazovyi masshtab 1 : 25 000). *Svidotstvo pro reiestratsiiu avtorskoho prava na tvir №69449.* Derzhavna sluzhba intelektualnoi vlasnosti Ukrainy. [in Ukrainian]

Vazytskyi, P.H. (1989). Ocherky voennoi эkolohyy. Lenynhrad: Voenyzdat. [in Russian]

Надійшла до редколегії 25.09.19

A. Splodytel, Cand. Sci. (Geogr.), Doctoral Student,
E-mail: asplodytel@gmail.com;
M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine,
34 Acad. Palladina Ave., Kyiv, 03680, Ukraine

HEAVY METALS DISTRIBUTION TRENDS ON "OLESHKIVSKI PISKY" MILITARY TRAINING SITE

The results of ecological-geochemical researches of soil cover of "Oleshkivski pisky" military training site, using maximum allowable concentration and classification of chemical elements with respect to hazard classes are presented. Analytical works to identify gross content and heavy metals movable forms in soils were defined by methods of atomic absorption and mass-spectometry with inductively coupled plasma (ICP-MS) as well as by using gamma-ray activation analysis and X-ray fluorescence analysis. Analysis and interpretation of the coefficients of heavy metal components concentration were conducted based on landscape and geochemical fundamentals. The regular network of the protoselection points was developed.

This network is built taking into account landscape structure of the territory, and provides control over landscape and geochemical currents and barriers. The average index of soil cover pollution of the polygon was calculated taking into account different toxicity of the elements. This index reaches its maximum in the region of firing positions and military polygon. The average Zc index of the upper soil level is 32, which corresponds to the dangerous level of soil pollution. The research revealed the content of moveable forms of heavy metals in soil cover of the polygon in order to identify toxic and tolerant levels of heavy metals concentration and reserve sources of elements in soils, which can maintain optimal concentration level in soil solution. It was defined that content of heavy metals in three movable forms are represented in the following geochemical units, mg/kg:

in acid soluble form – Mn > Zn > Pb > Cu > V > Ni > Co > Cd; in exchangeable form – Mn > Zn > Pb > V > Co = Ni > Cu > Cd; in water soluble form – Mn > Zn > Pb = V > Co > Ni > Cd > Cu.

The article presents research results on accumulation intensity and the nature of distribution of gross and mobile heavy metals forms in soil and on their migration in the soil profile. The dominant technogenic geochemical unit was extracted: Cd > Hg > Pb > Cu > Zn > Ni > V > Co > Mn. Landscapes with maximum polyelement contamination have been identified.

Keywords: heavy metals, speciation forms, summarized contamination rate, geochemical association, landscape, landscape-geochemical conditions.

А. Сплодитель, канд. геогр. наук, докторант,
Email: asplodytel@gmail.com;
Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. М.П. Семененко НАН Украины,
пр. Акад. Палладина, 34, г. Киев, 03142, Украина

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ТЕРРИТОРИИ ВОЕННОГО ПОЛИГОНА "ОЛЕШКОВСКИЕ ПЕСКИ"

Приведены результаты эколого-геохимических исследований почвенного и растительного покровов территории военного полигона "Олешковские пески", проведедена классификация химических элементов по классам опасности и их сравнение с предельно допустимыми концентрациями. Аналитические работы по определению валового содержания и подвижных форм тяжелых металлов в почвах проведены методом атомной адсорбции и методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS), а также с использованием гамма-активационного и рентгенофлуоресцентного анализов. Интерпретация коэффициентов концентрации соединений тяжелых металлов осуществлена на принципах ландшафтно-геохимического анализа.

Созданная регулярная сетка точек пробоотбора, построенная с учетом ландшафтной структуры территории, обеспечивает контроль за ландшафтно-геохимическими потоками и барьерами. Рассчитан суммарный показатель загрязнения почвенного покрова полигона с учетом различной токсичности элементов. Он достигает максимального значения в районе расположения огневых позиций и котла военного полигона. Средний показатель Zc поверхностного слоя почвы составляет - 32, что соответствует опасном уровню загрязнения.

Исследовано содержание подвижных форм тяжелых металлов в почвенном покрове полигона с целью идентификации токсичных и толерантных уровней концентрации тяжелых металлов и локализации резервных источников элементов в почвах, способных поддерживать оптимальный уровень концентрации в почвенном растворе. Установлено, что содержание тяжелых металлов в трех подвижных формах составляют следующие геохимические ассоциации: в кислоторастворимой форме: Mn> Zn> Pb> Cu> V> Ni> Co> Cd; в обменной: Mn> Zn> Pb> V> Co = Ni> Cu> Cd; в водорастворимой: Mn> Zn> Pb = V> Co> Ni> Cd> Cu.

Приведены результаты исследований по интенсивности накопления и характеру распределения валовых и подвижных форм тяжелых металлов в почвенном покрове, их миграции в профиле почвы. Установлены ландшафты с максимальным полиэлементным загрязнением. Выделено доминирующую техногенную геохимическую ассоциацию: Cd> Hg> Pb> Cu> Zn> Ni> V> Co> Mn.

Ключевые слова: тяжелые металлы, формы нахождения, суммарный показатель загрязнения, геохимическая ассоциация, ландшафт, ландшафтно-геохимические условия.