

<https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2021.1.217344>
УДК 504.064.3:(550.4:546.3–34)(477.62)]

А.О. СПЛОДИТЕЛЬ*, **І.В. КУРАЄВА**

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України, Київ, Україна
E-mail: asploodytel@gmail.com; kuraieva@nas.gov.ua

* Автор для кореспонденції

ЕКОЛОГО-ГЕОХІМІЧНА ОЦІНКА РОЗПОДІЛУ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У КОМПОНЕНТАХ ЛАНДШАФТУ КІВЕРЦІВСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО ПРИРОДНОГО ПАРКУ «ЦУМАНСЬКА ПУЩА»

Представлено результати просторового розподілу вмісту важких металів в окремих компонентах ландшафту Ківерцівського національного природного парку «Цуманська пуща». Наведено кількісні показники вмісту важких металів, які відображають інтенсивність, характер і особливості їх накопичення в ґрунтових горизонтах. Концентрації мікроелементів коливаються залежно від літологічного типу відкладів, їх фаціальної приналежності та локалізації в річковому басейні. Вміст нікелю, кобальту, свинцю, хрому, ванадію, марганцю і міді, хоча і характеризується значними відхиленнями від середніх концентрацій, однак не перевищує їх розрахункових аномальних значень. Більшість досліджуваних важких металів у ґрунтах перевищує регіональний геохімічний фон. Найбільше накопичення міді та цинку відбувається в лісових підстилках, а в мінеральній частині профілю має слабо виражений елювіально-ілювіальний характер. Вміст нікелю, кобальту та марганцю збільшується з глибиною із накопиченням у ґрунті цих елементів, що характерні для хімічного складу воднольодовикових відкладів. Чітко простежується бар'єрна роль лісових підстилок, що перешкоджають надходженню свинцю в нижчезалягаючі ґрунтові горизонти.

Встановлена залежність вмісту важких металів у рослинах Ківерцівського національного природного парку від рівня техногенного навантаження та властивостей ґрунтового покриву території. З підвищенням вмісту важких металів у ґрунті зростає акумуляція їх рослинами. Однак з віддаленням від джерел забруднення вміст важких металів у рослинах зменшується на 10–20 мг/кг. На підставі вивчення найбільш поширених видів рослин, що виростають на ґрунтах різного механічного складу, встановлено, що найбільшу кількість мікроелементів містять рослини, що виростають на дерново-підзолистих піщано-супіщаних ґрунтах, а найменшу — на торфово-болотних ґрунтах та торфовищах. Основна частина перевищень фонових значень за елементами виявлена на пробних площах північно-західного напрямку. Всі досліджувані рослини максимально накопичували марганець, мідь, хром і мінімально цинк та талій, що узгоджується із закономірностями міграції цих елементів у ґрунті. Основними напрямками подальших досліджень є вивчення розподілу важких металів у різних генетичних типах ґрунтів; встановлення еталонного вмісту елементів у геохімічних ландшафтах для простеження інтенсивності міграції та характеру розподілу елементів; проведення біогеохімічного районування.

Ключові слова: форми знаходження; важкі метали; коефіцієнт біологічного поглинання; фонові показники.

Цитування: Сплодитель А.О., Кураєва І.В. Еколого-геохімічна оцінка розподілу важких металів у компонентах ландшафту Ківерцівського національного природного парку «Цуманська пуща». *Геологічний журнал*. 2021. № 1 (374). С. 32—52. <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2021.1.217344>

Citation: Splodytel A.O., Kuraieva I.V., 2021. Ecological and geochemical evaluation of the heavy metals contents in the components of the landscape in Kivertsi National Nature Park "Tsumansra Pushcha". *Geological Journal (Ukraine)*, No. 1 (374), pp. 32-52. <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2021.1.217344>

Вступ

Пріоритетним напрямом державної політики у сфері охорони природи є підвищення ролі природоохоронних об'єктів, серед яких особливе місце належить національним природним паркам (НПП). Більшість територій, відведених НПП, у минулому інтенсивно використовувалися у господарській діяльності і тому характеризуються значною антропогенною трансформованістю ландшафтів. Сучасні еколого-геохімічні дослідження природоохоронних територій ґрунтуються на вивченні розподілу забруднювачів в окремих компонентах ландшафту. Проблема комплексного дослідження форм знаходження елементів-забруднювачів у ландшафтах, порушених антропогенним впливом, залишається недостатньо вивченою.

Основна мета дослідження — виявити особливості поведінки (міграції та акумуляції) забруднюючих речовин у ландшафтах Ківерцівського НПП «Цуманська пуца» в умовах природних і техногенних геохімічних аномалій.

Реалізація поставленої мети передбачала вирішення таких дослідницьких завдань:

- встановлення ландшафтно-геохімічної структури Ківерцівського НПП «Цуманська пуца»;
- визначення розподілу важких металів (ВМ) в окремих компонентах ландшафту (гірських породах, ґрунтах, рослинах);
- виявлення взаємозв'язку між вмістом ВМ у системі «ґрунт—рослина» та встановлення характеру накопичення ВМ в органах деревних рослин;
- визначення впливу техногенного забруднення на зміни у видовому складі деревних та трав'янистих рослин території дослідження.

Матеріали і методи дослідження

В роботі використано фактичний матеріал польових ландшафтознавчо-геохімічних досліджень, виконаних у літньо-осінній період 2018—2019 рр. Під час польових досліджень було відібрано 130 проб гірських порід, ґрунтових проб — понад 1200. Загальна кількість біогеохімічних проб основних рослин НПП становить понад 640.

Відбір ґрунтових проб здійснено методом «конверта» з майданчиків 10 × 10 м. На кожній пробній площі проведено таке:

- визначено географічні координати по системі GPS;
- встановлено категорію природокористування;
- виконано опис рослинного покриву;
- закладено ґрунтові розрізи;
- виконано морфологічний опис ґрунтів;
- проведено відбір по генетичних горизонтах ґрунтового профілю та змішаних проб ґрунту для хімічних аналізів у лабораторних умовах.

Вміст ВМ у ґрунтах визначено мас-спектральним (ICP-MS) та атомно-емісійним методами (ICP-AES) з індуктивно зв'язаною плазмою на приладах Elan-6100 та ICP-MS, аналізатор ELEMENT-2, (виробництво Німеччини) в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України та Інституті геології Польської академії наук.

Для виявлення ступеня поглинання ВМ у системі «ґрунт — рослина» в досліджуваних зразках проведено хімічний аналіз вмісту в рослинах ВМ I (Pb, Zn), II (Ni, Cu, Cr) та III (V, Mn) класів небезпеки. Досліджувані елементи мають різне фізіологічне значення для рослин, залучення в «міграційний цикл» також є відмінним і не залежить від їх концентрації в ґрунтовому покриві. Інтенсивність біологічного поглинання виступає одним з показових параметрів при аналізі залучення речовин у систему біологічного кругообігу.

Вміст ВМ у фітомасі рослин визначено в їх зольних розчинах методом атомно-абсорбційної спектроскопії на приладі марки СТЕ-1 та методом мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS), аналізатор ELEMENT-2 в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України.

Кількісну оцінку надходження токсичних мікроелементів з ґрунту в рослини проведено шляхом розрахунку коефіцієнта біологічного накопичення (КБН), який визначається співвідношенням вмісту металу в одиниці маси акцептора (рослини в перерахунку на її суху масу) і донора (ґрунту).

Для класифікації КБН досліджувані елементи були розділені на п'ять градацій (Авессаломова, 1987):

- 1) елементи енергійного накопичення: КБП — 10n і більше;

- 2) елементи сильного накопичення: КБП — 10п;
- 3) елементи слабкого накопичення і середнього захвату: КБП — 0,п;
- 4) елементи слабкого захвату: КБП — 0,0п;
- 5) елементи дуже слабкого захвату: КБП — 0,00п і менше.

Результати

Ландшафтно-геохімічна структура території НПП та її роль в акумуляції та перерозподілі забруднюючих речовин (ВМ)

Ківерцівський НПП «Цуманська пуца» (Волинська область) сформований з великих лісових масивів поблизу с.м.т. Цумань та значної кількості (понад 100) невеликих лісових, а також лучних ділянок у межах Ківерцівського району (загальна площа 34,5 тис. га). У сучасній ландшафтній структурі досліджуваної території домінують ландшафти з різним ступенем антропогенних змін.

Отримані авторами дані (вміст гумусу, актуальна кислотність ґрунту, гідролітична кислотність, сума увібраних основ) слугували основою для об'єднання ландшафтів досліджуваної території за класами водної міграції. Практично всі геохімічні ландшафти території НПП характеризуються кисневими умовами ґрунтового розчину, що зумовлено наявністю вільного кисню. Виняток становлять ландшафти, в яких поширені мулувато-болотні ґрунти, де відзначаються глейові відновні умови. Мінералізація ґрунтових розчинів, як правило, — невисока менше 0,08 %. Лужно-кислотні умови змінюються від слабокислих до нейтральних (величина рН коливається в межах 4,2—5,1). У зв'язку з такими порівняно однорідними характеристиками значна увага приділялася типоморфним іонам, домінуючим у ґрунтах різних ландшафтів регіону: катіонів — Ca^{2+} , Na^+ і K^+ , а також Mg^{2+} ; аніонів — $[\text{HCO}_3]^-$, Cl^- (Глазовская, 1989; Міцкевич, 1971; Перельман, Касимов, 1999).

У межах досліджуваної території було виділено геохімічні ландшафти з такими класами водної міграції:

- кислих кальцієвих класів (Н-Са, Н-Са|[Н-Fe], Н-Са|Н-Fe);
- кислих геохімічних класів з ведучою роллю іона водню H^+ : кислий (Н), кислий, кис-

лий глейовий (Н,Н-Fe) та кислий глейовий (Н-Fe);

- кальцієвого та кальцієво-карбонатного класів (Са, CaCO_3);
- кислих кальцієвих класів (Н-Са, Н-Са|[Н-Fe], Н-Са|Н-Fe).

Ландшафти кислого геохімічного класу. Рельєфотвірними породами є воднольодовикові та алювіальні відклади, переважно піщаного механічного складу. Низькі концентрації мікро- і макроелементів у ґрунотвірних породах обумовлюють збіднення ґрунтів, що призводить до погіршення режиму мінерального живлення рослин.

Отримані результати свідчать, що ґрунти збіднені як халько-, так і сидерофільними елементами, для більшості яких спостерігається рівень надзвичайного дефіциту (коефіцієнт концентрації $\text{Kk} < 0,3$). Особливо низькі концентрації характерні для хрому і нікелю.

Найбільше поширення у межах досліджуваної території мають дерново-приховано- та слабопідзолисті глеюваті піщані та дерново-підзолисті піщано-супіщані ґрунти. Часто внаслідок ослаблення ґрунтового стоку в ґрунтах спостерігаються ознаки глибинного оглеєння в формі сірувато-сизого забарвлення нижньої частини профілю, при переході від ілювіальних горизонтів до ґрунотвірної породи. Величина рН у верхній частині профілю таких ґрунтів кисла (рН 3,7—4,1), з глибиною поступово наближається до слабокислої (рН 4,9—5,2). В нижніх ілювіальних горизонтах спостерігається накопичення гумусових речовин. Максимальний вміст гумусу — 2,1 % було відмічено в ілювіальному горизонті, в той час як у горизонті елювіальному вміст гумінових речовин змінюється від 0,3 до 1,0 %.

Переважання в межах території дослідження піщаних порід визначає і основні гідрохімічні закономірності. Досліджувані поверхневі води маломінералізовані, а за величиною загальної жорсткості характеризуються як «дуже м'які» та «м'які». Поверхневі води мають реакцію середовища, що змінюється в широких межах — від кислої (рН 4,6) до нейтральної (рН 7,1). Кисла реакція характерна для малих річок, живлення яких у літній період здійснюється із заболочених водозборів. Поверхневі води відрізняються підвищеним вмістом заліза, що стабільно перевищує еко-

логічні нормативи і становить в абсолютному вираженні 0,5—2,7 мг/дм.

Подібним складом характеризуються і ґрунтові води. В іонному складі ґрунтових вод переважає гідрокарбонат-іон, вміст якого значно перевищує вміст хлорид- і сульфат-іона. Концентрації гідрокарбонатів і хлоридів зростають в напрямку до заплави, вміст сульфатів максимальний на вододілі. Концентрації катіонів Na^+ , Mg^+ та K^+ закономірно збільшуються від вододілу до заплави. На тлі знижених концентрацій водорозчинних солей різко виділяється високий вміст заліза, який варіює від 0,4 до 4 мг/дм. Найменші показники концентрації інших металів характерні для транзитних ландшафтів схилу річкової долини. За особливостями водної міграції елементи розташовуються в такий ряд: до елементів середньої міграції (0,2—1) відносяться залізо і нікель, до елементів сильної міграції в поверхневих і підземних водах (в порядку зменшення) — цинк, марганець, мідь, свинець. Отримані значення для більшості мікроелементів вищі, ніж середні значення коефіцієнтів водної міграції, за В.В. Добровольським, особливо для свинцю, кадмію та марганцю. Це свідчить про їхню високу рухомість (1—10) в умовах кислої реакції ґрунтів і контрастних окисно-відновних умов, слабкої вираженості радіальних і латеральних геохімічних бар'єрів (Добровольский, 1983).

Таким чином, провідними факторами формування складу ґрунтів у ландшафтах кислого геохімічного класу є домінування піщаних порід воднольодовикового походження, збіднених більшістю елементів, та контрастні окисно-відновні умови. Відмінності в складі ґрунтів пов'язані з особливостями вертикальної і латеральної міграції елементів, акумуляції на ландшафтно-геохімічних бар'єрах.

Легкий гранулометричний склад описуваних ґрунтів, низький вміст обмінних основ та гумусу не сприяє закріпленню забруднюючих речовин у ґрунтах. Саме тому ландшафтно-геохімічні характеристики ландшафтів Н-класу є сприятливими для акумуляції забруднюючих речовин.

Коли ґрунтові води залягають близько від поверхні, формуються ґрунти з кислим оглеєнням (Н,Н-Fe — клас) та низьким рН (менше 5,3). Ландшафти цього класу займають незначні простори на денудаційних межирічково-

вих рівнинах, що складені малопотужними воднольодовиковими пісками і супісками, з неглибоким заляганням мергелів і крейди, з дерново-підзолистими і дерновими глеуватими ґрунтами.

У домінуючих типах ґрунтів вміст гумусу становить 1,5—1,7 %, кислотність висока (рН 4,6—5,5), що сильно пригнічує розвиток біотичних процесів. Ґрунти мають, в порівнянні з піщаними аналогами, вищу ємність вбирання: 6—8 мг-екв./100 г ґрунту, але для них характерна і вища гідролітична кислотність (2,0—3,7 мг-екв./100 г ґрунту).

Дерново-підзолисті піщані ґрунти збіднені мікроелементами. Концентрація титану в середньому становить 53,7 ($n \times 10^{-3}$ %), марганцю — 18,76; міді — 0,15; нікелю — 0,27; ванадію — 0,89; хрому — 0,51; свинцю — 0,36; цирконію — 27,45. У досліджуваних ґрунтах трапляються ($n \times 10^{-3}$ %): молібден — 0,1—0,2; ніобій — 0,8—1,0; скандій — 0,5—0,8; ітрій — 0,8—2,0. Вміст кобальту, вісмуту, талію, кадмію, олова, ванадію нижче чутливості методу.

Вміст міді, хрому, нікелю перевищує середній рівень в 2—3 рази. Метали, які часто розглядаються як індикатори техногенних емісій, свинець і кадмій в дерново-слабопідзолистих глеуватих піщано-супіщаних ґрунтах містяться в малих концентраціях, що не перевищують середні значення для цих ґрунтових відмін. Зафіксовано, що підвищені концентрації характерні для сидерофільних елементів, халькофільні накопичуються слабо.

Дернові слабо-середньопідзолисті ґрунти, що розвинені на потужних піщаних воднольодовикових відкладах, характеризуються досить однорідним гранулометричним складом по всьому профілю. Домінують частинки середньозернистого піску розміром 0,27—0,06 мм, на частку яких припадає 87—94 %. Розподіл їх за генетичними горизонтами, як правило, однорідний, з деяким зниженням вмісту цієї фракції в гумусово-елювіальному та підвищенням в ілювіальному горизонтах. Кількість пилу і фізичної глини варіює в межах 2—5 %.

Процес опідзолення в цих ґрунтах протікає в умовах досить кислого середовища. Найбільш низька реакція ґрунтів характерна для гумусово-елювіального горизонту, рН 2,9—4,2, що пояснюється взаємодією з гумусом, який складається головним чином з кислих

продуктів органічного осаду хвойних порід. Нижче по профілю ґрунту рН середовища знаходиться в межах 4,4—5,1. Низький вміст органічної речовини і легкий гранулометричний склад ґрунтів визначають бідність їхнього поглинаючого комплексу. За нашими даними, в гумусово-елювіальному горизонті ґрунтів сума поглинаючих основ у середньому досягає 8—10 мг-екв./100 г ґрунту.

При розподілі за генетичними горизонтами кількість основ та ємність поглинаючого комплексу знижуються, що зумовлено різким зменшенням вмісту гумусу з глибиною.

Незначне збільшення ємності поглинаючого комплексу в ілювіальному горизонті відбувається, очевидно внаслідок взаємодії сполук заліза та алюмінію, які у вигляді аморфних гідроксидів, затримуючись в цьому горизонті, частково входять в поглинаючий комплекс.

Оксиди заліза, алюмінію та кремнію відіграють важливу роль в підзолистому процесі. Ці сполуки відображають ступінь рухливості та форми міграції елементів, визначають концентрування та міграцію багатьох мікроелементів. У вивчених ґрунтах вміст аморфних форм заліза коливається в межах 0,03—0,20 % (середнє 0,095 %), алюмінію — 0,04—0,55 % (0,25 %) і кремнію — 0,06—0,90 % (0,23 %). Відзначається зменшення концентрацій аморфних сполук заліза та алюмінію і підвищення вмісту рухомих форм кремнію в ряді ґрунтів від найбільш високих елементів рельєфу до понижених. Це положення, очевидно, пов'язано із змінами фізико-хімічних процесів у ґрунтах, обумовлених рельєфом місцевості, рН середовища, кількістю гумусу та іншими факторами.

Ландшафти Н-Fe—класу. Мають високі концентрації заліза і марганцю, особливо в глибоко-залегаючих ґрунтових горизонтах. Для марганцю та міді відзначається підвищення концентрацій в ілювіальному горизонті ґрунтового профілю, що корелюється з підвищеною кількістю аморфних сполук заліза та алюмінію. Простежується зв'язок марганцю з органічною речовиною, а нікелю — з водородним джерелом його надходження. Спостерігаються концентрації свинцю в гумусово-елювіальному горизонті, що пов'язані з техногенним надходженням, оскільки в перехідних горизонтах він не фіксується. При розгляді геохімічного зв'язку мікроелементів між собою можна відзначити високий позитивний

зв'язок між Mn і Cu (коли будь-яка флуктуація змінної при геохімічному аналізі марганцю передається на мідь і підсилюється, завдяки чому у взаємодії виникають незатухаючі коливання, що свідчить про їх високий (додатний) коефіцієнт взаємозв'язку, достовірний зв'язок Cu і Ni (множинне збільшення однієї змінної, що зумовлює збільшення іншої та формує додатний коефіцієнт взаємозв'язку). Слабше взаємодіють між собою Mn і Pb, Cu і Cr, Ni і Cr. Для інших пар мікроелементів цей зв'язок несуттєвий.

Порівняння середніх концентрацій мікроелементів у піщаних ґрунтах у цілому показало, що ґрунти НПП мають підвищений вміст мікроелементів, особливо цинку, міді та свинцю.

Для ландшафтів знижених надзаплавно-терасових рівнин з лучними легко-середньосуглинковими глейовими ґрунтами характерні вміст гумусу на рівні 2,96 % і висока концентрація обмінних катіонів 24,5 мг-екв./100 г.

Для заплав низького рівня, що складені піщаним та суглинковим алювієм, з торфово-болотними ґрунтами та торфовищами вміст мікроелементів відрізняється великою варіабельністю. Це є свідченням різких відмінностей в умовах надходження мікроелементів у торф'яні відклади, їхнє накопичення рослинами та закріплення на торф'яному біогеохімічному бар'єрі.

Концентрації свинцю, нікелю близькі до середніх значень, розрахованих для території дослідження. Зокрема, вміст свинцю в торфовищах не пов'язаний кореляційною залежністю ні з одним з інших елементів. Висока достовірна позитивна кореляція простежується між вмістом у торфовищах міді, нікелю, заліза та марганцю.

Ландшафти Н, Н-Fe—класу характеризуються мінливими умовами латеральної міграції забруднюючих речовин, які сприяють високій мобілізації хімічних елементів. Завдяки наявності у профілі ґрунтів потужних оглеєних горизонтів, ландшафти, ґрунти яких характеризуються важким гранулометричним складом, спроможні фіксувати забруднювачі (при їх поверхневому переміщенні) на глейових ландшафтно-геохімічних бар'єрах). На сорбційних ландшафтно-геохімічних бар'єрах фіксація забруднювачів відбувається за рахунок високої ємності катіонного обміну та високого вмісту гумусу, а варіювання показників

pH визначає закріплюючу спроможність забруднювачів на ландшафтно-геохімічних бар'єрах кислотно-лужного типу.

Ландшафти кальцієвого та кальцієво-карбонатного (Ca, CaCO₃) класів. Геохімічні характеристики цього класу ландшафтів пов'язані з участю у міграції карбонатних порід. Рухливі сполуки кальцію зумовлюють нейтральну та слаболужну реакцію ґрунту та насиченість поглинаючого комплексу кальцію і магнію. Такі умови сприяють накопиченню гумусу.

Внаслідок підвищеного біологічного накопичення в ґрунтах акумулюються мідь, марганець, свинець, цинк. Мідь, марганець і свинець мають позитивну кореляцію з вмістом гумусу, тобто містяться в ґрунті у вигляді органомінеральних комплексів.

Значне поширення ландшафтів кальцієво-карбонатного класу водної міграції пояснюється переважаючими — карбонатними гірськими породами. У хвойно-широколистих і широколистолисових ландшафтах, за умов збереження зонального типу рослинності з домінуванням листяних порід, такі геохімічні умови забезпечуються також ємністю та інтенсивністю біологічного кругообігу, в результаті якого щорічно з опадом у ґрунт потрапляє велика кількість кальцію й органіки. У межах НПП і на суміжних з парком територіях ландшафти кальцієвого та кальцієво-карбонатного класу — це перш за все денудаційні рівнини, складені безпосередньо щільними карбонатними породами (мергелі і крейда), з дерново-карбонатними і дерново-підзолистими вторинно окарбонатованими супіщаними ґрунтами, що утворилися на корі вивітрювання крейди.

Схили денудаційних межирічкових рівнин похилі (3—5°), складені лесоподібними суглинками, підстеляючими крейдовими відкладами, дерновими карбонатними та чорноземами опідзоленими легкосуглинковими слабозмитими ґрунтами, що характеризуються високою родючістю (вміст гумусу сягає 1,95—2,2 %), відрізняються переважанням серед обмінних катіонів кальцію (20,82 мг-екв./100 г), слаболужною реакцією (7,3—7,5 %) і міцним закріпленням речовин та елементів живлення.

Для заплав підвищеного рівня (2,7—3 м над урізом води) характерними є дернові карбонатні піщано-супіщані ґрунти, алювіальні дер-

нові піщано-супіщані та легкосуглинкові ґрунти. Вони також характеризуються підвищеним вмістом гумусу (до 2,4 %), кислотність pH ґрунтів цих ландшафтів зміщується у бік нейтральної — 6,4—7,4. Вміст обмінних катіонів досягає 20—21 мг-екв./100 г.

Проведені аналізи мікроелементного складу свідчать, що для алювіальних дернових шаруватих ґрунтів рівномірним є розподіл по профілю міді, нікелю, хрому та незначна диференціація вмісту марганцю і свинцю в елювіально-ілювіальному з накопиченням у дерновому горизонті. У розподілі цинку спостерігається чітко виражений мінімум у середній частині профілю і накопичення в нижній, оглеєній частині профілю.

Таким чином, вертикальний розподіл мікроелементів у ландшафті залежить від ряду факторів.

Біогенна акумуляція, яка характерна для цинку, кадмію, меншою мірою марганцю і свинцю, зумовлює підвищення концентрацій цих елементів у ґрунтового покриві.

У ландшафтах цих класів забруднюючі речовини, а саме ВМ, мають невелику міграційну здатність і майже не виносяться з ґрунтів.

Ландшафти кислих кальцієвих (H-Ca, H-Ca|[H-Fe], H-Ca|[H-Fe]) класів. Формуються на знижених межирічкових рівнинах (185—195 м), що складені малопотужними воднольодовиковими пісками і супісками, з неглибоким заляганням мергелів і крейди, в умовах достатнього і підвищеного зволоження. Такі ландшафти характеризуються доволі високим значенням суми увібраних катіонів (18,75—24,4 мг-екв./100 г) і гумусу (2,52—2,95 %), кислотність варіює від нейтральної до слаболужної — 6,4—7,4. Ґрунти цього класу містять значну кількість мулуватих частинок (від 17 до 28 %). Фізико-хімічні властивості таких ґрунтів обумовлюють біогенну акумуляцію цинку, міді і марганцю та зменшення виносу кобальту і нікелю.

Ландшафти цих класів характеризуються відносно високим коефіцієнтом інтенсивності міграції за рахунок відносно слабкої буферності, низької водоутримуючої здатності та контрастним водним режимом. Однак за наявності потужних оглеєних горизонтів спроможні фіксувати забруднювачі при їх поверхневому переміщенні.

Особливості розподілу хімічних елементів у компонентах ландшафту Ківерцівського НПП «Цуманська пуца»

Розподіл вмісту хімічних елементів в донних відкладах. Серед ґрунтовірних порід території НПП домінують воднольодовикові та алювіальні відклади. Найбільший інтерес становлять дані хімічного складу воднольодовикових пісків. Середній вміст такий (%): SO_2 — 89,95; Al_2O_3 — 4,10; Fe_2O_3 — 0,82; FeO — 0,18; TiO_2 — 0,18; CaO — 1,78; MgO — 0,68; K_2O — 1,67; Na_2O — 0,64.

Сучасні алювіальні відклади представлені русловими косо- та горизонтально-шаруватими пісками, подекуди з домішками гравію підстиляючих корінних порід із середньою потужністю 3—5 м (русловий алювій), а також супісками та суглинками, з чіткою горизонтальною шаруватістю, часто заторфованими (заплавний алювій). Потужність заплавного алювію досягає 5—6 м і більше. Супіщані та мулисті відклади найбільш поширені в долині річок Путилівка та Кормин. Серед відкладів надзаплавних терас крім дрібних пісків трапляються лінзи крупнозернистого піску, гравію та гальки.

За нашими результатами досліджень, алювіальні відклади заплави р. Рудка характеризуються переважанням частинок 0,5—0,05 мм, що становлять 98 %. Гранулометричний спектр заплавних відкладів характеризується наявністю частинок понад 1,0 мм у середньому 1,55 %; 1,0—0,2 мм — 41,34 %; 0,10—0,01 мм — 47,69 % і менше 0,01 мм — 6,21 %. Медіанний розмір частинок коливається в межах 0,008 — 0,34 мм, а величина коефіцієнта сортування — 1,46—2,87. За результатами досліджень, в складі алювію заплави виявлено близько 35—40 мінералів. Склад основних з них становить за фракціями 0,25—0,05 і 0,05—0,01 мм у середньому відповідно (%): кварцу — 84,6 і 66,3; польового шпату — 11,9 і 12,5; біотиту в першій фракції — 16,8; серед важких мінералів ільменіту з магнетитом — 19,8 і 20,2; рогової обманки — 33,0 і 44,5; гранатів — 15,3 і 8,4; турмаліну — 2,6 і 1,4; циркону — 1,4 і 2,4. Трапляються також лімоніт, лейкоксен, гіперстен, хлорит, рутил, апатит, біотит та інші мінерали. Близькі дані за гранулометричним та мінеральним складом має алювій надзапавно-терасової рівнини.

Піски сучасного руслового алювію р. Рудка містять (%): SiO_2 — 93,03; Fe_2O_3 — 0,04; FeO — 0,41; Al_2O_3 — 2,65; CaO — 0,86; MgO — 0,62; SO_3 — 0,09; Na_2O — 0,72; K_2O — 1,43; CO_2 — 0,51; мули — SiO_2 — 61,13; Fe_2O_3 — 5,67; FeO — 2,94; Al_2O_3 — 5,1; TiO_2 — 0,31; CaO — 0,5; MgO — 0,35; SO_3 — 3,1; Na_2O — 0,29; K_2O — 0,93. Заплавні піски р. Кормин містять (%): SiO_2 — 92,64—93,15; Al_2O_3 — 1,93—2,4; Fe_2O_3 — 0,22—0,36; TiO_2 — 0,04—0,27; Na_2O — 0,45—0,87; K_2O — 1,32—1,87; CaO — 0,11—0,56; MgO — 0,12—0,23; P_2O_5 — 0,24—0,29.

Концентрації мікроелементів коливаються залежно від літологічного типу відкладів, їх фаціальної приналежності та локалізації в річковому басейні. Вміст нікелю, кобальту, свинцю, хрому, ванадію, марганцю і міді, хоча і характеризується значними відхиленнями від середніх концентрацій, однак не перевищує їх розрахункових аномальних значень. У той же час по відношенню до складу мікроелементів у сучасних руслових пісках у цілому алювій р. Кормин характеризується високими концентраціями SiO_2 , Al_2O_3 та Fe_2O_3 . Це пов'язано з літологічними і геохімічними особливостями порід, а також зі значною заболоченістю ландшафтів території.

Алювіальні відклади НПП, у порівнянні з середніми показниками для алювіальних відкладів природоохоронних територій, в цілому мають підвищені концентрації титану, хрому, нікелю, міді і марганцю.

В алювіальних відкладах долин річок Рудка, Кормин містяться ($n \times 10^{-3}$ %): Ve — 0,1—0,5; Mn — 2—68; Pb — 0,6—1,3; Ga — 0,5—8,2; V — 1,4—6,8; Ni — 0,6—7,1; Ba — 1,5—12; Cr — 1,8—11,5.

Вміст аморфних оксидів заліза, алюмінію, марганцю та кремнію в сучасних річкових відкладах парку в цілому відзначається близькими величинами концентрацій, характерними для пісків і мулів території українського Полісся. Найбільші концентрації аморфних форм хімічних елементів типові для мулів, найменші — для руслових пісків.

З метою визначення форм міграції хімічних елементів у річковій мережі НПП, їх акумуляції, а також резервів для засвоєння рослинами було досліджено форми знаходження мікроелементів у річкових донних відкладах, представлених дрібнозернистими пісками, що

Таблиця 1. Форми знаходження мікроелементів у сучасних донних відкладах річок НПП
Table 1. Forms of microelements occurrence in current bottom sediments of the rivers of the National Nature Park

№ точки	Адреса	Екстракти, мг/кг						
		Водорозчинних компонентів	Легкообмінних іонів	Карбонатів	Зв'язаних з органічною речовиною	Легкоруйнівних силікатів	Важкоруйнівних сполук	Валовий вміст
<i>Мідь</i>								
16-19	Заплава р. Рудка, Квартал 4. Сільськогосподарський виробничий кооператив	2,06	0,61	—	4,87	0,8	1,6	11,5
19-19	6 квартал біля озера, кар'єр	—	2,76	—	7,32	0,73	0,89	12,0
22-19	Заплава р. Рудка, 50 м від русла	2,03	0,67	—	6,34	—	2,1	8,7
30-19	Заплава р. Рудка, збірний канал	—	2,45	—	7,12	0,72	0,91	13
45-19	Стариця р. Кормин	—	1,07	—	3,95	2,1	11,5	18
52-19	Заплава р. Кормин, крайова частина	—	0,54	—	4,11	0,41	1,8	4,6
<i>Марганець</i>								
16-19	Заплава р. Рудка, Квартал 4. Сільськогосподарський виробничий кооператив	0,16	12,32	198,8	21,17	10,34	123,7	357
19-19	6 квартал біля озера, кар'єр	0,02	4,78	62,4	23,5	3,1	65,4	132,5
22-19	Заплава р. Рудка, 50 м від русла	0,01	3,05	15,13	5,11	3,45	72,58	101,5
30-19	Заплава р. Рудка, збірний канал	0,13	1,86	9,10	3,16	4,87	79,5	97,8
45-19	Стариця р. Кормин	0,11	11,23	223,7	52,12	18,6	134,7	375,7
52-19	Заплава р. Кормин, крайова частина	0,01	4,7	39,53	18,65	1,7	64,3	126,7
<i>Титан</i>								
16-19	Заплава р. Рудка, Квартал 4. Сільськогосподарський виробничий кооператив	—	—	—	0,29	95,8	369,5	1670
19-19	6 квартал біля озера, кар'єр	—	—	0,07	19,02	39,4	390,8	410,7
22-19	Заплава р. Рудка, 50 м від русла	—	—	0,19	32,46	53,8	401,6	390,5
30-19	Заплава р. Рудка, збірний канал	—	—	—	10,11	41,24	504,2	592,5
45-19	Стариця р. Кормин	—	—	—	5,34	62,1	864,2	820
52-19	Заплава р. Кормин, крайова частина	—	—	—	16,7	91,5	1250	1540
<i>Кобальт</i>								
16-19	Заплава р. Рудка, Квартал 4. Сільськогосподарський виробничий кооператив	—	—	0,70	0,09	0,39	—	1,1
19-19	6 квартал біля озера, кар'єр	—	—	—	—	0,28	—	0,3
22-19	Заплава р. Рудка, 50 м від русла	—	—	—	0,19	0,16	—	0,38
30-19	Заплава р. Рудка, збірний канал	—	—	—	0,22	0,15	—	0,40
45-19	Стариця р. Кормин	—	—	0,89	0,42	0,35	14,2	16,5
52-19	Заплава р. Кормин, крайова частина	—	—	—	—	0,05	—	0,05
<i>Ванадій</i>								
16-19	Заплава р. Рудка, Квартал 4. Сільськогосподарський виробничий кооператив	—	—	0,65	2,52	2,46	3,77	9,2
19-19	6 квартал біля озера, кар'єр	—	—	0,54	3,83	2,11	1,78	7,2
22-19	Заплава р. Рудка, 50 м від русла	—	—	1,32	15,32	1,42	2,61	19,8
30-19	Заплава р. Рудка, збірний канал	—	—	0,27	3,76	0,75	2,89	7,4
45-19	Стариця р. Кормин	—	—	0,86	5,67	2,42	10,62	21,15
52-19	Заплава р. Кормин, крайова частина	—	—	0,31	13,43	1,28	2,59	15,8

містять підвищені кількості мулистих біогенних речовин. Форми міграції визначені методом постадійних витяжок за методикою Г.А. Шимко, В.А. Кузнецова (Шимко, Кузнецов, 1978).

Як видно з даних табл. 1, кобальт, ванадій, титан не виявлені в екстрактах водорозчинних компонентів і легкообмінних іонів, що свідчить про їх слабку міграцію в легкорухливих формах. Мідь у формі водорозчинних компонентів мігрує в незначних межах, проте локально досягає 25,5 % від валового вмісту, а в формі легкообмінних іонів — від 3,6 до 21,5 %. Марганець як найбільш рухливий мікроелемент у заболочених ландшафтах у першій формі становить 0,06—0,15 % і в другій — від 1,72 до 12,28 % від валового вмісту.

Елементи, зв'язані з карбонатами, витягуються неоднорідно. Кобальт виявлено локально в кількості 51—57 % від валового вмісту. Мідь в цій витяжці не знайдено. Ванадій міститься в межах 1,62—5,72 %, а марганець — 7,32—68,15 % від валового вмісту. Це свідчить про їхні резерви активної міграції в умовах зміни рН, температур і режиму вуглекислоти, що викликають розчинення карбонатів або їх випадання з розчину. Титан виявлено в невеликих кількостях — від незначних слідів до 0,06 %.

Характерні помітні зв'язки вивчених мікроелементів з органічною речовиною. Частина мікроелементів постійно присутня в складі аморфних гідроксидів, виключаючи кобальт і ванадій, що не виявлені тут; марганець — супутник заліза — в умовах заповідної зони парку в цій формі мігрує лише в кількостях 0,76—2,81 % від валового вмісту.

Титан зосереджений в важкоруйнівних мінералах, сягаючи 78,62—93,67 % від валового вмісту в нерозчинному осаді і лише 4,82—12,51 % в легкоруйнівних силікатах, що свідчить про відносно слабку міграцію з річковими водами. Високі концентрації в нерозчинному осаді характерні також для (%): марганцю — 25,67—84,58; ванадію — 14,11—61,56; міді — 8,12—67,72. Основна маса кобальту місцями тяжіє до легкоруйнівних силікатів. Концентрації міді, ванадію, марганцю в цій формі незначні, вони в цілому не перевищують 10 %, за винятком окремих локальних проб. Таким чином, за даними дослідження сучасних річкових відкладів території НПП виявлено окремі

осередки природних і техногенних забруднень, що вказує на підвищені та аномальні значення вмісту вивчених мікроелементів. Це свідчить про несприятливу геохімічну ситуацію в межах НПП для дослідження природних процесів.

Геохімічне вивчення території природоохоронних об'єктів як природних еталонів, меншою мірою порушених техногенними змінами, тільки розпочинається. Завданням цих досліджень є перш за все виявлення масштабів і видів техногенно-геохімічних змін, а головне — встановлення геохімічного фону, розподілу і міграції хімічних елементів, характеру природних геохімічних реакцій, взаємозв'язків елементів у системах «гірська порода — річкова вода — алювіальні відклади — ґрунт — рослина», характеристик геохімічних умов довкілля як природного еталонного середовища генофонду біоти.

Закономірності розподілу основних хімічних елементів у ґрунтовірних породах та ґрунтах. Значні площі території Ківерцівського НПП «Цуманська пуца», як зазначалося вище, складені воднольодовиковими відкладами. Вони є основними ґрунтовірними породами. На ділянках, де малопотужні товщі цих пухких пісків та супісків підстеляються крейдо-мергельними породами, останні також можуть розглядатися як ґрунтовірні, їхній вплив на формування геохімічного фону ландшафтів є суттєвим. Ґрунтовірними породами південної частини досліджуваної території є лесовидні суглинки.

В табл. 2 представлені середні значення основних макроелементів у найпоширеніших ґрунтах території НПП. Найвищий вміст кремнезему характерний для дерново-слабопідзолистих піщаних ґрунтів. Основним носієм кремнезему в зазначених ґрунтах є кварц. В меншій кількості кремнезем міститься в польових шпатах, плагіоклазах, мусковіті, глинистих мінералах.

На нерівномірний розподіл Al_2O_3 за генетичними горизонтами впливає механічний склад ґрунту. Спорадичність вмісту Al_2O_3 , очевидно, пов'язана з незначною міграцією алюмінію в вигляді органомінеральних сполук. Основними носіями глинозему в ґрунтах є польові шпати, мусковіт і біотит у піщано-алевритових фракціях. Незначний відсоток Al_2O_3 припадає на мінерали важкої фрак-

ції (рогова обманка, гранат, дистен, ставроліт тощо).

Виявлено також нерівномірний розподіл оксиду заліза за генетичними горизонтами ґрунту. Кисла реакція більшості типів ґрунтів сприяє міграції з гумусово-елювіальних горизонтів та акумуляції в ілювіальних горизонтах у вигляді бурих озалізненних скупчень. Для всіх досліджуваних типів ґрунтів характерно підвищення вмісту оксиду заліза в гумусовому горизонті, що зумовлено наявністю органічної речовини.

Для ґрунтів легкого механічного складу характерний відносно рівномірний розподіл заліза по ґрунтовому профілю. Незначне підвищення вмісту з глибиною пояснюється високою фільтраційною здатністю цих ґрунтів і виносом заліза атмосферними опадами з верхніх ґрунтових горизонтів на більшу глибину (Бондаренко, 2004; Воробьева и др., 1980; Жовинський, Кураєва, 2012).

В ґрунтах залізо входить до складу деяких мінералів, приурочених до різних гранулометричних фракцій. Основна його маса концентрується в глинистій частці, що складається переважно з гідролуїди. Незначний вміст заліза входить до складу мінералів важкої фракції: магнетиту, біотиту, рогової обманки, ільменіту тощо.

В ґрунтах НПП спостерігається широке коливання вмісту оксиду кальцію (до 42 %). Підвищені концентрації фіксуються для торфовищ та дернових карбонатних легкосуглинко-

вих ґрунтів на лесовидних суглинках та воднольодовикових відкладах. Максимальна концентрація СаО характерна для ілювіальних горизонтів ґрунту.

Кальцій в досліджуваних ґрунтах пов'язаний з плагіоклазами, глинистими мінералами та мінералами важких фракцій (рогова обманка, турмалін, піроксени та ін.). Основна його частина складена карбонатами, особливо в перехідних ґрунтових горизонтах.

Розподіл мікроелементів у генетичних горизонтах основних типів ґрунтів території НПП визначається широкою варіабельністю. В дернових слабопідзолистих піщаних ґрунтах спостерігається акумуляція мікроелементів переважно у верхній гумусовій частині профілю. У вивчених розрізах встановлено два типи розподілу мікроелементів: акумуляція елементів в органічних горизонтах з поступовим зменшенням концентрації в нижній частині профілю та розподіл за елювіально-ілювіальним типом. Для першого типу характерний зростаючий розподіл — Zn, Pb, для другого — Co, Ni, Cu, Mn.

Максимальна концентрація в світло-сірих легкосуглинкових ґрунтах на лесовидних суглинках Pb, Cu, Zn приурочена до верхньої частини ґрунтового профілю; Ni, V — до перехідної та нижньої частин. Перехідний горизонт, очевидно, є зоною виносу елементів. У розрізі світло-сірих ґрунтів (точка опису № 8 — 19), що знаходиться в районі колишніх мисливських угідь «Батожарня», максимальна

Таблиця 2. Середній хімічний склад макроелементів ґрунтів НПП, % на абсолютно суху масу

Table 2. Average chemical contents of macroelements of the soils on the National Nature Park, % per absolute dry mas

Ґрунт	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Дерново-слабопідзолистий піщаний на воднольодовикових пісках	95,15	0,79	3,35	0,28	0,15	0,39	1,15
Дерново-слабо(середньо)-підзолистий супіщаний на воднольодовикових пісках	85,95	1,68	5,97	0,69	0,48	0,70	1,66
Дерново-слабо(середньо)-підзолистий піщаний на лесовидних суглинках	81,98	2,42	7,68	0,79	0,77	0,89	2,34
Дерновий карбонатний легкосуглинковий на лесовидних суглинках	71,43	2,86	9,56	2,52	1,54	0,82	2,11
Алювіальний шаруватий супіщаний на алювіальних пісках	87,78	1,42	3,46	0,51	0,40	0,43	0,89
Торфовище малопотужне деградоване	2,64	1,42	0,78	3,82	0,41	0,08	0,07
Середнє в ґрунтах, за О.П. Виноградовим	1,22	0,31	0,51	0,49	0,63	0,75	0,31

концентрація елементів приурочена до перехідного горизонту.

У дернових слабо-середньопідзолистих піщаних ґрунтах з глибиною спостерігається збільшення вмісту Si, Na, K, Mg і Ca, а також величини рН ґрунтового розчину і зменшення — Mn, Ti, Al. Встановлена зона вилуговування в гумусово-елювіальному горизонті (HE) і акумуляції в першому від поверхні мінеральному, перехідному до породи ілювіальному горизонті (IP) оксидів Al і Fe.

У дерново-карбонатних ґрунтах з глибиною концентрація Si, Ti, Al, Mn, K зменшується, а вміст Ca, Mg — зростає. Поділ профілю дерново-карбонатних легкосуглинкових ґрунтів на силікатну і карбонатну частини істотно впливає на вертикальний розподіл мікроелементів. Більшість мікроелементів акумулюються у верхній силікатній частині профілю.

Розподіл мікроелементів у ґрунтах успадкований від складу ґрунотвірної породи. Осно-

вними чинниками розподілу мікроелементів у ґрунтах є органічна речовина, глинисті мінерали та кислотно-лужні умови (Bakker, Vries, 1997). Аналіз характеру кореляційних зв'язків мікроелементів з фізико-хімічними параметрами ґрунтів показує, що в дерново-карбонатних легкосуглинкових, дернових слабопідзолистих піщаних та світло-сірих легкосуглинкових ґрунтах більшість мікроелементів, так само як Ti, Mg, Al, позитивно корелюють з вмістом пиловатих і мулистих фракцій та органічною речовиною. Це пояснюється міцним зв'язком мікроелементів з органомінеральними комплексами ґрунтів.

Розподіл ґрунотвірних елементів за генетичними горизонтами досліджуваних типів ґрунтів підпорядкований загальній тенденції перерозподілу концентрації: зменшення вмісту по профілю Ti, Fe, Mn та збільшення — Ca і Mg.

Важливим фактором, що сприяє збільшенню вмісту зазначених елементів у верхній час-

Таблиця 3. Середні показники вмісту ВМ у генетичних горизонтах ґрунтів, найбільш характерних для території НПП

Table 3. Average indices of heavy metals contents in genetical horizons of the soils, most typical of the National Nature Park's territory

Горизонт, глибина, см	Mn	Pb	Cr	Ni	Zu	Cu
<i>Дерново-слабопідзолисті піщані на воднольодовикових пісках і супісках, що підстеляються неоген-палеогеновими відкладами (пісками та суглинками)</i>						
Ho, 0—2	430,0	38,0	23,2	26,2	274,7	23,5
HE, 2—4 см	176,2	6,2	26,8	13,1	222,5	9,2
E, 4 — 20 см	278,4	6,4	28,2	17,4	251,4	19,1
I, 20 — 60 см	292,6	5,2	29,1	11,3	232,6	17,4
PI, 60 — 130 см	271,5	6,0	19,2	11,7	221,8	18,6
<i>Дерново-середньопідзолисті супіщані, на воднольодовикових відкладах, з глибоким заляганням крейдових порід</i>						
Ho, 0 — 2	367,3	29,1	29,4	31,0	310,7	32,9
HE, 2 — 5	259,0	7,9	34,2	23,6	227,4	11,2
E, 5 — 28 см	383,6	7,0	34,1	26,3	254,9	11,7
I, 28 — 43 см	510,3	5,1	38,6	25,4	267,1	14,2
IP, 43 — 124 см	554,7	4,6	40,1	25,7	253,9	20,2
<i>Торфво-болотні на давньоелювіальних піщаних та суглинкових відкладах</i>						
ТНкор, 0 — 14 см	362,9	19,6	28,3	27,6	341,3	29,3
НРк, 14 — 26 см	341,5	10,2	37,5	24,3	320,5	15,7
Рhкgl, 26 — 31 см	346,2	13,4	44,3	26,3	343,1	17,4
Р(h)кGl, 31 — 46 см	362,5	9,0	43,2	25,4	346,8	19,2
<i>Дерновий карбонатний супіщаний на елювії карбонатних порід</i>						
Ho, 0 — 2 см	320,4	38,3	26,3	26,0	494,3	22,2
Нк, 2 — 26 см	280,6	27,5	34,4	24,3	363,9	16,4
Нрк, 26 — 43 см	210,2	34,7	36,7	32,6	381,8	18,6
Рк, 43 см та більше	168,6	24,2	34,3	31,8	382,0	21,2

тині профілю ґрунтів є підвищений вміст глинистих мінеральних гранулометричних фракцій та органічної речовини (Воробьева и др., 1980). Іншою причиною слугує карбонатність ґрунтотвірних порід, що забезпечує зміну кислотнo-лужних умов у нижніх горизонтах ґрунтових профілів.

Спостерігається зв'язок розподілу хімічних елементів ґрунту з їхнім гранулометричним складом. У дернових слабопідзолистих супіщаних ґрунтах зафіксовано підвищений вміст Si, Na, в дернових глеуватих супіщаних — Al, Fe, в дернових слабопідзолистих піщаних ґрунтах із значним вмістом пилуватої фракції — Ca, Mg.

Вміст ВМ у типових ґрунтах Ківерцівсько-го НПП «Цуманська пуща». Встановлено, що показники накопичення ВМ у ґрунтах НПП значно вищі, ніж середні дані по Ківерцівському району Волинської області. Антропогенний вплив, крім сільськогосподарської діяльності, пов'язаний тут із великими підприємствами, зокрема ПАТ «Цумань», ТзОВ «Танфоран», ТзОВ «Камінський тімбер енд венірс», ПП «Укрліссервіс», стихійне сміттєзвалище Цуманського ВУЖКГ (с.м.т. Цумань та с. Кадище),

СГПП «Відродження», ПАФ «Вісла», КП «Луцькводоканал» тощо. Відходи підприємств складають речовини I—IV класів небезпеки. Це, зокрема, відходи, що містять алюміній, ванадій, хром та їх сполуки, свинець (у тому числі батареї акумуляторні цілі чи розламані) та ін.

Більшість досліджуваних ВМ перевищує регіональний геохімічний фон. Міграція та розподіл кожного металу по профілю дернових слабо-середньопідзолистих ґрунтів має свою специфіку. Найбільше накопичення міді та цинку відбувається в лісових підстилках, а в мінеральній частині профілю має слабо виражений елювіально-ілювіальний характер. Вміст нікелю, кобальту та марганцю збільшується з глибиною із накопиченням у ґрунті цих елементів, що характерні для хімічного складу воднольодовикових відкладів (Саєт и др., 1990; Фатеев, Пащенко, 2003; Жовинський, Кураєва, 2012).

Варто зазначити, що кількість хрому, марганцю і кобальту вище в ґрунтотвірній породі, ніж у лісових підстилках. Щодо розподілу по профілю хрому — будь-яких закономірностей не виявлено. Середній вміст ВМ в основних типах ґрунтів території НПП представлено в табл. 3 та 4.

Таблиця 4. Загальний вміст мікроелементів у ґрунтах НПП, мг/кг

Table 4. General contents of the microelements in the soils of the National Nature Park, mg/kg

Елемент	Вміст валових форм		K _{сг}	Фонові значення (Фатеев, Пащенко, 2003)	Вміст валових форм	
	Середні значення	Межі коливання			Середні значення	Межі коливання
Mn	420	8,1—830	1,06	395	0,89	0,27—1,9
Cr	30,4	5,2—60,8	0,7	39	0,48	0,33—0,9
Ni	25,5	6,3—50,7	2,1	12	0,8	0,60—1,6
Zn	350	60,3—700	5	42	1,1	0,50—2,1
Cu	25,4	6,5—50,4	3,1	8	1,7	0,90—3,4
Pb	30,5	6,4—60,5	2,7	11	0,6	0,38—1,2

Таблиця 5. Статистичні показники вмісту ВМ у ґрунтах НПП, мг/кг

Table 5. Statistical indices of the heavy metals contents in the National Nature Park's soils, mg/kg

Елемент (фон)	Середньо-арифметичне	Середньо-геометричне	Максимальне значення	Мінімальне значення	σ	V, %
Mn (395)	420	81,9	830	8,1	341,0	81
Pb (11)	30,5	19,6	60,5	6,4	52,1	170
Cr (39)	30,4	8,1	60,8	5,2	10,5	34
Ni (12)	25,5	17,8	50,7	6,3	11,6	45
Zn (42)	350	205,9	700	60,3	76,7	36
Cu (8)	29,4	19,8	60,4	6,5	21,4	72

За валовим вмістом у ґрунтах мікроелементи можна розташувати в такий геохімічний ряд: $Zn > Cu > Pb > Ni > Mn > Cr$. Чітко простежується накопичення в лісових підстилках свинцю — до 2—3 ГДК.

Отримані дані про накопичення ВМ у ґрунтах НПП мають істотне значення, оскільки вони є основою для виявлення просторових закономірностей забруднення ґрунтового покриву та встановлення місцевого геохімічного фону.

Більшість ВМ у ґрунтового покриві розподілені нерівномірно. Високі значення коефіцієнта варіації (V) — понад 34 % — характерні для неоднорідної сукупності даних про концентрацію всіх досліджуваних ВМ (табл. 5). Найвищий показник варіації виявлено для концентрації свинцю — 170 %, найменші значення отримані для вмісту хрому — 34 % і цинку — 36 %.

Для характеристики середнього вмісту ВМ у ґрунтах НПП розраховані середньоарифметичне та середньгеометричне значення. Це пов'язано з тим, що показники концентрації елементів у ґрунтах сильно варіюють і не підпорядковуються закону рівномірного розподілу. В результаті середньоарифметичне значення сильно залежить від наявності незначного числа зразків з максимально високими показниками вмісту елементів. У таких випадках більш правильним буде використання середньгеометричного значення для оцінки вмісту ВМ у ґрунті*.

Високі значення стандартного відхилення (σ) є свідченням спорадичності середніх значень. Мінімальне стандартне відхилення отримано для концентрацій хрому — 30,5, а максимальне для марганцю — 341,0.

У табл. 5 також наведені характеристики середніх величин вмісту ВМ у ґрунтах НПП. Середня концентрація всіх досліджуваних ВМ перевищує їхні регіональні фонові значення.

* Середньгеометричне N чисел дорівнює кореню N -степені із добутку даних чисел, у нашому разі — добутку всіх отриманих значень вмісту певного хімічного елемента. Такий показник завжди менше середньоарифметичного, на його величину значно менше впливають великі відхилення і коливання між окремими значеннями в досліджуваному наборі показників.

Геохімічна характеристика рослинності території Ківерцівського НПП

«Цуманська пуца»

Загальні закономірності розподілу ВМ у типових рослинах території дослідження

Встановлена залежність вмісту ВМ у рослинах НПП від рівня техногенного навантаження та властивостей ґрунтового покриву території. З підвищенням вмісту ВМ у ґрунті зростає акумуляція їх рослинами. Однак з віддаленням від джерел забруднення вміст ВМ у рослинах зменшується на 10—20 мг/кг. Перевищення вмісту свинцю, цинку, міді і марганцю виявляється в рослинах на постійних пробних площах НПП (точки № 17—19, 41—19), найближче розташованих до джерел викидів по лінії переважаючого напрямку вітру. Відмінності вмісту металів у рослинах, які ростуть в умовах мінімального та максимального антропогенного навантаження, складають для марганцю і цинку 6—7 разів, міді — 4—5 разів, нікелю і свинцю — 4 рази, хрому — 2 рази. Подібні тенденції накопичення та розподілу ВМ у ґрунтах і рослинах спостерігалися протягом двох сезонів досліджень 2018—2019 рр.

В результаті дослідження встановлена взаємозалежність між мінеральним складом ґрунтів та рівнем зольності рослин. Хвоя сосни звичайної (*Pinus sylvestris*), що виростає на дерново-слабопідзолистих піщаних ґрунтах, розвинутих на воднольодовикових пісках, має середню зольність — 3,25 %, а на алювіальних пісках — 1,52 %, гілки сосни звичайної (*Pinus sylvestris*) — відповідно 2,81 і 1,68 %, листя берези повислої (*Betula pendula*) — 4,76 і 3,52 %, гілки граба звичайного (*Carpinus betulus*) — 4,19 і 1,15 %. Спостерігається певна закономірність — чим багатший мінеральний склад ґрунту, тим вищий відсоток зольності рослин. Крім того, незважаючи на варіабельність показників зольності рослин, що ростуть в різних ландшафтних умовах, прямої залежності між хімічним складом ґрунтів та показником зольності виявити не вдалося. Середній хімічний склад видів рослин, типових для ґрунтів НПП, представлено в табл. 6. Виявлено, що в рослинах, які характерні 1) для ландшафтних комплексів надзаплавних терас, складених

давньоалювіальними пісками, з дерново-приховано- та слабопідзолистими глеюватими піщаними і глинисто-піщаними ґрунтами, 2) для денудаційних межирічкових рівнин, представлених малопотужними воднольодовиковими — пісками і супісками, з неглибоким заляганням мергелів і крейди, з дерново-підзолистими та перегнійно-карбонатними глинисто-піщаними та супіщаними ґрунтами, а також 3) для межирічкових рівнин, складених воднольодовиковими пісками і супісками, з глибоким заляганням мергелів і крейди, з дерново-слабопідзолистими піщаними та супіщаними ґрунтами, спостерігається високий відсоток оксиду кальцію, вміст якого коливається в межах 11,82—43,17 %. Концентрація інших елементів є дещо нижчою. За величиною середніх значень концентрації мікроелементів у рослинах можна

встановити такий геохімічний ряд: $\text{CaO} > \text{K}_2\text{O} > \text{MgO} > \text{P}_2\text{O}_5 > \text{SiO}_2 > \text{SO}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Na}_2\text{O} > \text{TiO}_2$.

За складом мінеральних компонентів від фонових ландшафтних комплексів дещо відрізняються ландшафтні комплекси ерозійної та річкової мережі. Це балки з похилими схилами у воднольодовикових пісках та в пісках, що підстеляються крейдовими відкладами, з дерновими оглеєними й лучно-болотними супіщаними і легкосуглинковими ґрунтами та заплави низького рівня, що складені піщаними і суглинковим алювієм, з торфово-болотними ґрунтами. В останніх переважає оксид кремнію (до 43 %). Концентрація інших елементів формує у зазначених ландшафтних умовах такий геохімічний ряд: $\text{SiO}_2 > \text{CaO} > \text{MgO} > \text{SO}_3 > \text{P}_2\text{O}_5 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2$. В найбільших від-

Таблиця 6. Хімічний склад видів рослин, типових для території НПП, % на золу

Table 6. Chemical contents of the plants, typical of the National Nature Park's territory, % per zone

Рослини	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
Береза повисла (<i>Betula pendula</i>):											
листя	3,62	0,72	0,13	0,07	—	26,90	14,80	3,71	—	—	—
гілки	1,67	0,74	1,51	0,06	0,41	39,87	5,71	1,84	7,11	0,85	5,93
Вільха сіра (<i>Alnus incana</i>):											
листя	2,49	0,98	1,49	0,09	0,07	40,05	6,65	2,76	14,11	1,09	6,42
гілки	3,61	0,69	1,83	0,09	0,39	43,86	3,12	2,14	6,65	1,75	2,89
Сосна звичайна: (<i>Pinus sylvestris</i>)											
хвоя	3,21	0,41	4,07	—	—	13,02	17,22	4,21	—	—	—
гілки	6,12	0,82	3,84	—	—	36,17	7,41	1,54	—	—	—
Гراب звичайний: (<i>Carpinus betulus</i>)											
листя	2,43	0,61	0,92	—	—	35,01	5,26	2,34	—	—	—
гілки	1,81	0,32	1,12	—	—	39,23	—	3,23	—	—	—
Малина звичайна (<i>Rubus idaeus</i>)	3,58	0,65	0,16	0,06	—	21,09	6,84	3,69	—	—	—
Осока трясучковидна (<i>Carex brizoides</i>)	32,41	1,12	3,43	0,02	0,34	13,94	6,54	5,98	—	—	6,78
Чина лісова (<i>Lathyrus sylvestris</i>)	31,76	1,78	0,73	0,17	—	7,60	7,09	—	—	—	5,02

Таблиця 7. Вміст хімічних елементів у рослинах, що виростають на ґрунтах характерних для території НПП (осереднені значення для рослин різних видів), мг/кг

Table 7. The content of chemical elements in plants growing on soils typical for Natural Preserve territories (average indices for different plant species), mg/kg

Ґрунт	Pb	Cu	Ni	Cr	Mn	Ti
Дерново-слабопідзолистий піщаний на воднольодовикових пісках	9,6	18,9	5,8	2,7	360	28
Дерново-слабо(середньо)-підзолистий супіщаний на воднольодовикових пісках	11,3	17,2	4,1	2,1	165	22
Дерновий карбонатний легкосуглинковий на лесовидних суглинках	5,7	9,7	1,8	1,7	164	24
Алювіальний шаруватий супіщаний на алювіальних пісках	8,3	13,5	3,5	1,3	67	11,3
Торфовище малопотужне деградоване	14,1	14,7	1,0	1,1	74	10,7

соткових відношеннях у рослинах коливається вміст СаО та SiO₂ (табл. 7).

На підставі вивчення найбільш поширених видів рослин, які виростають на ґрунтах різного механічного складу, встановлено, що найбільшу кількість мікроелементів містять рослини, які виростають на дерново-підзолистих піщано-супіщаних ґрунтах, а найменшу — на торфово-болотних ґрунтах та торфовищах. На нашу думку, це пояснюється різною інтенсивністю поглинання рослинами елементів. Рослини, що виростають на ґрунтах, бідних на мікроелементи, характеризуються більшою ін-

тенсивністю щодо поглинання їх з ґрунту. Підтвердженням різної інтенсивності поглинання рослинами елементів з ґрунтів різного механічного складу слугують коефіцієнти біологічного поглинання елементів, представлених у табл. 8.

В найбільших кількостях рослини поглинають марганець, нікель та мідь. Хром та титан відносяться до менш біологічно активних елементів. Для них характерний показник біологічного поглинання менше одиниці. В меншій кількості поглинається свинець, кількість якого в рослинах у середньому становить 12,4 %. В порядку зростання біологічної активності

Таблиця 8. Коефіцієнт біологічного поглинання рослин, що виростають на ґрунтах, характерних для території НПП

Table 8. Coefficient of the biological accumulation of the plants growing on the soils typical of the National Nature Park's territory

Ґрунт/Рослина	Pb	Cu	Ni	Cr	Mn	Ti
Дерново-слабопідзолистий піщаний на воднольодовикових пісках / Сосна звичайна (<i>Pinus sylvestris</i>)	2,37	34,8	8,32	1,34	33,16	0,39
Дерново-слабо(середньо)-підзолистий супіщаний на воднольодовикових пісках / Сосна звичайна (<i>Pinus sylvestris</i>)	1,42	24,3	2,75	0,91	6,86	0,18
Дерновий карбонатний легкосуглинковий на лесовидних суглинках / Крушина ламка (<i>Frangula alnus</i>)	1,12	5,74	1,26	0,35	5,44	0,16
Алювіальний шаруватий супіщаний на алювіальних пісках / Осика (<i>Populus tremula</i>)	0,78	21,76	3,57	0,41	6,25	0,08
Торфовище малопотужне деградоване / Осока трясучковидна (<i>Carex brizoides Juslen</i>)	0,56	6,94	0,63	0,29	4,37	0,17

Таблиця 9. Середній вміст мікроелементів у деревно-чагарникових рослинах Ківерцівського НПП «Цуманська пуща», мг/кг

Table 9. Average contents of microelements in trees and bushes of the National Nature Park "Tsumanska pushcha", mg/kg

№ з/п	Вид рослинності	Зольність, %	Mn	Cu	V	Pb	Ti	Cr	Zn	Ni
1	Сосна звичайна (<i>Pinus sylvestris</i>)	3,25	290,7	6,41	0,89	0,93	3,80	1,32	—	2,78
2	Верба гостролиста (<i>Salix acutifolia</i>)	5,17	167,2	6,94	—	0,62	4,87	2,54	—	1,34
3	Береза повисла (<i>Betula pendula</i>)	4,39	611,2	10,11	5,86	6,84	5,92	5,23	5,21	6,41
4	Вільха сіра (<i>Alnus incana</i>)	5,78	501,2	8,63	1,17	0,92	12,32	4,3	6,5	2,30
5	Граб звичайний (<i>Carpinus betulus</i>)	4,11	532,6	5,69	5,87	2,61	4,87	5,96	—	—
6	Черешня крупнолиста (<i>Prunus avium</i>)	4,87	563,1	—	4,87	—	5,23	4,34	—	3,26
7	Осіка (<i>Populus tremula</i>)	5,61	562,3	10,8	4,9	3,5	60,3	4,5	—	11,2
8	Ліщина звичайна (<i>Corylus avellana</i>)	8,76	382,6	23,90	—	2,92	59,62	—	—	2,96
9	Крушина ламка (<i>Frangula alnus</i>)	9,11	889	21,37	4	1,36	12,11	4	9,3	3,61
10	Малина звичайна (<i>Rubus idaeus</i>)	7,64	860	20,3	3,4	—	80,0	3,5	50	—
	Фон (Самчук А.І., Кураєва І.В., Єгоров О.С. та ін. Важкі метали в ґрунтах Українського Полісся та Київського мегаполісу. — Київ: Наук. думка, 2006. 108 с.)	—	277	13,5	3,4	5	—	3,6	—	2,6

виступає титан та хром. Повсюдно в рослинах присутній марганець, титан, нікель, мідь та свинець (Кабата-Пендіас, 1989).

Встановлено, що рослини, які виростають на дерново-підзолистих піщаних ґрунтах, характеризуються високим вмістом марганцю, міді та нікелю. Для них характерні низькі показники концентрації титану. Для рослин, що виростають на дерново-підзолистих супіщаних ґрунтах, типові низькі показники вмісту хрому та титану. Однак у них спостерігається підвищена акумуляція міді, марганцю та нікелю. Для суглинкових ґрунтів простежуються подібні тенденції щодо накопичення ВМ, як й в супіщаних ґрунтах, за винятком нікелю (Воробьева и др., 1980).

Вміст ВМ у деревно-чагарникових рослинах НПП

Результати аналітичних досліджень геохімічного складу деревно-чагарникових рослин НПП «Цуманська пуца» (табл. 9) свідчать, що в найбільших кількостях вони накопичують марганець. Максимальна концентрація елемента відзначена для берези повислої (*Betula pendula*) — 1020 мг/кг. Для інших видів рослин вміст мікроелементів значно нижче середніх величин: у зразках сосни звичайної (*Pinus sylvestris*), вільхи сірої (*Alnus incana*) в 2—3 рази, верби гостролистої (*Salix acutifolia*) в 4 рази.

Титан максимально накопичується малиною звичайною (*Rubus idaeus*) — 80,0 мг/кг, осикою (*Populus tremula*) — 60,3 мг/кг та ліщиною звичайною (*Corylus avellana*) — 59,63. Міжвидові відмінності вмісту елемента сягають 10—20 мг/кг.

Досліджувані рослини НПП накопичують титан у незначних кількостях у порівнянні з середніми значеннями вмісту елемента, отриманими для аналогічних видів рослин природного регіону у цілому. Середнє значення титану в українському Поліссі для сосни сягає 21,2 мг/кг, на території парку — 3,80; для верби — відповідно 18,4 і 4,87; граба — 25,2 і 4,87 мг/кг. Серед чагарникової рослинності підвищений вміст титану виявлено в зразках крушини ламкої — 12,11 мг/кг (при середніх значеннях 3,4 мг/кг).

Відмінності в середньому вмісті міді між рослинами різних видів становлять 10—14 мг/кг.

Високі концентрації цього мікроелемента відзначені для ліщини звичайної (*Corylus avellana*) — 23,90 мг/кг, крушини ламкої (*Frangula alnus*) — 21,37 мг/кг та малини звичайної (*Rubus idaeus*) — 20,3 мг/кг. Серед рослин деревних видів підвищений вміст міді зафіксовано для осики (*Populus tremula*) — 10,8 мг/кг. Визначено, що листяні породи дерев території дослідження містять дещо вищі концентрації міді, ніж хвойні. Максимальний вміст міді в хвойних характерний для сосни звичайної (*Pinus sylvestris*) — 8,7 мг/кг. У цілому рослини НПП накопичують мідь на 5—8 мг/кг менше, ніж на прилеглий до НПП території.

Вміст нікелю в рослинах незначний — переважно менше фонових концентрацій. Максимальна його кількість спостерігається в осиці (*Populus tremula*) — 18,5 мг/кг, середній вміст — 11,2 мг/кг, мінімальна — в вербі гостролистої (*Salix acutifolia*) — 0,9 мг/кг при середньому вмісті — 1,34 мг/кг, що відповідає фоновому вмісту елемента. Серед листяних порід дерев за вмістом нікелю вирізняється береза повисла (*Betula pendula*) та крушина ламка (*Frangula alnus*) — відповідно 6,41 і 3,61 мг/кг.

Середній вміст ванадію в золі сосни звичайної (*Pinus sylvestris*) становить 0,89 мг/кг, серед дерев листяних порід — в березі повислій (*Betula pendula*) — 5,86 мг/кг, грабі звичайному (*Carpinus betulus*) — 5,87 мг/кг та осиці (*Populus tremula*) — 4,9 мг/кг. Середня концентрація ванадію у проаналізованих зразках у 2—3 рази нижче, ніж фонові значення для рослин аналогічних видів.

Вміст цинку в більшості досліджуваних рослин НПП виявився нижче межі чутливості аналізу. Разом з тим високі показники його концентрації зафіксовані для малини звичайної (*Rubus idaeus*) — 50 мг/кг на дернових опідзолених глеюватих супіщаних ґрунтах та для крушини ламкої (*Frangula alnus*) — 9,3 мг/кг на дерново-слабопідзолистих піщаних ґрунтах поблизу с. Яромель.

Накопичувачами свинцю є береза повисла (*Betula pendula*), осика (*Populus tremula*) та ліщина звичайна (*Corylus avellana*). Мінімальна кількість мікроелемента характерна для зразків верби гостролистої (*Salix acutifolia*) — 0,5 мг/кг.

Коефіцієнти біологічного накопичення (КБН) ВМ рослинами (табл. 10) розраховані на основі результатів аналізу мас-спектрометрії

Таблиця 10. Коефіцієнти біологічного накопичення ВМ рослинами ключових ділянок Ківерцівського НПП «Цуманська пушта»
 Table 10. Biological accumulation coefficients of the heavy metals by the plants of the key zones of the kiveritsi national nature park "Tsumanska pushcha"

Номер точки	Рослина	ґрунт	Mn	КБН	Ni	КБН	V	КБН	Cr	КБН	Zn	КБН	Cu	КБН	Pb	КБН
16-19	Осока трясучковидна (<i>Carex brizoides</i>)	Алювіальний шаруватий супіщаний	$\frac{400}{100}$	4	$\frac{3}{5}$	0,6	$\frac{80}{500}$	0,16	$\frac{2}{6}$	0,3	$\frac{2}{5}$	0,4	$\frac{20}{20}$	1	$\frac{2}{5}$	0,4
17-19	Орляк звичайний (<i>Pteridium aquilinum</i>)	Дерново-слабопідзолистий піщаний	$\frac{500}{300}$	1,6	$\frac{2}{6}$	0,3	$\frac{3000}{300}$	10	$\frac{4}{10}$	1	$\frac{40}{40}$	0,16	$\frac{6}{6}$	1	$\frac{30}{30}$	1
23-19	Чина лісова (<i>Lathyrus sylvestris</i>)	Дерново-слабопідзолистий піщаний	$\frac{600}{300}$	2	4	0,8	$\frac{80}{2000}$	0,04	$\frac{3}{10}$	0,3	$\frac{3}{10}$	0,1	$\frac{8}{10}$	0,8	$\frac{20}{40}$	0,5
24-19	Конвалія звичайна (<i>Convallaria majalis</i>)	Дерново-середньопідзолистий супіщаний	$\frac{800}{300}$	2,6	$\frac{2}{3}$	0,6	$\frac{60}{800}$	0,07	$\frac{2}{8}$	0,2	$\frac{2}{10}$	0,2	$\frac{10}{10}$	1	$\frac{15}{30}$	0,5
25-19	Малина звичайна (<i>Rubus idaeus</i>)	Дерновий опідзолений глеюватий супіщаний	$\frac{1000}{200}$	5	5	0,5	$\frac{80}{600}$	0,1	3	0,3	3	0,3	20	0,4	10	0,5
26-19	Крушина ламка (<i>Rhamnus frangula</i>)	Дерново-слабопідзолистий піщаний	$\frac{1000}{200}$	5	$\frac{2}{6}$	0,3	$\frac{10}{400}$	0,02	4	0,01	$\frac{4}{300}$	0,05	$\frac{19}{40}$	0,47	$\frac{7}{16}$	0,43
29-19	Ліщина звичайна (<i>Corylus avellana</i>)	Дерновий карбонатний легкосуглинковий	$\frac{400}{300}$	1,3	10	0,5	$\frac{50}{1000}$	0,05	$\frac{14}{30}$	0,3	$\frac{10}{30}$	0,46	$\frac{20}{10}$	2	$\frac{3}{10}$	0,3
30-19	Верба гостролиста (<i>Salix acutifolia</i>)	Торфовище малопогужне	$\frac{300}{300}$	1	4	0,5	$\frac{30}{500}$	0,06	$\frac{3}{8}$	0,37	$\frac{3}{8}$	0,6	$\frac{5}{16}$	0,3	$\frac{3}{13}$	0,3
31-19	Осіка (<i>Populus tremula</i>)	Торфовище малопогужне деградоване	$\frac{500}{400}$	1,25	$\frac{3}{50}$	0,06	$\frac{50}{2000}$	0,02	4	0,1	$\frac{4}{40}$	0,2	$\frac{10}{60}$	0,1	$\frac{3}{60}$	0,05
33-19	Щитник чоловічий (<i>Dryopteris filix-mas</i>)	Дерновий глейовий (оторфований) упіщано-легкосуглинковий	$\frac{800}{200}$	4	10	2	$\frac{80}{1000}$	0,08	5	0,5	$\frac{5}{10}$	0,5	$\frac{50}{2}$	25	$\frac{3}{5}$	0,6
37-19	Береза повисла (<i>Betula pendula</i>)	Дерновий глеюватий супіщаний	$\frac{800}{150}$	5,3	$\frac{6}{12}$	0,5	$\frac{45}{1000}$	0,04	4	0,36	$\frac{4}{11}$	0,25	$\frac{3}{10}$	0,3	$\frac{4}{11}$	0,36
41-19	Деревій звичайний (<i>Achillea millefolium</i>)	Дерновий карбонатний легкосуглинковий	$\frac{300}{400}$	0,75	$\frac{15}{20}$	0,75	$\frac{10}{1500}$	0,006	5	0,16	$\frac{5}{30}$	0,16	$\frac{21}{40}$	0,5	$\frac{5}{10}$	0,5
48-19	Граб звичайний (<i>Carpinus betulus</i>)	Дерновий опідзолений супіщаний	$\frac{500}{750}$	0,6	3	0,4	$\frac{40}{1000}$	0,04	5	0,5	$\frac{5}{10}$	0,25	$\frac{5}{10}$	0,5	$\frac{19}{46}$	0,4

Примітка: Вміст елементів (мг/кг) у рослині (чисельник, або — число зверху) та у ґрунті (знаменник, або — число знизу); КБН — коефіцієнт біологічного накопичення.

з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS), отриманих для зразків рослин і ґрунтів ключових ділянок НПП.

Для дерново-слабопідзолистих піщаних ґрунтів пробних площ 17-19, 23-19, 26-19 характерна більш висока акумуляція ВМ рослинами в порівнянні з пробними площами 29-19, 41-19, що зумовлено низькою буферною здатністю піщаного ґрунту. Значення КБП на піщаних ґрунтах у 1,5—5 разів вище, ніж на легкосуглинкових. КБН розрахований і використаний при аналізі закономірностей перерозподілу забруднювачів як найбільш об'єктивний критерій оцінки кількості ВМ, які перейшли з ґрунту в рослини.

Величини КБН на пробних площах, що розташовані поблизу джерел забруднення, в окремих випадках були нижче, ніж у віддалених. Очевидно, це пов'язано як з превалюючим поглинанням рослинами металів з ґрунту, так і з проявом захисних механізмів рослин при збільшенні рухливості ВМ у ґрунті. За величиною абсолютного вмісту ВМ у досліджуваних рослинах можна сформулювати такі геохімічні ряди:

осока трясучковидна (*Carex brizoides*): Mn > Cu > Ni > Cr = Pb > V > Ti > Zn;

орляк звичайний (*Pteridium aquilinum*): Ti > Mn > Cu = Pb = V > Cr > Ni > Zn;

чина лісова (*Lathyrus sylvestris*): Mn > Ni = Cu > Pb > Cr = V > Zn > Ti;

конвалія звичайна (*Convallaria majalis*): Mn > Cu > Ni > Pb > V = Cr = Zn > Ti;

малина звичайна (*Rubus idaeus*): Mn > Pb = Zn = Cu = Ni > V = Cr > Ti;

крушина ламка (*Rhamnus frangula*): Mn > Cr > Cu > Pb > Ni > Zn > Ti > V;

ліщина звичайна (*Corylus avellana*): Cu > Mn > Ni > Cr > Pb = V > Zn > Ti;

верба гостролиста (*Salix acutifolia*): Mn > Cr > Ni > V > Cu = Pb > Zn > Ti;

осика (*Populus tremula*): Mn > Cr > Cu = V > Ni > Zn = Pb > Ti;

щитник чоловічий (*Dryopteris filix-mas*): Cu > Mn > Ni > Pb > V = Cr > Zn > Ti;

береза повисла (*Betula pendula*): Mn > Ni > V = Pb > Cu > Cr > Zn > Ti;

деревій звичайний (*Achillea millefolium*): Mn = Ni > Pb = Cu > V = Cr > Zn > Ti;

граб звичайний (*Carpinus betulus*): Mn > Cu = V > Ni = Pb > Cr > Zn > Ti.

Варто зазначити, що не завжди спостерігається чітка закономірність між величинами валових форм ВМ та показниками КБП. Ймовірно, в накопиченні ВМ надземною частиною рослин важливу роль відіграють адсорбовані з атмосферного повітря сполуки металів. У рослинах, які ростуть поблизу потенційних джерел забруднення, встановлено більший вміст усіх досліджуваних ВМ. Основна частина перевищень фонових значень за елементами виявлена на пробних площах північно-західного напрямку. Всі досліджувані рослини максимально накопичували марганець, мідь, хром і мінімально цинк та титан, що узгоджується із закономірностями міграції цих елементів у ґрунті.

Розглядаючи розподіл елементів у рослинах, характерних для території дослідження, можна констатувати, що нікель найбільше акумулюється осикою (*Populus tremula*) (точка № 31-19) — 50 мг/кг, у найменшій кількості накопичується вербою гостролистою (*Salix acutifolia*) — 4 мг/кг на торфовищах малопотужних у заплаві р. Рудка (точка № 30-19). Максимальний вміст марганцю (800 мг/кг) та міді (50 мг/кг) зафіксовано в зразках щитника чоловічого (*Dryopteris filix-mas*), що виростає на дернових глейових (оторфованих) супіщано-легкосуглинкових ґрунтах біля с. Журавичі (точка № 33-19); при цьому концентрація марганцю перевищує його фонове значення в 3 рази (277 мг/кг). Орляк звичайний (*Pteridium aquilinum*) (точка № 17-19) в значній кількості накопичує титан (3000 мг/кг), свинець (30 мг/кг) та цинк (100 мг/кг).

Міжвидові відмінності рослин щодо вмісту зазначених елементів є суттєвими. Чина лісова (*Lathyrus sylvestris*) на дерново-слабопідзолистих піщаних ґрунтах (точка № 23-19) є акумулятором титану, марганцю та цинку.

Ряд рослин характеризується одночасним накопиченням кількох ВМ, що спричиняє високі значення комплексного забруднення. Граб звичайний (*Carpinus betulus*) на дернових-опідзолених супіщаних ґрунтах (точка № 48-19) характеризується одночасно високим вмістом марганцю (500 мг/кг), титану (40 мг/кг) та свинцю (18 мг/кг).

Деревій звичайний (*Achillea millefolium*) на дернових карбонатних легкосуглинкових ґрунтах концентрує нікель (15 мг/кг) і мідь (21 мг/кг). Верба гостролиста (*Salix acutifolia*) на тор-

фовищах характеризується мінімальним вмістом усіх вивчених ВМ, за винятком марганцю.

В сосняку поблизу с. Яромель максимальна кількість нікелю зафіксована в зразках конвалії звичайної (*Convallaria majalis*). Ця рослина на тлі інших має більш високий вміст марганцю (680 мг/кг) і титану (89 мг/кг). Осока трясуцковидна (*Carex brizoides*) на алювіальних шаруватих супіщаних ґрунтах виділяється за наявністю міді (20 мг/кг). Дуже мало мікроелементів акумулює сосна звичайна (*Pinus sylvestris*) — від 0,7 до 4,31 мг/кг.

Титан у значних кількостях накопичується ліщиною звичайною (*Corylus avellana*) та березою повислою (*Betula pendula*) (48—50 мг/кг) на дернових глеуватих супіщаних ґрунтах. Максимальна його кількість (за винятком орляка звичайного) зафіксована в зразках малини звичайної (*Rubus idaeus*), що виростає на дернових опідзолених глеуватих супіщаних ґрунтах і становить 80 мг/кг.

Концентрація міді варіює від 2,12 в щитнику чоловічому (*Dryopteris filix-mas*) до 21,34 мг/кг у деревії звичайному (*Achillea millefolium*). Багато міді виявилось в осоці трясуцковидній (*Carex brizoides*) та малині звичайній (*Rubus idaeus*) — до 20 мг/кг. У цілому варто зазначити, що вміст міді в рослинах НПП збільшується із зростанням їхньої біологічної продуктивності.

Висока акумуляція ВМ у надземній частині досліджуваних рослин свідчить про значний виніс елементів з ґрунту, який, в свою чергу, дає можливість розглядати окремі види рослин як потенційні фітореєдатори. Іншим показником, що свідчить про високу акумулюючу здатність чини лісової (*Lathyrus sylvestris*), щитника чоловічого (*Dryopteris filix-mas*) та деревію звичайного (*Achillea millefolium*) є переважання ВМ у надземній частині над кореневою. Варто зазначити, що висока концентрація ВМ не чинить токсичної дії на ці види рослин, що може вказувати на їхню толерантність до антропогенного забруднення.

Висновки

У просторовому відношенні ландшафтно-геохімічна структура Ківерцівського НПП «Цуманська пуща» та прилеглих територій представлена кальцієвими, кальцієво-карбонатними, карбонатно-глейовими, кислими кальцієвими геохімічними класами ландшафтів.

Аналіз вмісту ВМ у ґрунтах НПП засвідчив його неоднорідний розподіл та залежність від наявних джерел техногенного впливу. Найбільш високі концентрації марганцю, хрому мають ґрунти, що розвинуті на лесових відкладах, нікелю та міді — на воднольодовикових відкладах.

На підставі вивчення мікроелементного складу рослинності досліджуваного НПП встановлено, що деревно-чагарникові рослини характеризуються підвищеним вмістом марганцю, титану, міді та свинцю у порівнянні з аналогічними видами рослин, які поширені в інших частинах Поліського регіону. В межах кожного фітоценозу є рослини-концентратори певного елемента. Зокрема, до рослин з високою здатністю акумулювати ВМ належать орляк звичайний (*Pteridium aquilinum*), малина звичайна (*Rubus idaeus*) та чина лісова (*Lathyrus sylvestris*). Запас елементів у фітоценозах залежить від хімічного складу рослин, їхньої загальної біомаси, яка визначається мінеральним складом та умовами зволоження ґрунту.

Основними напрямками наступних досліджень має бути подальше вивчення розподілу макро- та мікроелементів у різних генетичних типах ґрунтів; визначення еталонного вмісту елементів у геохімічних ландшафтах для встановлення інтенсивності міграції та характеру розподілу елементів; вивчення закономірностей складу, розвитку та розподілу рослинного покриву залежно від геохімічних параметрів ландшафту; дослідження сезонної динаміки вмісту елементів; вивчення адаптації рослин до нових геохімічних факторів середовища.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Авессаломова І.А. Геохимические показатели при изучении ландшафтов: учеб.-метод. пособие. Москва: Изд-во МГУ, 1987. 108 с.
- Бондаренко Г.Н. Сопряженность трансформационных и миграционных процессов в почвах. *Минерал. журн.*, 2004. Т. 26. С. 39—46.
- 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.

- Глазовская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. Москва: Высш. шк., 1989. 328 с.
- Добровольский В.В. География микроэлементов. Глобальное рассеяние. Москва: Мысль, 1983. 272 с.
- Жовинський Е.Я., Кураєва І.В. Еколого-геохімічні дослідження об'єктів довкілля України. Київ: Альфа-реклама, 2012. 156 с.
- Кабата-Пендиас А. Микроэлементы в почвах и растениях. Москва: Мир, 1989. 439 с.
- Мицкевич Б.Ф. Геохімічні ландшафти Українського щита. Київ: Наук. думка, 1971. 271 с.
- Саєт Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. Геохимия окружающей среды. Москва: Недра, 1990. 335 с.
- Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафта. Москва, 1999. 610 с.
- Фатеев А.И., Пащенко Я.В. Фононий вміст мікроелементів у ґрунтах України. Харків: Ін-т ґрунтознавства та агрохімії імені О.Н. Соколовського, 2003. 72 с.
- Шимко Г.А., Кузнецов В.А. Методы анализа горных пород и вод при геохимических исследованиях. Применение экстракционных методов для определения форм микроэлементов и осадочных горных пород. Минск: Изд-во Наука и техника. 1978. Т.1. С. 12—35.
- Bakker D.J., de Vries W. Effect-based approaches to assess the risks of persistent organic pollutants to soils. *Background document for the workshop on critical limits and effect-based approaches for heavy metals and POP's*. Bad Harzburg, Germany, 1997. 85 p.

Надійшла до редакції 28.11.2020

Надійшла у ревізованій формі 12.02.2020

Прийнята 13.02.2021

REFERENCES

- Avessalomova I.A., 1987. Geochemical indicators in the study of landscapes: tutorial and methodical manual. Moscow: MGU (in Russian).
- Bakker, D.J., de Vries W., 1997. Effect-based approaches to assess the risks of persistent organic pollutants to soils. In: *Background document for the workshop on critical limits and effect-based approaches for heavy metals and POP's* (85 p.). Germany, Bad Harzburg.
- Bondarenko G.N., (2004). The conjugation of transformation and migration processes in soils. *Mineralogicheskii Zhurnal*, vol. 26, pp. 39-46 (in Russian).
- Dobrovolskiy, V.V., 1983. Geography of microelements. In: *Global dispersion*. Moscow: Mysl (in Russian).
- Fatieiev, A.I., Pashchenko, Ya.V., 2003. Background contents of microelements in soils of Ukraine. Kharkiv: Instytut Hruntoznnavstva ta Ahrokhimii imeni O.N. Sokolovskoho (in Ukrainian).
- Glazovskaya M.A., 1989. Geochemistry of natural and technogenic landscapes of the USSR. Moscow: Vyshchaya Shkola. (in Russian).
- Kabata-Pendias, A., 1989. Microelements in soils and plants. Moscow: Mir (in Russian).
- Mitskevych B.F., 1971. Geochemical landscapes of the Ukrainian Shield. Kyiv: Naukova Dumka (in Ukrainian).
- Perelman A.I., Kasimov N.S., 1999. Landscape geochemistry. Moscow (in Russian).
- Saet, Yu.E., Revich, B.A., Yanin, E.P., 1990. Geochemistry of the environment. Moscow: Nedra (in Russian).
- Shimko G.A., Kuznetsov V.A., 1978. Methods for the analysis of rocks and waters in geochemical studies. Application of extraction methods to determine the forms of trace elements and sedimentary rocks. Minsk: *Nauka i tehnika*. vol. 1, 12-35 (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 (in Ukrainian).

Received 28.11.2020

Received in revised form 12.02.2020

Accepted 13.02.2021

A.O. Splodytel*, I.V. Kuraieva

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy
and Ore Formation of NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine
E-mail: asplodytel@gmail.com; kuraieva@nas.gov.ua

* Corresponding author

ECOLOGICAL AND GEOCHEMICAL EVALUATION OF THE HEAVY METALS CONTENTS IN THE COMPONENTS OF THE LANDSCAPE IN KIVERTSI NATIONAL NATURE PARK "TSUMANSKA PUSHCHA"

The study presents the results of the spatial distribution of the heavy metal contents in separate components of the landscape of Kivertsi National Nature Park "Tsumanska Pushcha". The article provides the quantitative indices of the heavy metals contents, which represent the intensity, character, and specificity of the accumulation in the soil horizons. Concentrations of the microelements fluctuate depending on the lithological type of deposits, their facies affiliation, and localization in the drainage basin. The contents of nickel, cobalt, lead, chromium, vanadium, manganese, and copper are characterized by significant divergence from their average concentrations, though it doesn't exceed their estimated abnormal indices. Most of the studied heavy metals in the soil exceed the regional geochemical background. The biggest accumulation of copper and zinc is taking place in the forest floor, and the mineral part of the profile is lightly marked by alluvial and illuvial character. The contents of nickel, cobalt, and manganese are increasing with the depth with the accumulation of these elements, which are typical of the chemical contents of glacial deposits. The forest floor is distinctly playing the role of a barrier that prevents copper from penetration into the inner levels of occurring soil horizons.

The paper defines the dependence of the heavy metal contents in plants of the national nature park on the level of technogenic load and characteristics of the soil covering of the territory. With the increase of the heavy metals in soil, they accumulate in plants. Though, with the distance from the source of contamination, the contents of the heavy metals in plants decrease by 10-20 mg/kg. The study of the most common plants, which grow on the soils of diverse mechanical contents, revealed that the plants which grow on sod-podzolic sandy soil display the biggest number of microelements, while those growing on bog soil and peat bogs.

The main part of the exceeding background indices according to the elements has been found in sample areas westwards. All plants under research accumulated Mn, Cu, Cr to a maximal extent while Zn and Ti to a minimal extent, which is in accordance with elements migration of this group.

The main directions of further research include the study of heavy metals distribution in diverse genetic types of the soils; definition of the standard contents of the elements in geochemical landscapes needed to identify the intensity of migration and character of elements distribution; performance of biochemical zoning.

Keywords: forms of occurrence; heavy metals; biological absorption coefficient; background indices.