

<https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2020.1.196979>
УДК 550.424.4

І.В. КУРАЄВА, д-р геол. наук, проф.,

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України,
Просп. Акад. Палладіна, 31, Київ, Україна, 03680

А.О. СПЛОДИТЕЛЬ, канд. геогр. наук, докторант,

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України,
Просп. Акад. Палладіна, 31, Київ, Україна, 03680

E-mail: asploodytel@gmail.com

АКУМУЛЯЦІЯ ТА ПЕРЕРОЗПОДІЛ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У СУЧАСНОМУ ҐРУНТОВОМУ ПОКРИВІ ПРИРОДООХОРОННИХ ТЕРИТОРІЙ

Наведено результати дослідження вмісту забруднювальних речовин у ґрунтах ландшафтів природоохоронних територій на прикладі Національного природного парку “Нижньосульський”. З використанням методів ландшафтно-геохімічних досліджень, аналітичних та картографічних методів отримано та проаналізовано дані про валовий вміст хімічних елементів (нікель, кобальт, цинк, ванадій, свинець, хром, мідь). Аналіз вмісту важких металів у ландшафтних комплексах території Національного природного парку “Нижньосульський” засвідчив його залежність від наявних джерел техногенного забруднення, а також високий ступінь відповідності характеру розподілу важких металів загальним закономірностям цих процесів у ґрунтах відповідних типів.

Результати досліджень показують, що у межах одного виду ґрунтів розподіл важких металів має рівномірно-дисперсний характер, але при цьому коливання вмісту окремих важких металів може сягати від $\pm 7\%$ до $\pm 25\text{—}35\%$. Найбільша здатність до акумуляції виражена у біогенних мікроелементах — марганцю і міді. Відмічено перевищення вмісту кадмію, міді та свинцю порівняно з діючими нормами гранично допустимої концентрації. Відібрані проби ґрунтів на вміст важких металів свідчать, що Сулинська затока знаходиться в незадовільному екологічному стані. На момент дослідження виявлено осередки техногенних забруднень. За результатами ландшафтно-геохімічного аналізу Національного природного парку “Нижньосульський” можна стверджувати, що ця територія з екологічної точки зору є слабо забрудненою і може використовуватися для розвитку рекреаційної діяльності з дотриманням низки вимог.

Результати дослідження впроваджені в практику діяльності Національного природного парку “Нижньосульський” при організації наукової роботи, формуванні туристичних маршрутів, організації рекреаційної інфраструктури. Результати ландшафтно-геохімічних досліджень використовуються керівництвом Національного природного парку “Нижньосульський” при зміні функціонального зонування у “Проекті організації” його території, моніторингу забруднень, оцінки якості та геохімічного обстеження ґрунтів.

Ключові слова: важкі метали; форми знаходження; геохімічна асоціація; ландшафт; ландшафтно-геохімічні умови.

Постановка проблеми

Важкі метали (ВМ) відносять до мікроелементів, які активно задіяні в фізіологічних, біохімічних і геохімічних процесах, що зумовлюють їх локалізацію в ґрунті. При цьому ВМ частко-

во закріплюються і переходять в нерухомий стан, частково — в ґрунтовий розчин, а потім вимиваються або поглинаються рослинами. Велика частка ВМ фіксується у верхній частині ґрунтового профілю, високі концентрації ВМ у ландшафтах природоохоронних територій по-

Цитування: Кураєва І.В., Сплодитель А.О. Акумуляція та перерозподіл важких металів у сучасному ґрунтовому покриві природоохоронних територій. *Geological Journal*. 2020. № 1. С. 58—69. <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2020.1.196979>

роджують ряд екологічних проблем. Накопичення ВМ порушує фізико-хімічну рівновагу і дає поштовх низці процесів, змінюючи ґрунтові властивості: відбувається руйнування ґрунтового поглинаючого комплексу, змінюється структура ґрунту тощо [Алексеев, 1987].

Контроль над забрудненням територій ВМ передбачає обмеження їх вмісту в компонентах ландшафту у кількостях, що не призводять до негативних екологічних наслідків [Жовинський та ін., 2005]. Найбільш ефективні способи зниження екологічного ризику від забруднення ВМ можна визначити шляхом проведення комплексних досліджень. Інформативними у таких дослідженнях є визначення процесів накопичення та перерозподілу ВМ у ґрунтах і особливості їх фізико-хімічної міграції, які характеризують здатність елементів переходити в суміжні середовища, зокрема в рослини та ґрунтові води.

Матеріал і методи досліджень

Зразки ґрунту для вивчення вмісту та латерального перерозподілу ВМ відбирали з верхнього гумусного горизонту методом “конверта” по ландшафтно-геохімічній катені. Аналітичні роботи з визначення валового вмісту та рухомих форм ВМ у ґрунтах виконано методом атомної адсорбції на спектрометрах С-115, “Сатурн-3” та методом мас-спектрометрії з індуктивно зв’язаною плазмою (ICP-MS) на аналізаторі ELEMENT-2 (Німеччина) в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України та Національному науковому центрі “Інститут ґрунтознавства та агрохімії імені О.Н. Соколовського”. Окремі визначення рухомих форм мікроелементів одержано на приладах М = 3030 (“Перкін-Ельмер”, США) і М = 1800 (“Хітачі”, Японія), а також з використанням гамма-активаційного та рентгенфлуоресцентного аналізів. Аналіз та інтерпретацію коефіцієнтів концентрації сполук ВМ здійснено на ландшафтно-геохімічних засадах.

Відбір проб ґрунтів виконано у кілька етапів у весняно-осінній період 2015—2017 рр. Відбір зразків рослин проведено рівномірно з усіх обстежуваних ділянок у двох діагональних напрямках. Загалом було відібрано 2037 зразків ґрунту. Для оцінки ступеня небезпечності

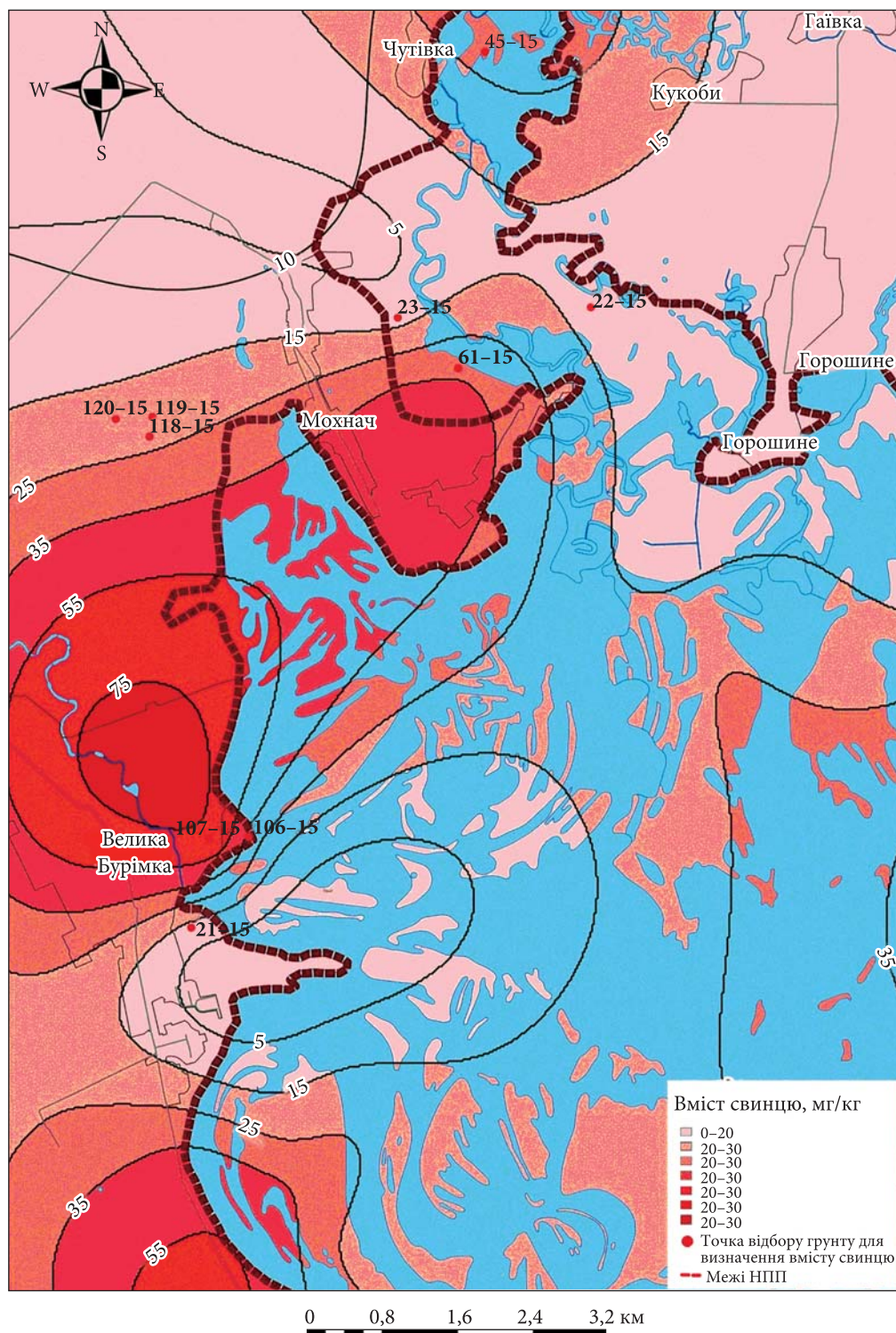
елемента-забруднювача використано коефіцієнт концентрації — співвідношення між концентрацією поллютанту та його фоновим вмістом і сумарний показник забруднення (Z_c), за Ю.Е. Саєтом [Саєт и др., 1990]. Оцінку екологічного стану ґрунту за вмістом у ньому рухомих форм ВМ проведено шляхом порівняння фактичного їх вмісту у ґрунті за такими показниками, як гранично допустима концентрація (ГДК) та геохімічний фон для кожного типу ґрунту.

Одержані результати та їх обговорення

Для території Національного природного парку (НПП) “Нижньосульський” нами досліджено закономірності латерального і радіального перерозподілу та поведінки ВМ у ґрунтах як найбільш чутливої складової ландшафту. Серед ландшафтів території домінують ландшафтні урочища сегментно-гривистих та сегментно-острівних заплавл. У ґрунтовому покриві цих урочищ переважають алювіальні дернові, зазвичай солонцюваті, подекуди карбонатні, оглеєні в нижній частині профілю ґрунти.

Структурно-функціональна неоднорідність ландшафтів території НПП, відмінні типи взаємодій та напрямків міграційних потоків призводять до нерівномірного перерозподілу мікроелементів та їх сполук у латеральному та радіальному напрямках. Латеральні міграційні потоки сприяють просторовій неоднорідності ландшафтів. В свою чергу, радіальна неоднорідність ландшафтів відображає характер взаємодії та співвідношення між його компонентами типу “ґрунт—ґрунотвірна порода”, “ґрунт—поверхневі води”, “ґрунт—рослина” та ін. [Жовинський, Кураєва, 2012; Жовинський та ін., 2005].

Детально вивчено ландшафти моренно-лесових та лесових терасових рівнин з чорноземами глибокими малогумусними поверхнево слабосолонцюватими легко-середньосуглинковими та з солонцями лучно-чорноземними глибокими середньосуглинковими на моренних та лесових суглинках, дернові слаборозвинені піщані ґрунти різного ступеня оглеєння на флювіогляціальних пісках та алювіальні дернові глеюваті глибоко-сильносолонцюваті ґрунти на відкладах різного гранулометричного складу.



Розподіл свинцю у сучасному ґрунтовому покриві території НПП “Нижньосулський”
Lead distribution in the modern soil cover of the territory of National Nature Park “Nyzhnyosulskyi”

Антропогенний вплив, крім сільськогосподарської діяльності, пов'язаний тут із великими підприємствами, зокрема ВАТ “Полтавський гірничо-збагачувальний комбінат” (м. Комсомольськ), АТ “Укртатнафта” (м. Кременчук),

ВАТ “Кременчуцький сталеливарний завод”, ТОВ ТФ “Кременчук-нафтопродукт” (АЗС № 55, Чорнобаївський район), ПАТ “Укрнафта” (АЗС № 230/05, с. Іркліїв, Чорнобаївський район), ПАТ “Укртрансгаз” (с. Мала Бурімка,

Чорнобаївський район), склад отрутохімікатів ВАТ “Хорольська сільгоспхімія” тощо.

Відходи підприємств складають речовини I—IV класів небезпеки. Зокрема, лампи ртутні відпрацьовані, масла та моторні мастила, шлак цинку, відпрацьована рентгенплівка та мастильні рідини, стружка чорних металів, відпрацьовані електроди та батареї свинцевих акумуляторів, шлам гальваніки, брукт кольорових металів (алюмінію, міді, латуні, бронзи, нікелю, стружка алюмінію), мул карбиду та ін.

У пробах ґрунту, відібраних на території НПП, найвищим виявився валовий вміст свинцю (див. рисунок). Концентрація свинцю становить 25—40 мг/кг і перевищує фон та ГДК, показники яких 8—10 та 30 мг/кг. Було зафіксовано підвищений вміст валових форм міді, титану, хрому.

Перевищення фону практично у всіх досліджуваних зразках ґрунтів зафіксовано для ванадію (вміст сягає 50—60 мг/кг) і титану (3000—4000 мг/кг). Вміст цих хімічних елементів знаходиться у межах ГДК, однак інколи отримані значення перевищують його — відповідно 60—70 та 5700 мг/кг [Саєт и др., 1990]. Близькою до фонові є кількість у ґрунті нікелю (6—8 мг/кг) та кобальту (3—5 мг/кг), а у точках 101—15, 107—15, 108—15, 129—19 зафіксовано незначне перевищення їх фонових значень.

Концентрація молібдену та цинку відносно невисока (відповідно 1—2 та 50 мг/кг) і знаходиться нижче фонових значень. Однак для цинку характерні локальні перевищення у точках моніторингу 32—15, 102—15, 110—15, 113—15, 129—15 (80—100 мг/кг).

Аналіз даних показує, що розподіл ВМ у ґрунтах має рівномірно-акумулятивний характер, але при цьому можна виділити кілька основних закономірностей, які простежуються й у межах досліджуваної території:

- Розподіл свинцю принципово відрізняється від розподілу інших ВМ, що підлягали аналізу. Сполуки свинцю зосереджені переважно у гумусовому профілі з поступовою перманентною міграцією в перехідні горизонти, що свідчить про його екзогенне походження. Останнє може бути зумовлене використанням бензинового палива, для добування і переробки нафтопродуктів, а також відходами свинцевих батарей та електродів.

- Цинк та мідь здебільшого локалізовані у верхньому перехідному профілі, а також у гумусовому горизонті. Свідченням такого розподілу є ендегенне походження зазначених ВМ унаслідок трансформації ґрунотвірних порід.

- Лужні умови сприяють зменшенню вмісту рухомих форм усіх досліджуваних елементів-забруднювачів. Однак впливу рН на поведінку хрому не виявлено. У міді, свинцю, нікелю у відновному глейовому середовищі концентрація рухомих форм знижується, у цинку — дещо зростає.

- Вміст рухомих форм міді, цинку, свинцю, хрому, нікелю збільшується відповідно до вмісту рухомого заліза та, як правило, веде до накопичення рухомих форм цих елементів.

- Значний вплив на поведінку ВМ мають рухомі форми марганцю, із збільшенням концентрації яких зростає кількість рухомих форм кобальту, цинку, свинцю, нікелю та зменшується — міді та хрому.

- Рухомі форми марганцю, хрому, нікелю мають пряму позитивну залежність з їх валовими концентраціями. Для міді характерна зворотна залежність між цими показниками, а у свинцю і цинку вона відсутня. Поведінка міді вирізняється найбільшою індивідуальністю, тому відстежити її закономірності не вдалося.

Валові концентрації металів у ґрунтовому профілі алювіальних дернових супіщаних ґрунтів знижуються в 1,5—2 рази в порівнянні з такими суглинкових аналогів. Найвиразніше ця закономірність проявляється у хрому, ванадію, нікелю, цинку, слабше на зміну гранулометричного складу горизонтів реагують концентрації міді і плюмбуму. Гумусові горизонти алювіальних супіщаних ґрунтів характеризуються менш контрастним зниженням валових концентрацій металів порівняно з такими суглинкових ґрунтів. Це свідчить про конвергенцію вмісту елементів у гумусових горизонтах ґрунтів на різних ґрунотвірних породах [Веригина, 1964; Виноградов, 1957; Воробьева и др., 1980]. Вміст рухомих форм марганцю, свинцю, міді, цинку в супіщаних ґрунтах в 2—3 рази, а хрому, нікелю в 10—15 разів нижче в порівнянні з такими суглинкових.

У чорноземах типових та дернових суглинкових ґрунтів ґрунотвірною породою є лесовидні суглинки, що підстилаються мореною. Вміст гумусу трохи вище — від 1,5 до 3,3 %. Величина рН практично однакова для обох типів

ґрунтів, однак для дернових ґрунтів її варіабельність суттєво вища — від 4 до 6,1. Це сприяє накопиченню катіонів ВМ через зменшення їх міграційної здатності при закріпленні у ґрунтово-поглинальному комплексі. Валовий вміст металів у чорноземах типових малогумусних суглинкових ґрунтів у середньому на 30—40 % вище, ніж у дерново-підзолистих суглинкових ґрунтах, що, ймовірно, зумовлено внутрішньоґрунтовим стоком. Валовий вміст у точках відбору зразків вище фонових значень, подекуди фіксувалися перевищення ГДК: Ni — 60 мг/кг (при фонових показниках 22 мг/кг); Ti — 3000 мг/кг (2250 мг/кг); V — 50—60 мг/кг (41 мг/кг); Cr — 50—60 мг/кг (49 мг/кг); Cu — 80—100 мг/кг (12-16 мг/кг); Pb — 40—50 мг/кг (10 мг/кг).

Абсолютні значення рухомих форм металів і їх рухливість в дернових ґрунтах близькі до відповідних значень алювіальних суглинкових ґрунтів, тільки у хрому вміст у гумусовому горизонті майже в 2 рази нижче. Варіабельність рухомих форм металів також зберігається на попередньому рівні у більшості елементів, крім свинцю і хрому, у яких вона зростає в 1,4—2,2 рази. Дернові піщані ґрунти на флювіогляціальних пісках за абсолютним вмістом валових і рухомих форм металів близькі до таких дерново-підзолистих ґрунтів з аналогічним гранулометричним складом.

Алювіальні дернові глеуваті солонцюваті супіщані ґрунти характеризуються шаруватістю ґрунотвірних відкладів, наявністю похованих гумусових горизонтів, підвищеним вмістом гумусу — 1,9—2,96 %. Вплив ґрунтових вод проявляється в оглеєнні нижньої частини або всього профілю, а також у лужності ґрунтового розчину. Тому для нижніх горизонтів характерна відновна слаболужна ($pH > 7$) реакція. Зважаючи на легкий гранулометричний склад ґрунотвірних відкладів та значний ухил днища долини р. Сула, рухомі форми ВМ виносяться з алювіальних ґрунтів, тому тут їх в 1,3—1,5 рази менше, ніж у ґрунтах надзаплавнотерасових рівнин, за винятком нікелю. Найбільшу концентрацію ВМ мають алювіальні дернові глейові ґрунти. Це пояснюється осадженням елементів, що надходять з внутрішньоґрунтовим бічним стоком.

Серед болотних ґрунтів переважають торф'яно-глейові ґрунти низинних боліт у старо-

річних зниженнях. У цих ґрунтах поряд з ґрунтовими водами досить значну роль відіграють специфічна болотна рослинність, яка визначає кислу реакцію середовища верхнього горизонту — pH 4,7—5,4, і накопичення органічної речовини. Вміст більшості металів у болотних ґрунтах майже не відрізняється від такого в дернових суглинкових ґрунтах, за винятком міді і марганцю. Валовий вміст міді (50—100 мг/кг) в 8—10 рази, а марганцю (660 мг/кг) в 2—3 рази вище фонових показників — відповідно 5,3 та 166 мг/кг.

Закономірності радіального перерозподілу ВМ по генетичних горизонтах характерних ґрунтів території НПП досліджено на прикладі точок комплексного опису. У досліджуваних ґрунтових профілях зафіксовано подібні тенденції радіального перерозподілу ВМ. Зокрема, вміст свинцю зростає вниз по профілю. Мідь зазвичай акумулюється у верхньому горизонті ґрунту, що пояснюється антропогенним впливом, а також її біоаккумуляцією. Це підтверджується і нашими дослідженнями. Вилугуються також сполуки хрому разом із низхідними потоками вологи. Вміст нікелю практично не змінюється по профілю досліджуваних ґрунтових розрізів. Наведені дані про розподіл забруднювачів у ґрунтового покриві ландшафтів території НПП є прикладом, який ілюструє актуальність еколого-геохімічного аналізу, особливо для природоохоронних територій.

Свинець. Фоновий вміст свинцю у ґрунтах залежить від його концентрації в ґрунотвірних породах [Алексеев, 1987; Sillanpaa, 1972]. Основні компоненти ґрунту, що зв'язують свинець, — це карбонати, глинисті мінерали, оксиди заліза і марганцю, а також гумус [Саєт і др., 1990]. Органічна речовина, особливо високомолекулярні гумінові кислоти, найбільше впливають на іммобілізацію свинцю, ніж карбонати або гідроксиди, які осідають в ґрунті тільки при високих pH . Тому для більшості ґрунтів характерна локалізація свинцю в поверхневих гумусових горизонтах [Sillanpaa, 1972].

Валовий вміст свинцю у ґрунтах НПП у середньому становить 15—20 мг/кг (фон 10 мг/кг) і коливається від 6 мг/кг у дернових шаруватих супіщаних, дерново-слабопідзолистих глейових піщаних до 80 мг/кг у солонцях лучно-чорноземних глибоких хлоридно-сульфатних серед-

ньосуглинкових та чорноземах типових малогумусних легкосуглинкових слабосолоділих.

Вміст валових та рухомих форм цього елемента підвищується від ясно-сірих ґрунтів до солонців кіркових пропорційно до поважчання гранулометричного складу як материнської породи, так і самих ґрунтів, та до збільшення вмісту у них органічної речовини. Перманентно високим вмістом валового свинцю характеризуються чорноземи типові малогумусні, лучно-чорноземні солонцюваті, лучні солонцюваті, солонці коркові — 40—80 мг/кг, мінімальним — 8—10 мг/кг — дерново-підзолисті супіщані ґрунти, сформовані на бідних на свинець флювіогляціальних і давньоалювіальних відкладах. Високі коефіцієнти варіації цього елемента свідчать про нерівномірність і мозаїчність його розподілу, що є наслідком антропогенного походження. Мінімальні концентрації рухомих форм свинцю характерні для ґрунтів легкого гранулометричного складу. Під час моніторингових спостережень за екологічним станом ґрунтового покриву території НПП особлива увага була приділена насамперед оцінці рівнів вмісту у ґрунті рухомих форм свинцю як найбільш вірогідних потенційних забруднювачів території.

Стратегію ґрунтового покриву відіграє вирішальну роль в розподілі свинцю у ґрунтах території НПП. Так, чорноземи глибокі малогумусні карбонатні легко-середньосуглинкові, які сформувалися на лесовидних суглинках, містять свинцю в середньому 3,2—3,6 мг/кг, а алювіальні дернові середньо-слабосолонцюваті піщано-супіщані на алювіально-флювіогляціальній піщаній товщі — 2,4—2,9 мг/кг ґрунту. У чорноземах солонцюватих вміст рухомих форм є значно вищим — 4,2—4,7 мг/кг ґрунту.

У ґрунтах досліджуваної території найвищий коефіцієнт рухомості був спостережений у лучно-болотних оторфованих середньосуглинкових ґрунтах — 18 %, у чорноземах звичайних — 7—8 %. Найнижчими рівнями рухомості свинцю характеризувалися дернові слабоборозвинені піщані, а також дернові намиті поверхнево-слабосолонцюваті та солончакові карбонатні легкосуглинково-супіщані ґрунти (2,6—3,2 %).

Рухливість свинцю сильно варіює під впливом процесів відновлення, зумовлених високою вологістю або підтопленням території во-

дами Кременчуцького водосховища. Встановлено, що текстура ґрунту слабо впливає на рухливість, зокрема збільшення частки піщаних фракцій викликає лише незначне збільшення вмісту розчинних форм свинцю.

Останнє пояснює відсутність у вивчених нами ґрунтах зв'язку між концентраціями валових і рухомих форм свинцю. Зростанню концентрацій рухомого свинцю сприяє вміст гумусу, рухомі форми заліза і марганцю. У ґрунтах просторові коливання рухомого свинцю також не зв'язані з його валовим вмістом і визначаються величиною рН та вмістом рухомих форм заліза і марганцю. Деякий вплив має органічна речовина та окисно-відновні умови. Між вмістом рухомих форм свинцю і марганцю встановлена пряма залежність. Вплив рН досить опосередкований. При великих концентраціях рухомого заліза рухливість свинцю зменшується з ростом рН, що можна пояснити збільшенням міцності гідроксидів заліза в лужних умовах. Коли роль гідроксидів заліза невелика, максимум рухомого свинцю спостерігається при рН 7,1—8. Поза цього діапазону рН рухливість свинцю помітно зменшується. У гумусових оглеєних горизонтах вміст рухомого свинцю знижується із зростанням вмісту гумусу. Це свідчить про зменшення рухливості органічних комплексів свинцю в відновних умовах. Окисно-відновні умови мінеральних горизонтів не впливають на вміст рухомих форм свинцю. У кислому середовищі максимум рухомих форм свинцю спостерігається при великих показниках вмісту рухомих заліза і марганцю. Мінімальна кількість рухомого свинцю фіксується в лужному діапазоні рН і в відновних умовах при невеликих концентраціях рухомих форм заліза і марганцю та високим вмістом органічної речовини. Отже, кислотнолужні умови і рухомі форми заліза є найбільш важливими факторами, які регулюють акумуляцію рухомих форм свинцю на території НПП. Деякий вплив на цей процес має вміст органічної речовини. Свинець є найпоширенішим серед досліджуваних елементів-забруднювачів для ландшафтів території НПП.

Основними джерелами надходження свинцю є викиди автомобільного транспорту, хімічні засоби захисту рослин, до складу яких він входить, та осади промислових і побутових стічних вод. У перших свинець міститься

у вигляді твердих частинок галогенідів і оксигалогенідів ($PbCl_2$, $PbClBr$, PbO , $PbBr_2$, PbO , $PbClBr$, PbO , $PbClBr$), сульфатів і фосфатів свинцю. Велика частка свинцю привноситься в гідросферу зі стічними водами рудозбагачення, приладобудівної, електротехнічної, нафтопереробної та хімічної промисловості. У стічних водах і забруднених атмосферних опадах свинець наявний у вигляді $Pb(OH)_2$, $PbOH^+$, $PbCO_3$, $PbSO_4$, PbF^+ , PbS^+ , а також органічних сполук. У процесі інфільтрації стічних вод і забруднених атмосферних опадів спостерігається осадження $Pb(OH)_2$ і сорбція свинцю породами [Жовинський та ін., 2005; Кабата-Пендіас, 1989; Саєт и др., 1990]. Високий вміст свинцю пояснюється не лише наявністю викидів автомобільного транспорту, а й інтенсивним використанням сільськогосподарської техніки на аграрних угіддях, що займають прилеглі до території НПП ділянки.

Мідь. Фоновий вміст цього елемента в ґрунтах залежить від його концентрації в ґрунтоутвірній породі та від сукупності ґрунтоутвірних процесів. Здатність ґрунтів утримувати мідь у зв'язаному чи розчиненому стані залежить від характеру і кількості органічних сполук, мінерального складу ґрунту, ступеня опідзоленості та вилуговування. Різна валентність міді визначає пряму залежність її міграційних властивостей від окисно-відновних умов [Веригина, 1964; Саєт и др., 1990].

Для ґрунтів території НПП характерний підвищений вміст міді. Особливо високою концентрацією міді характеризуються чорноземі глибокі малогумусні легко-середньосуглинкові поверхнево середньосолонцюваті — 500 мг/кг за значення ГДК 26 мг/кг. Також перевищення нормативних показників міді виявлено у ясносірих опідзолених супіщаних ґрунтах. Вони мають підвищений вміст як рухомої, так і потенційно доступної міді (1,6—15 мг/кг). Дещо нижчим є вміст міді у дерново-підзолистих піщаних та лучних солонцюватих ґрунтах (8—10 мг/кг). Вміст рухомої (міцнофіксованої) міді знаходиться в інтервалі від 1,5—2,6 мг/кг із середнім значенням $\pm 1,8$ мг/кг. Високі концентрації валової міді — 30—100 мг/кг — вміщують дернові глейові, лучно-чорноземні солонцюваті, лучні та болотні ґрунти, а мінімальні — 8—10 мг/кг — дерново-підзолисті піщані і супіщані ґрунти, сформовані на дав-

ньоалювіальних і флювіогляціальних відкладах.

Середній вміст рухомих форм міді у цих ґрунтах становить 6 ± 3 мг/кг із значними коливаннями від 1,2 до 15 мг/кг. Більш високі коефіцієнти варіації характерні переважно для глеуватих і глейових різновидів ґрунтів.

Отримані результати свідчать про те, що вплив на розподіл рухомих форм міді в ґрунтах території НПП має її валовий вміст, концентрації рухомих форм марганцю і заліза, а також окисно-відновні умови. Залізо сприяє накопиченню рухомих форм міді, а марганець, навпаки, зменшує її кількість. Це свідчить про високу міцність зв'язку міді з гідроксидами марганцю, і меншу — з гідроксидами заліза. В оглеєних ґрунтах концентрація рухомих форм міді збільшується і досягає максимуму в горизонтах з високим вмістом рухомих форм марганцю і заліза. Для цих умов характерний негативний зв'язок між валовим вмістом міді та її рухомими формами. Присутність органічної речовини сприяє акумуляції рухомих форм міді, причому міцність адсорбції, мабуть, збільшується зі зростанням ступеня гуміфікації [Жовинський, Кураєва, 2012; Жовинський та ін., 2005; Кабата-Пендіас, 1989; Sillanpaa, 1972].

З підвищенням концентрації рухомого марганцю рухливість міді зменшується. Останнє можна пояснити збільшенням частки асоційованих з марганцю форм міді, які не розчиняються НС1. Вплив рухомого заліза на поведінку міді має протилежну спрямованість. При невисокому вмісті заліза більше інтенсивне накопичення рухомої міді відзначається в гумусових горизонтах, а при великому вмісті заліза — в мінеральних. Очевидно, причиною цього є підвищена мобільність гідроксидів заліза. Вони легко відновлюються або розчиняються агресивною органічною речовиною і поступово виносяться з гумусових горизонтів, що веде до звільнення раніше осаджених з ними сполук міді.

В оглеєних горизонтах максимум рухомих форм міді приурочено до мінеральних горизонтів з найбільшим валовим вмістом міді і рухомого заліза та найменшим — марганцю. Мінімальна кількість рухомої міді характерна для оглеєних органогенних горизонтів з великим вмістом рухомих форм марганцю і заліза. Згідно з літературними даними, важливою осо-

бливістю міді є її здатність міцно з'єднуватися з органічною речовиною. Тому сполуки міді малорухливі і їх валовий вміст слабо варіює в ґрунтовому профілі.

Забруднення міддю ґрунтового покриву території НПП "Нижньосульський" спричинене не лише техногенними чинниками, а привнесенням цього елемента з добривами і пестицидами через неконтрольоване їх застосування на прилеглих територіях, що підлягають інтенсивному сільськогосподарському використанню. Основна кількість міді входить до складу аерозолів. Вони представлені частинками халькозину, ковеліну, халькопїриту, борніту. Крім того, значна кількість міді знаходиться у сорбованому стані на частинках глинистих мінералів. Перехід міді в рідкі атмосферні опади відбувається в процесі окиснення і вилуговування її з твердих частинок.

Хром. Вміст хрому в ґрунті залежить від складу материнських порід, однак на сучасному етапі зростання концентрації сполук хрому у верхньому гумусному горизонті ґрунту зумовлено техногенним впливом. Геохімічні властивості хрому, як і більшості ВМ, залежать головним чином від ступеня його окиснення та кислотно-лужних умов. У ґрунтах наявний переважно Cr^{3+} , сполуки якого в слабкокислому середовищі малорухливі, а при рН 5,5 майже повністю випадають в осад [Саєт и др., 1990]. Небезпечнішим є Cr^{6+} , оскільки це канцероген першого класу безпеки [Глазовская, 1994], що є міграційно активним як у кислих, так і лужних ґрунтах [Sillanpaa, 1972].

У ґрунтовому покриві НПП вміст валових форм хрому відносно високий (у середньому 34—42 мг/кг), а коливання концентрації є значними — 6—80 мг/кг. Мінімальний вміст ґрунту — 6 мг/кг — виявлено в окремих виділах болотних солонцюватих ґрунтів, а максимальний — 80 мг/кг — у середній частині схилу яру поблизу с. Михайлівка Чорнобаївського району у дернових солончакуватих слабозмитих легкосуглинково-супіщаних ґрунтах (с. Михайлівка, Чорнобаївський район, Черкаська область) та у крайовій частині надзаплавної тераси, яка виходить на заплаву р. Сула (с. Плехів Оржицького району) у лучно-чорноземних середньосолонцюватих середньосуглинкових ґрунтах на похованих торф'яно-болотних ґрунтах.

Встановлено, що середній вміст валових форм хрому у ґрунтах НПП, зокрема у чорноземах солонцюватих, солонцях кіркових та лучно-чорноземних ґрунтах, становить 30—40 мг/кг. Виявлено незначні концентрації вмісту хрому в окремих ґрунтах. Більша кількість цього елемента відповідає темно-сірим опідзоленим глеюватим легкосуглинковим та ясно-сірим опідзоленим супіщано-легкосуглинковим ґрунтам, поширеним на лесовій надзаплавно-терасовій рівнині, та чорноземам глибоким малогумусним легко-середньосуглинковим поверхнево середньосолонцюватим — 50—60 мг/кг, а менша — болотним глибокосильносолонцюватим, лучно-болотним середньосуглинковим, лучно-болотним торф'яним середньосуглинковим — 6—10 мг/кг та дерново-слабопідзоленим піщаним ґрунтам — 8 мг/кг.

У ґрунтовому покриві території НПП вміст рухомих форм хрому більш рівномірний, з коливаннями від 0,1 до 3,7 мг/кг залежно від типу ґрунту і вмісту гумусу.

В чорноземах типових малогумусних рівень вмісту рухомих форм хрому сягає до 2,4 мг/кг. У дернових слабозвинених ґрунтах концентрація рухомих форм хрому знижується до 1,3 мг/кг. Солонці лучно-чорноземні та солоді болотні містять рухомих форм хрому від 2,9 до 3,4 мг/кг, алювіально-дернові та дерново-глеївові — до 1,5 мг/кг, лучно-болотні та торф'яно-болотні — 2,7—3,2 мг/кг, дерново-підзолисті — до 0,5 мг/кг.

У досліджуваних ґрунтах території НПП "Нижньосульський" не виявлено прямої залежності між концентрацією рухомих форм хрому та окисно-відновними умовами, але було зафіксовано вплив рухомих форм марганцю і заліза. Кількість рухомого хрому прямо пропорційна його валовому вмісту, причому при концентрації рухомого марганцю до 700 мг/кг, характерної для нижньої частини ґрунтових профілів, коефіцієнт пропорційності позитивний, при більш високих — негативний.

Зростання рухомого заліза, а також зменшення кислотності ґрунту призводять до накопичення рухомих форм хрому. В усіх ґрунтах концентрація рухомого хрому визначається вмістом його валових форм, органічної речовини та рухомих форм марганцю і заліза. Між вмістом валових і рухомих форм хрому існує позитивний взаємозв'язок, однак при надлиш-

ку рухомого марганцю він виражений слабо. У мінеральних горизонтах встановлено максимум рухомих форм хрому, що можна пояснити виносом хрому в нижню частину профілю в складі мулистої фракції. Одночасно з ростом рухомого заліза відбувається збільшення концентрацій рухомого хрому, який, мабуть, входить до складу оксидів і гідроксидів заліза. У ряді випадків це підтверджується близькістю розподілів вмісту рухомих форм хрому і заліза.

Таким чином, результати дослідження виявили типовість поведінки заліза і хрому в ґрунтах вивченої території. Вони також вказують на важливу роль рухомих сполук марганцю та органічної речовини в міграції сполук хрому.

Основні джерела забруднення території сполуками хрому — відходи підприємств текстильної промисловості, зварювання нержавіючої сталі тощо [Глазовская, 1994].

Цинк. Аналітичні дослідження демонструють, що ґрунти на території НПП локально вміщують високі кількості валового цинку, які досягають 80—100 мг/кг. Досить високий вміст валових форм цинку зафіксовано для заплави підвищеного рівня з дерновими глейовими солонцюватими, алювіальними дерновими глеюватими супіщаними середньо-слабосолонцюватими та болотними глибокими сильносолонцюватими ґрунтами на території сіл Онішки, Лящівка, де середній коефіцієнт концентрації цього елемента досягає 45 %. Ґрунтовий покрив на території НПП “Нижньосульський” містить відносно високі кількості рухомого цинку, коефіцієнт концентрації якого в ґрунтах у середньому не перевищує 11 мг/кг, а понад 25 % обстежених площ містить від 15 до 28 мг/кг цього елемента.

В ґрунтах парку спостерігалось й перевищення кількості валових форм цинку від 1 до 4 разів порівняно з його фоновим вмістом (39—50 мг/кг). Проте 73 % обстежених ділянок характеризуються низькою його концентрацією — до 50 мг/кг.

Аналізуючи представлені результати досліджень вмісту цинку в ґрунті, бачимо, що його кількість у шарі 0—10 см у середньому становить 60—80 мг/кг, максимальне його значення зафіксовано на рівні 100 мг/кг. Концентрація полютанту в 11—20-сантиметровому шарі ґрунту коливається від 50 до 60 мг/кг. На підставі результатів досліджень можна сказа-

ти, що вміст цинку в 21—30-сантиметровому шарі ґрунту суттєво не зростає, а його концентрація варіює від 47 до 52 мг/кг. Аналіз вмісту цинку в поверхневому горизонті ґрунтів території парку дозволив встановити тенденційне підвищення його концентрації з глибиною в межах досліджуваної частини ґрунтового профілю, що пов'язано з особливостями міграції зазначеного забруднювача.

В ґрунтах парку провідну роль в накопиченні рухомих форм цинку відіграють відновні умови, що виникають при появі верховодки, а також наявність вмісту рухомих форм марганцю і заліза. Кожен з цих елементів окремо сприяє мобілізації цинку, однак одночасне збільшення їх концентрацій приводить до зменшення вмісту рухомого цинку.

Валовий вміст цинку та кількість органічної речовини не впливають на вміст його рухомих форм. В окисних умовах єдиний діючий фактор — концентрація рухомого заліза. В оглеєних горизонтах на кількість рухомого цинку впливає вміст рухомого марганцю та значення рН. Зміна реакції середовища з кислої на нейтральну або слаболужну викликає незначне зменшення рухомого цинку. В середньому цей показник становить 4—7 мг/кг.

Максимальний вміст рухомого цинку спостерігається у відновних кислих умовах при високих концентраціях заліза та марганцю, мінімальне — у відновних лужних при невеликих концентраціях заліза і марганцю. Результати досліджень повністю відповідають існуючим уявленням про процеси і механізми мобілізації цинку в ґрунтах.

Цинк акумулюється в поверхневих горизонтах, де сорбується органічною речовиною та глинистими частинками, причому при рН < 7 відбувається катіонний обмін, а при рН > 7 — хемосорбція [Кабата-Пендіас, 1989; Саєт і др., 1990; Sillanpaa, 1972]. У лужних умовах цинк адсорбується найбільш сильно, також можливе включення цинку в решітку глинистих мінералів [Жовинський та ін., 2005]. У кислому середовищі адсорбція іона цинку слабшає за рахунок конкуренції з боку інших іонів, що призводить до десорбції з твердої фази в ґрунтовий розчин і до вилуговування цинку [Глазовская, 1994; Жовинський, Кураєва, 2012; Sillanpaa, 1972]. Очевидно, утворення органічних комплексів і осадження цинку у вигляді гідро-

кисидів, карбонатів і сульфідів не мають великого значення, однак, на думку інших дослідників, органічна речовина впливає на поведінку цинку. На першій піщаній надзаплавнотерасовій рівнині (острів Жовнині) у дернових слабопідзолистих слабоглеуватих піщаних ґрунтах з вмістом гумусу 0,8 % рухомість цинку складала 8—10 %. Фракція фульвокислот і низькомолекулярних гумінових кислот утворює розчинні комплекси і хелати з цинком, таким чином збільшуючи його рухливість. Гумати нерозчинні при $\text{pH} < 7$, а в лужних умовах вони розчиняються, але поведуться як колоїди [Жовинський та ін., 2005; Кабата-Пендіас, 1989]. Багато авторів відзначають, що адсорбція цинку на гідроксиди марганцю і заліза починається з pH близько 5 і зростає зі зменшенням кислотності. При цьому ємність адсорбції швидко досягає насичення, що пояснює відсутність кореляції між вмістом валових і рухомих форм цинку. В нейтральних і слаболужних ґрунтах цинк у великих кількостях міцно утримується оксидами заліза, а також знаходиться в вигляді осаду гідроксиду цинку [Глазовская, 1994].

Джерелом цинку на території парку є промислові та побутові відходи, пестициди. В атмосферу цинк надходить із пилом кар'єрів відкритих розробок рудних родовищ, теплоенергетики, а також з пилом хвостів рудозбагачувальних комбінатів [Sillanpää, 1972]. Міграція цинку в атмосфері відбувається у складі аерозолів.

Нікель. Мозаїчність ґрунтового покриву території НПП відіграє вирішальну роль у розподілі нікелю, вміст якого залежить від його кількості в ґрунотвірній породі. Аналіз проведених досліджень засвідчує чітку тенденцію збільшення його валового вмісту в ґрунтах території парку.

Зростання валового вмісту нікелю характеризується відносно рівномірним розподілом — від 5—10 мг/кг у дерново-підзолистих піщаних до 30—60 мг/кг у чорноземах типових малогумусних солонцюватих та лучно-чорноземних солонцюватих ґрунтах.

Найбільший вміст валових форм зафіксовано в темно-сірих опідзолених глеуватих легкосуглинкових — 30 мг/кг, чорноземах глибоких малогумусних легко-середньосуглинкових поверхнево середньосолонцюватих — 60 мг/кг,

чорноземах лучних легкосуглинкових сильно-солонцюватих — 30—40 мг/кг та лучно-чорноземних середньосолонцюватих середньосуглинкових ґрунтах — 60 мг/кг.

Перманентні підвищення валового вмісту протягом 2015—2019 рр. характерні для дернового слабоглеуватого карбонатного глибокого солонцюватого та алювіального дернового глеуватого супіщаного середньо-слабосолонцюватого ґрунту — 30—40 мг/кг.

Встановлено, що характер розподілу рухомих форм нікелю у ґрунтового покриві є відмінним від розподілу його валового вмісту. Більшим (до 13 мг/кг) вмістом рухомих форм характеризуються торфво-болотні солончакові супіщано-суглинкові ґрунти. Так, у чорноземах осолоділих легко-середньосуглинкових середній вміст становить 4—5 мг/кг, а у солодах лучних солончакових легкосуглинкових — до 8 мг/кг.

Найменший вміст рухомих форм нікелю (до 2 мг/кг) встановлено для дерново-слабопідзолистих супіщаних ґрунтів і дерново-підзолистих оглеєних ґрунтів.

Подальше підвищення (до 2,5—3 мг/кг ґрунту) їх вмісту виявлено у супіщаних різновидах. За даними аналізу ступеня рухомості нікелю у ґрунтах встановлено, що коефіцієнт рухомості цього елемента у ґрунтах становить 14 % для сірих і ясно-сірих супіщано-легкосуглинкових ґрунтів, 8—10 % — для чорноземів опідзолених важкосуглинкових, 15—23 % — для лучно-болотних.

Максимальні значення рухомого нікелю приурочені до гумусових горизонтів ґрунту. У глейових горизонтах при високих концентраціях рухомого заліза (понад 4000 мг/кг) відбувається помітне зниження рухомих форм нікелю в порівнянні з неоглеєними, а якщо рухомого заліза менше 4000 мг/кг, то спостерігається його підвищення.

Важливим фактором розподілу нікелю між розчином і твердою фазою ґрунту є pH , менш вагомими чинниками є вміст глинистих частинок і гідроксидів марганцю і заліза [Sillanpää, 1972]. Рухливість нікелю зростає при зменшенні pH , особливо нижче 6, та при зменшенні ємності катіонного обміну. Тому найвищі показники вмісту нікелю спостерігаються в суглинкових ґрунтах та торфовищах — 17—19 мг/кг. При цьому вважається, що органічна речовина здатна мобілізувати нікель з карбонатів

і оксидів, а також зменшити його сорбцію глинистими сполуками, але ступінь зв'язування цього металу органічними лігандами не може бути високим [Саєт и др., 1990; Sillanpaa, 1972].

Зростання рН сприяє акумуляції рухомого нікелю, а між концентраціями рухомих форм нікелю і марганцю простежується пряма залежність. Мінімум рухомого нікелю спостерігається в органогенних горизонтах болотних ґрунтів.

У досліджуваних ґрунтах вміст рухомих форм нікелю корелює з його валовою кількістю та концентрацією рухомого заліза, причому в міру зростання цих показників швидкість накопичення рухомого нікелю уповільнюється.

Висновки

Виконаний аналіз вмісту ВМ у ландшафтних комплексах території НПП “Нижньосульський” встановив його залежність від наявних джерел техногенного забруднення. Засвідчено високий ступінь відповідності характеру розподілу ВМ загальним закономірностям цих процесів у ґрунтах відповідних типів. Основним напрямом подальших досліджень має бути удосконалення системи ландшафтно-геохімічного моніторингу територій, де розташовуються природоохоронні об'єкти, та прилеглих до них територій з метою виявлення осередків забруднення і винайдення способів зниження їх концентрації до допустимих норм.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. Ленинград: Агропромиздат, 1987. 143 с.
- Веригина К.В. Цинк, медь, кобальт в почвах Московской области. *Микроэлементы в некоторых почвах СССР*. Москва: Наука, 1964. С. 27—84.
- Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. Москва: Изд-во АН СССР, 1957. 238 с.
- Воробьева Л.А., Рудакова Т.А., Лобанова Е.А. Элементы прогноза уровня концентраций тяжелых металлов в почвенных растворах водных вытяжек из почв. *Тяжелые металлы в окружающей среде*. Москва: Изд-во МГУ, 1980. С. 28—34.
- Глазovская М.А. Качественные и количественные оценки сенсорности и устойчивости природных систем к техногенным кислотным воздействиям. *Почвоведение*. 1994. Т. 1. С. 134—139.
- Жовинський Е.Я., Кураєва І.В. Еколого-геохімічні дослідження об'єктів довкілля України. Київ: Альфа-реклама, 2012. 156 с.
- Жовинський Е.Я., Кураєва І.В., Самчук А.І., Манічев В.Й., Крюченко Н.О. Важкі метали у ґрунтах заповідних зон України. Київ: Логос, 2005. 104 с.
- Кабата-Пендиас А. Микроэлементы в почвах и растениях. Москва: Мир, 1989. 439 с.
- Саєт Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. Геохимия окружающей среды. Москва: Недра, 1990. 335 с.
- Sillanpaa M. Trace elements in soils and agriculture. *FAO soils bulletin, Rome*. 1972. Vol. 17. 67 p.

Стаття надійшла 04.12.2019

REFERENCES

- Alekseev Yu.V., 1987. Heavy metals in soils and plants. Leningrad: Agropromizdat, 143 p. (in Russian).
- Glazovskaya M.A., 1994. Qualitative and quantitative assessments of the sensory and resistance of natural systems to manmade acidic effects. *Pochvovedenie*, vol. 1, pp. 134-139 (in Russian).
- Kabata-Pendias A., 1989. Microelements in soils and plants. Moscow: Mir, 439 p. (in Russian).
- Saet Yu.E., Revich B.A., Yanin E.P., 1990. Geochemistry of the environment. Moscow: Nedra, 335 p. (in Russian).
- Sillanpaa M., 1972. Trace elements in soils and agriculture. *FAO soils bulletin, Rome*, vol. 17, 67 p. (in English).
- Verihina K.V., 1964. Zinc, copper, cobalt in the soils within the Moscow region. In *Trace elements in some types of soils on the territory of USSR*. Moscow: Nauka, pp. 27-84 (in Russian).
- Vinogradov A.P., 1957. Geochemistry of rare and dispersed chemical elements in soils. Moscow: Izdatelstvo AN SSSR, 238 p. (in Russian).
- Vorobyova L.A., Rudakova T.A., Lobanova E.A., 1980. Elements for predicting the level of concentrations of heavy metals in soil solutions of aqueous extracts from soils. In *Heavy metals in the environment*. Moscow: Izdatelstvo MGU, pp. 28-34 (in Russian).
- Zhovynskiy E.Ya., Kuraeva I.V., 2012. Geochemistry of the environment. Kyiv: Alfa-reklama, 156 p. (in Ukrainian).
- Zhovynskiy E.Ya., Kuraeva I.V., Samchuk A.I., Samchuk A.I., Manichev V.I., Kriuchenko N.O., 2005. Heavy metals in soils of preserved areas of Ukraine. Kyiv: Lohos, 104 p. (in Ukrainian).

Received December 4, 2019

I.V. Kuraieva, Dr. Sci. (Geol.), Prof.,

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NAS of Ukraine,
31, Acad. Palladina Ave., Kyiv, Ukraine, 03680

A.O. Splodytel, Cand. Sci. (Geogr.), doctoral candidate,

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NAS of Ukraine,
31, Acad. Palladina Ave., Kyiv, Ukraine, 03680

E-mail: asplodytel@gmail.com

ACCUMULATION AND REDISTRIBUTION OF HEAVY METALS IN MODERN SOIL COVERING OF PROTECTED AREAS

The study presents results of contamination materials content in landscape soils of protected areas on the example of National Nature Park “Nyzhnyosulskyi”. Using landscape and geochemical research methods, analytical and mapping methods enabled obtaining and analyzing data on chemical elements gross content (nickel, cobalt, zinc, vanadium, plumbum, chromium, cuprum). Analysis of heavy metals content in landscape complexes of National Nature Park “Nyzhnyosulskyi” proved its dependence on existing sources of technogenic contamination, as well as high degree of its heavy metals distribution character in correlation to general regularities of these processes in soils of the corresponding types.

Research results demonstrate that within one type of soil the distribution of heavy metals is even and dispersed, though content fluctuation of some of heavy metals may vary between $\pm 7\%$ and $\pm 25-35\%$. Biogenic microelements as manganese and cuprum showed the highest ability towards accumulation. The exceed level concentration of cadmium, cuprum and plumbum was identified, comparison with the norms of the maximum permissible concentration. Selected testing samples for heavy metals content have indicated that the Sulyn Bay is located in an unsatisfactory ecological condition; at the time of the study, areas of man-made pollution were identified. According to the results of landscape and geochemical analysis of National Nature Park “Nyzhnyosulskyi”, it can be confirmed that its territory, from the ecological perspective, is contaminated weakly, and may be used for recreational activities while meeting a range of requirements.

The results of the research have been introduced into practice of National Nature Park “Nyzhnyosulskyi” in organizing and conducting research work, for planning tourist and recreational activities, forming tourist routes, and organizing recreational infrastructure. The concepts of landscape-geochemical studies are used by the management of National Nature Park “Nyzhnyosulskyi” in the course of changing the functional zoning in the “Project of Organization” of its territory, planning pollution monitoring, quality assessment and geochemical assessment of soils.

Keywords: *heavy metals; geochemical association; landscape; landscape-geochemical conditions.*