

УДК 550.424:343.98

DOI <https://doi.org/10.32782/geotech2024.38.08>

Долін В.В., Орлов О.О., Яковлєв Є.О.

Долін В.В., доктор геологічних наук, професор, головний науковий співробітник, Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», ORCID: 0000-0001-6174-2962, vdolin@ukr.net

Орлов О.О., кандидат біологічних наук, старший науковий співробітник, Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», ORCID: 0000-0003-2923-5324, orlov.botany@gmail.com

Яковлєв Є.О., доктор технічних наук, старший науковий співробітник, Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», ORCID: 0000-0001-6934-618x, yakovlevhydro@gmail.com

ГЕОХІМІЧНІ МАРКЕРИ ДЕГРАДАЦІЇ ЕКОСИСТЕМ УНАСЛІДОК ВІЙСЬКОВОЇ АГРЕСІЇ

Нагальна потреба у формуванні прикладного напрямку – криміналістичної геохімії – зумовлена розвитком техногенезу, особливо актуалізована руйнуванням екологічних функцій систем довкілля внаслідок російської агресії. Головним завданням цього напрямку є створення доказової бази причинно-наслідкових зв'язків між діяльністю техногенних об'єктів (військовими діями) та забрудненням довкілля. Його методологія ґрунтується на визначенні геохімії як науки про історію хімічних елементів земної кори (за Вернадським) і декларується пріоритетом Законів Природи над Законами Суспільства у просторово-часовому аспекті. У статті обговорюється дорожня карта досліджень щодо ізотопно-геохімічної ідентифікації змін продуктивності, видового та хімічного складу біомаси екосистем, підданих впливу військової агресії. При цьому ключовим елементом ідентифікації порушень (деградації) біогеоценозу є ґрунт, який перебуває на перетині всіх шляхів міграції речовини. Проаналізовано хімічний склад вибухових речовин, визначено специфічні маркери, спрогнозовано шляхи їх міграції та акумуляції в екологічно вагомих складових ландшафту (ґрунт, рослинність, порові розчини тощо). Запропоновано окремі біогеохімічні маркери, зміна (деградація) яких однозначно вказує на причинно-наслідковий зв'язок із військовими діями, а також ізотопно-геохімічні, які дають змогу ідентифікувати часовий період цих змін. Біологічними індикаторами забруднення довкілля внаслідок військових дій можуть слугувати види, які поширені в усіх природних зонах України: очерет південний, верба, тополя, ялина, сосна – та накопичують залишки вибухових речовин і продукти їхнього неповного розкладу. При цьому деякі з перерахованих видів можуть використовуватися для фіторе mediaції, наприклад очерет південний – для фітоекстракції тринітролугулу з водою у зоні бойових дій. Дослідження виконано за підтримки Фонду Олександра Гумбольдта (грант MSCA4Ukraine I232235).

Ключові слова: навколишнє середовище, забруднення, російська агресія, вибухові речовини, доказова база, причинно-наслідковий зв'язок.

Пам'яті Федора Даниловича Шевченка
«Я знаю точно: температура кипіння йоду 183 градуси
за Цельсієм... незалежно від останніх
постанов Партії» (1984)¹

¹ Коли в студентський період у мене виникли сумніви у правильному виборі професії, відомий хімік, педагог професор Федір Данилович Шевченко (1920–2002), з котрим я познайомився, ще будучи школярем, закликав мене до свого кабінету і розповів: «Ти знаєш, я повернувся з [другої світової] війни без ноги. І переді мною були відкриті всі дороги: я міг стати істориком, юристом, журналістом, філософом... Але я вибрав хімію. І не жалкую. Тому що я знаю точно: температура кипіння йоду 183 градуси за Цельсієм. І ця температура є незмінною за нормальних умов незалежно від останніх постанов [комуністичної] Партії та [радянського] Уряду». Певне, саме цей вислів Федора Даниловича надихнув мене в майбутньому до ідеї пріоритету законів Природи над законами Суспільства, яка особливо актуалізувалася майже через 40 років, у період бурхливого розвитку техногенезу, який супроводжується активізацією природно-техногенного катастрофізму, військових конфліктів, агресії, тероризму, зокрема, російського вторгнення в Україну (В. Долін).

Вступ до криміналістичної геохімії. Більшість сучасних геохімічних ландшафтів України мають техногенні порушення, обумовлені надходженням твердих, рідких і газоподібних викидів, які переважно акумулюються в ґрунтах у межах зон впливу природно-техногенних геосистем «техногенний комплекс – навколишнє природне середовище». Провідним «депо» надходжень техногенних і збройних забруднень є ґрунти як структурний елемент геологічного середовища з уповільненим водоенергообміном відносно приземної атмосфери, поверхневої гідросфери та живої речовини у складі техногенно-геологічних систем (ТГС) «техногенний об'єкт – геологічне середовище».

Численні методики та рекомендації щодо оцінки екологічних збитків унаслідок техногенної діяльності, зокрема воєнних дій, стандартизовані на національному та міжнародному рівнях [1–16], відрізняються

істотним недоліком – відсутністю встановленого причинно-наслідкового зв'язку між діяльністю конкретного промислового підприємства або військових дій і забрудненням (фізичним, механічним, хімічним, біологічним) довкілля. Задекларований у цих методиках «розмір шкоди» – переважно внаслідок несвоєчасного отримання дозвільних документів або короточасного локального перевищення дозволених обсягів емісії забруднювальних речовин у довкілля – лише в аварійних ситуаціях безпосередньо стосується самої «шкоди». «Розмір шкоди» ґрунтується не на оцінках ступеня та просторово-часової стійкості забруднення атмосфери, гідросфери й геологічного середовища продуктами техногенної діяльності та деградації екосистем, а на розмірі мінімальної заробітної плати, перемноженої на численні коефіцієнти. Серед цих коефіцієнтів фігурують, зокрема, гранично допустимі концентрації (ГДК) хімічних сполук в атмосферному повітрі, воді або ґрунті. Недоліки системи ГДК в Україні та її застосування для встановлення розмірів шкоди довкіл्लю ми зазначали в попередніх роботах [17–21], у зв'язку із чим рекомендували для цих цілей застосовувати ландшафтно-геохімічну систему фонових показників.

Це обумовлено зокрема провідною роллю ґрунту як головного «депо» техногенного забруднення, що перебуває на перетині шляхів міграції в біосфері (між атмосферою, гідросферою, геологічним середовищем та живою речовиною). Формування хімічного й ізотопного складу біосфери Землі відбувалося протягом мільярдів років, тобто закони розподілу хімічних елементів у земній корі та сполучених геосферах верифіковані протягом геологічного періоду часу. Водночас цивілізація існує близько 10 тис. років, а закони суспільства сформувалися протягом 2–3 останніх тисячоліть. Отже, закони Природи у просторово-часовому аспекті мають безперечний пріоритет над законами Суспільства.

Наразі вимушені констатувати, що понад 40 років адекватної системи ГДК для ґрунтів і донних відкладів в Україні не існує, а встановлені законодавчо ГДК деяких хімічних елементів (As, Zn, Pb, Hg та ін.) можуть бути нижчі за їх фоновий вміст. Наприклад, ГДК валового вмісту свинцю встановлено на рівні 32 мг/кг [22] за фонових варіацій від 6 мг/кг у ґрунтах Полісся до 240 мг/кг у ґрунтах Карпат [23].

При цьому ступінь забруднення складових довкілля від стаціонарних джерел підприємств, на які накладаються санкції за «шкоду, нанесену державі», зазвичай істотно (на декілька порядків!) менший, ніж від пересувних джерел у великих містах або поблизу гігантів енергетики та промисловості, які вчасно оформлюють дозвільну документацію.

Водночас докази (причинно-наслідкові зв'язки між факторами і критеріями забруднення та технологічних процесів), які б вказували на конкретний процес або дію, що призвела до перевищення ГДК, та давали можливість ідентифікувати безпосереднього винуватця

такого перевищення, майже не наводяться. Якщо підприємство, яке звинувачується в порушенні природоохоронного законодавства, розташоване в промисловій зоні, в оточенні інших промислових підприємств, які здійснюють подібні за складом викиди та скиди, то визначення конкретного винуватця потребує глибокого наукового дослідження із залученням унікальних високоточних методів, вартість якого може перевищувати суму «розмірів шкоди» разом із штрафними санкціями.

Отже, доказову базу, яка б засвідчувала, що забруднення здійснено внаслідок діяльності *визначеного підприємства* або *визначеного фізико-хімічного процесу* протягом *визначеного часового періоду* в Україні (і у світі) не розроблено та законодавчо не встановлено, що, безсумнівно, матиме негативні наслідки для визначення розмірів матеріальної відповідальності Російської Федерації за шкоду довкіл्लю України. Якщо в разі механічної деградації ландшафту внаслідок вибухів, руху важкої техніки, земляних робіт, переміщення поверхневого шару ґрунту тощо такими доказами можуть слугувати прив'язані до часового періоду аерофото- та космічні знімки, то виявлення хімічного забруднення складових довкілля пов'язане зі складними, тривалими та вартісними аналітичними дослідженнями, результати котрих здебільшого не дають однозначних доказів просторово-часової ідентифікації причинно-наслідкового зв'язку. Це спричинено передусім значною градієнтністю техногенного забруднення, здатного відносно швидко поширюватися за межі ділянки його надходження. За відсутності таких доказів судова перспектива справ щодо накладення на Росію повоєнних репарацій за шкоду довкіл्लю України видається сумнівною.

Саме для цього завдання можуть стати в пригоді ретроспективно-прогностичні методи геохімії – науки про історію хімічних елементів земної кори (за В. І. Вернадським) та одного з новітніх її наукових напрямів – біогеохімії ноосфери, котрий вивчає взаємний вплив живої та неживої речовини на формування хімічного, видового та ценотичного складу біосфери в умовах, коли людина стала головною геологічною силою [24]. Уперше ідею щодо глобального поширення хімічних елементів обґрунтував В. І. Вернадський на основі узагальнення експериментальних даних відомого американського геолога Ф. У. Кларка.

На території України можна виділити до 11 регіональних ТГС, які охоплюють до 90 % території. Унаслідок військових дій мають місце численні локальні порушення полів природного і природно-техногенного розподілу хімічних елементів у геохімічних ландшафтах (табл. 1). Екологічний стан геохімічних ландшафтів у табл. 1 оцінюється за бальною шкалою, яка відображає ступінь геопросторового руйнування ТГС: 5 – катастрофічний (практично повне геопросторове руйнування, > 90 %); 4 – критичний (76–90%); 3 – небезпечний (51–75 %); 2 – значні техногенні порушення (26–50 %); 1 – незначні техногенні порушення (< 25 %).

Таблиця 1. Порівняльна оцінка впливу воєнних дій на ландшафтно-геохімічний стан регіональних ТГС
Table 1. Comparative assessment of the impact of hostilities on the landscape and geochemical state of regional semi-natural geological systems

Назва регіональної ТГС	Рівень порушень геохімічних ландшафтів (бали)	
	техногенних	збройних
Гірничодобувний комплекс	4	5
Промислово-міська агломерація	3	4
Атомно-енергетичний комплекс	1	2
Теплоенергетичний комплекс	2	3
Агропромисловий комплекс	3	4
Меліоративний комплекс	3	4
Нафтогазодобувний комплекс	2	3
Гідроенергетичний комплекс	4	5
Транспортний комплекс	3	4
Чорнобильський радіаційно- екологічний біосферний заповідник	4	5
Прибережно-морський комплекс	2	3

Відповідно до першого геохімічного закону В. І. Вернадського про глобальне розсіяння хімічних елементів у навколишньому природному середовищі, кожна точка має визначений вміст C_i хімічних елементів природного й техногенного генезису, величина якого є функцією координат (x, y, z) і часу t : $C_i = f(X, Y, Z, t)$.

Під час воєнних дій у складові навколишнього природного середовища – ґрунти, поверхневий і підземний стік, приземну атмосферу і живу речовину – відбувається надходження сполук, які порушують природний або квазірівноважний природно-техногенний розподіл хімічних елементів, котрі внаслідок низької стійкості повітряних і поверхнево-водних забруднень переважно накопичуються в ґрунтах і донних відкладах. При цьому можуть формуватися локальні геохімічні аномалії з підвищеними концентраціями забруднювальних речовин збройного походження.

Однозначна ідентифікація впливу воєнних дій на забруднення (деградацію) довкілля потребує розроблення системи маркерів, придатних для використання в доказовій базі. Передусім це токсичні хімічні сполуки штучного походження (ксенобіотики), хімічні елементи та їхні ізотопи, не притаманні ландшафтам забруднених територій, які використовуються у зброї, паливо-мастильних матеріалах для пересування військової техніки в концентраціях, що істотно (на порядок в більше) перевищують фонові (довосенні) показники. Тут слід

особливо зазначити, що агресор *несе повну відповідальність за забруднення довкілля*, спричинене діями обох сторін: як, власне агресора, так і сторони, яка захищається. Отже, для оцінки екологічних наслідків російської збройної агресії слід аналізувати характеристики не лише зброї і техніки Росії та її прибічників (постачальників), а також української і країн НАТО.

Таким чином, унаслідок російської агресії актуалізувалася нагальна потреба в розвитку прикладного напрямку – криміналістичної геохімії, головним завданням якої є створення доказової бази причинно-наслідкових зв'язків між техногенною (антропогенною) діяльністю, у т. ч. воєнними діями, та забрудненням (деградацією) навколишнього природного середовища.

Дорожня карта. Створення доказової бази екологічної шкоди довкіллю ґрунтується на результатах комплексних моніторингових досліджень і методологічно схематизується таким чином:

1) інтегрована типізація території: геоморфологічна, ландшафтно-геохімічна, біогеоценологічна тощо та за інтенсивністю і характером бойових дій, інженерно-фортифікаційних робіт;

2) візуалізація фізичної деградації екосистем за даними аерофото- та космічних знімків, наземних спостережень, консультацій із населенням;

3) дослідження й ідентифікація механічних пошкоджень біотичних та абіотичних складових ландшафту, засмічення земель тощо;

4) класифікація та ізотопно-хімічна ідентифікація забруднювальних речовин – продуктів вибуху та неспрацьованих залишків вибухових речовин, їх металевих і неметалевих компонентів, нафтопродуктів, складових хімічної, бактеріологічної, ядерної зброї, радіоактивних речовин, штучно переміщених із місць їх локалізації, зберігання, захоронення та забруднених територій;

5) дослідження шляхів абіотичної та біотичної міграції забруднювальних речовин та їх ізотопно-біогеохімічна ідентифікація;

6) ретроспективний аналіз даних та ізотопно-біогеохімічне датування матеріальних ознак екологічної шкоди довкіллю;

7) геоінформаційний аналіз даних та їх візуалізація шляхом побудови тематичних карт; часова та просторова прогнозна оцінка швидкості та напрямків міграції речовин-забруднювачів у довкіллі, виявлення критичних елементів ландшафтів, зокрема геохімічних бар'єрів.

Найскладнішими, а отже, найбільш вартісними є роботи розділів 4–6 цієї схеми. Проте саме ці етапи є найбільш інформативними з еколого-геологічних позицій і визначальними щодо встановлення причинно-наслідкового зв'язку між військовою агресією та шкодою довкіллю, оскільки передбачають ізотопно-хімічну ідентифікацію забруднювачів у визначених просторових межах і високоточне ізотопно-біогеохімічне датування періоду нанесення шкоди.

Вибухові речовини (ВР) та вибухонебезпечні суміші різняться за хімічним складом, агрегатним станом, чутливістю до зовнішнього впливу й іншими властивостями. За фазовим складом це *тверді сполуки та суміші* (тротил, гексоген та їхні суміші з аміачною селітрою тощо), *суміші рідких і твердих речовин* (аміачна селітра та рідке паливо, нітроєфіри тощо), *газові суміші* (метану з повітрям, ацетилену з киснем тощо), *суміші твердих або рідких речовин із газами* (вугільний, деревинний або інший органічний пил, бризки (пара) гасу, бензину з повітрям тощо), *рідкі речовини* (нітрогліцерин, нітрогліколь), *суміші рідких речовин* (тетранітрометану з бензолом, тетраоксину нітрогену з гасом тощо), *порошкоподібні, гранульовані, водовмісні, суспензійні, емульсійні*. Практичного застосування як промислові ВР набули перші дві групи, для військових цілей широко застосовуються тверді та рідкі ВР.

До основних функціональних груп, що мають здатність до вибухового перетворення, належать:

- NO_2 та –NO_3 в органічних сполуках;
- N=N=N– в органічних і неорганічних азидах;
- OClO_2 та –OClO_3 в хлоратах і перхлоратах;
- O–O– та –O–O–O– в пероксидах та озонідах;
- $\text{C}\equiv\text{C–}$ в ацетилені та ацетиленідах металів.

Найбільш широко вибухові речовини представлені сполуками, що містять нітрогрупу, передусім нітросполуками ароматичного ряду. Основними представниками цього класу ВР є тринітробензол $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$, тринітротолуол або тротил $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{CH}_3$, тринітрохлорбензол $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{Cl}$, тринітроанілін $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{NH}_2$, гексанітродифеніламін або гексил $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]_2\text{NH}$, циклотриметилтринітратамін або гексоген $(\text{CH}_2)_3\text{N}_3(\text{NO}_2)_3$. Широке застосування мають також ефіри та солі азотної кислоти – тринітрогліцерин $\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$, аміачна селітра NH_4NO_3 . Перекиси й озоніди надзвичайно вибухонебезпечні та дуже чутливі до механічного впливу; в чистому вигляді не застосовуються як ВР. Те саме характерне для окислів хлору Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_7 , сполук азоту з галогенами NCl_3 , NH_2 , сірчистого азоту N_4S_4 , ацетилену та його металічних похідних, азотисто-водневої кислоти та її солей.

Як речовини, що в незначній кількості ініціюють вибух великої маси іншої ВР, широко застосовуються азид свинцю PbN_6 , гримуча кислота $\text{H–O–N}\equiv\text{C}$ та її солі, особливо гримуча ртуть (фульмінат) $\text{Hg}(\text{CNO})_2$, котра легко детонує від удару та за нагрівання до 140°C . До *ініціюючих* ВР, які ще називають *первинні*, належать також органічні похідні азотисто-водневої кислоти – циануртриазид $\text{C}_3\text{N}_3(\text{N}_3)_3$, ацетиленіди деяких важких металів тощо.

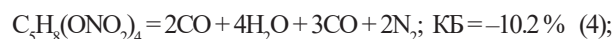
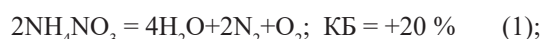
Найбільш численна група ВР – *бризантні* (такі, що розбивають, роздрібнюють, дроблять) або вторинні, детонація яких збуджується за допомогою засобів ініціювання, – застосовуються у вигляді однокомпонентних або частіше механічних сумішей. До них належать ВР нормальної потужності (тротил, алюмотол,

півкринова кислота, пікрати, пластичні вибухові речовини тощо), підвищеної потужності (тетрил, гексоген, октоген, тетранітропентаеритрит, нітрогліцерин, динаміти тощо), зниженої потужності (аміачна селітра, детоніти, цинамони, амоніти тощо).

Порох і ракетне паливо належать до групи *метальних* ВР. За своєю фізико-хімічною природою порох може мати нітроцелюлозну основу або являти собою механічну суміш окисника, палива і сполучної речовини.

Оскільки переважна більшість ВР це органічні сполуки вуглецю, водню, кисню й азоту, повноту їхнього хімічного перетворення внаслідок детонації та обсяг газоподібних продуктів вибуху оцінюють за показником кисневого балансу (КБ), що являє собою відсоток надлишку або браку кисню у складі ВР щодо його кількості, необхідної для повного окиснення усіх горючих елементів цієї речовини [25, 26].

У разі вибухів ВР із позитивним кисневим балансом, наприклад аміачної селітри (1), нітрогліцерину (2), надлишок кисню бере участь в ендотермічних реакціях утворення окислів азоту NO , NO_2 , N_2O_3 . За вибухів ВР із нульовим кисневим балансом, зокрема нітрогліколю (3), утворюються переважно продукти повного згоряння: водяна пара, вуглекислота, вільний азот. У цьому разі виділяється максимальна кількість енергії. За вибухів ВР із негативним кисневим балансом, а саме це пентрит (4), гексоген (5), тротил (6), динітронафталін (7), припускається, що кисень, який входить до молекули вибухової речовини, спочатку окиснює весь вуглець до монооксиду, потім решта кисню розподіляється порівну між воднем і утвореним монооксидом вуглецю. Унаслідок цього утворюється вода і вуглекислий газ. У разі істотного негативного кислотного балансу, крім CO , може утворюватися вільний вуглець, що виділяється у вигляді чорного диму або сажі.



Традиційно існує три категорії вибухових сполук, заснованих на відмінностях у структурі сполук і пов'язаних із ними: нітроароматичні (TNT, TABT), нітроамінні (RDX, HMX) та нітратні ефіри (PENT) (рис. 1). Характеристика нітроароматичних сполук здійснюється на основі ароматичного кільця в центрі та нітрогруп, з'єднаних у різних точках. TNT серед них відомий здавна та досі має широке застосування. Крім того, нітроаміни являють собою групу дрібних активних сполук, що складаються з гетероциклічного кільця в центрі, приєднаного до N-нітрогрупи, і серед

них HMX і RDX є широко використовуваними нітроамінами. Крім того, нітратні ефіри є ефірами азотної кислоти і спирту та найменшими шкідливими вибухонебезпечними сполуками, які використовуються до теперішнього часу, і поширеними прикладами є GTN (гліцерилтринітрат) і PETN (пентаеритритолтетранітрат). Починаючи з 2014 р. в Україні застосовуються боеприпаси на основі бризантних вибухових речовин, переважно тротилу (тринітротолуолу), гексогену (циклотриметилентринітраміну), пентриту (тетранітропентаеритриту) та октогену (циклотетраметилентетранітраміну) (рис. 1).

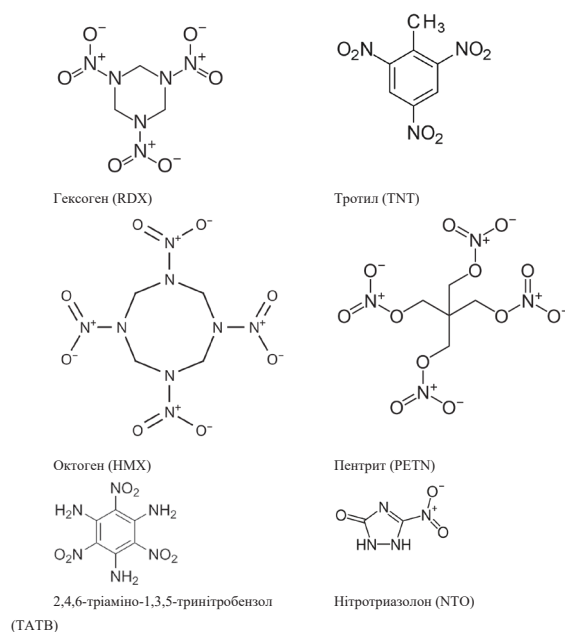


Рис. 1. Основні вибухові речовини, які застосовуються в Україні

Fig. 1. Main explosives used in Ukraine

У більшості мін та бомб, снарядів та ракет, які застосовуються під час ведення **бойових дій в Україні** з 2022 р., переважно застосовуються гексоген, тротил та їхні суміші, у які часто додається порошок або пудра алюмінію (табл. 2). Ці речовини належать до бризантних ВР із негативним кисневим балансом, що дає змогу очікувати неповне згоряння вибухової речовини з можливістю ідентифікації, крім осколків боеприпасів, також залишків ВР, ізотопного складу вуглецю сажі, підвищеного вмісту алюмінію. У підіривниках як детонатор найчастіше застосовуються тетрил (М6, М12, РГМ-2/В-429, АР-5, ГО-2, М-5М, В-24А, РВ-25), пентрит (М557, М782 МОФА, ВП-7М, ВП-22), чорний порох і піротехнічні суміші (ТМ-120, АТК МТ, АВУ, ДТМ-75). Оскільки вміст ініціюючих ВР у боеприпасах істотно менший (на порядок і більше), ніж бризантних, тетрил і пентрит можна розглядати як додаткові індикатори, які виявляються хромато-мас-спектрометричним

методом. Індикаторами також можуть бути Рb, (ініціюючий пристрій HE), Hg, Cu, сполуки яких використовуються задля ініціювання вибуху. Інформація щодо застосування в Україні ініціюючих пристроїв на основі гримучої ртуті та інших важких металів наразі недоступна. Проте можна припустити застосування росіянами набоїв, виготовлених із мідного сплаву зі свинцевою серцевиною, оснащених радянськими капсюлями, що містять гримучу ртуть та азид свинцю (згідно з ГОСТ 24579-81). Стандартний боеприпас НАТО 5.56x45 (М855А1) для стрілецької зброї так само має мідну оболонку, проте серцевина – сталева.

У пристроях невилучення (МС-3, МЛ-7, МЛ-8) використовуються невеликі кількості тротилу, гексогену, тетриту та суміші гексогену з пластифікаторами (ПВВ-5).

У димових шашках використовується антраценова або металохлоридна суміш. Антраценова суміш білого диму складається з антрацену, бертолетової солі, хлористого амонію. Суміш чорного диму складається тільки з антрацену та бертолетової солі. Металохлоридна димова суміш складається з гексахлоретану, порошку алюмінію, окису цинку (окисів заліза).

Акумуляція, міграція, деградація ВР у навколишньому середовищі. Увесь цикл поводження з боеприпасами, починаючи з розробки, зберігання, транспортування, розповсюдження та демонтажу, може призвести до вивільнення низки токсичних сполук у твердій, рідкій або газовій фазі в навколишнє середовище. Вибух також не означає, що не залишилося жодних забруднювальних речовин, оскільки пристрій, що містить вибухові сполуки, не повністю знищується внаслідок вибуху. Сліди частинок або залишки повністю або частково вибухнувшого боеприпасу залишаються на прилеглих ділянках, що призводить до надходження ВР у навколишнє середовище. Унаслідок неповного розкладу (деградації) тротилу утворюються динітротолуол (DNT) та його ізомери (ADNT), які також акумулюються в екосистемах зони бойових дій. У ґрунті розклад TNT відбувається переважно під дією мікроорганізмів. Однак вони не здатні зруйнувати кільцеву структуру TNT, головна трансформація TNT полягає у перетворенні нітрогруп в аміногрупи та зв'язуванні кілець з утворенням азокси-сполук [35].

Міграція речовин-забруднювачів, у т. ч. фрагментів і продуктів неповного розпаду вибухонебезпечних речовин, радіонуклідів, у довкіллі істотною мірою залежить від ландшафтно-геохімічних умов [59], передусім від форми рельєфу, типу та щільності рослинного покриву. На їх поведінку істотно впливають властивості ґрунтового покриву (гранулометричний склад, рН, гідролітична кислотність, сума обмінних основ, питома поверхня гранулярного субстрату, кількість органічного вуглецю тощо), які визначають рухливість ксенобіотиків у ґрунті, їх сорбцію, а також активність мікроорганізмів щодо їх біохімічної деградації.

Таблиця 2. Хімічний склад ВР, які застосовуються в Україні
Table 2. Chemical composition of explosives used in Ukraine

Боєприпаси		Вибухова речовина		
Тип	Назва	Назва	Склад (%)	Фазовий стан
Протипіхотні міни				
МОН-50	Міна осколкова спрямованої дії	ППВ-5А	RDX (85), поліізобутилен (5), мінеральна олива (10)	Пластичний
МОН-90				
МОН-100	Міна осколкова спрямованої дії	TNT	TNT (100)	Твердий
МОН-200				
ОЗМ-72	Осколкова загороджувальна міна			
ПМН	Протипіхотна міна натискної дії	BC-6Д	HNO ₃ (конц. 80–98 %) – (60–90), аліфатичний або циклічний сульфон R–SO ₂ –R’	Рідкий
ПФМ-1	Протипіхотна фугасна міна			
ПМН-2	Протипіхотна міна натискної дії	ТГ-40	RDX / TNT (60/40)	Твердий
ПМН-4	Протипіхотна міна натискної дії	ТГ-40 або TNT	RDX / TNT (60/40) TNT (100)	Твердий
ПОМ-2С	Міна протипіхотна осколкова кругового ураження	TNT	TNT (100)	Твердий
ПОМ-3	Протипіхотна осколкова міна дистанційного мінування	А-ІХ-1	RDX (95), флегматизатор (5)	Твердий (порошок)
ОЗ-1	Окопний заряд			
Протитранспортні міни				
ТМ-62М ТМ-62ПЗ	Протитранспортна фугасна міна	TNT	TNT (100)	Твердий
		ТГА	TNT (60), RDX (24), Al (16)	
		МС	TNT 21, RDX 47, Al 27, церезин (5)	
ПТМ-1	Протитранспортна міна дистанційного мінування	ПВВ-12С-1	RDX (90), каучук (5,5), трансформаторна олива (4,50)	Пластичний
ПТМ-3 ПТМ-4	Протитранспортна міна дистанційного мінування з магнітним підіривником	ТГ-40	RDX / TNT (60/40)	Твердий
DM-31	Сенсорна протитранспортна міна повної ширини дії	TR 8510	RDX, TNT, віск	Твердий
HPD-2A2	Протитранспортна міна великої потужності	Composition В Тип ВВ гексоліт	RDX/TNT	Твердий
Суббоєприпаси				
ЗБ30	Удосконалений звичайний касетний боєприпас подвійного призначення (DPICM)	ОМА	НМХ (97,5), поліметилметакрилат (1,2), оксизін (0,8), графіт (0,5)	Пластичний
9Н24	Осколково-фугасний касетний суббоєприпас, призначений для доставки керованими ракетами	А-ІХ-2 гексал	RDX (73), Al (23), віск, (парафін або церезин) 4	Пластичний
ПТАБ-1М	Протитанкова авіабомба	К-991	Флегматизований RDX (93–95), парафін (церезин, суміш церезину зі стеарином, оксизин) (5–7)	Пластичний
9Н235	Оперений осколково-фугасний боєприпас			
9Н210	Оперений осколково-фугасний боєприпас	А-ІХ-10 гекфол-5	RDX (93–95), оксизин (7–5), барвник судан або краплак (< 0,2)	Твердий порошок помаранчевого або фіалкового кольору

Продовження таблиці 2
Continuation of table 2

Боєприпаси		Вибухова речовина		
Тип	Назва	Назва	Склад (%)	Фазовий стан
3-О-10 3-О-16	Осколково-фугасний боєприпас	А-ІХ-2 гексал	RDX (73), Al (23), віск, (парафін або церезин) (4)	Пластичний
Авіаційні бомби				
ФАБ-500 М62	Фугасна авіабомба	TNT, ТГАФ	TNT (100) TNT (59), RDX (19), Al (17), парафін (5).	Твердий
ОФЗАБ-500	Осколково-фугасна- запалювальна авіаційна бомба	ОМ-100МІ-3Л	Термобарична суміш KNO ₃ , Ba (NO ₃) ₂ , KClO ₄ , Al, Fe ₂ O ₃ (?)	Твердий порошок
ОФС	Осколковий фугасний снаряд	TNT	TNT + парафін	Твердий
РКГ-1600	Авіаційна бомба	ТГ-50	TNT/RDX (50/50)	Твердий
Гранати				
Ф-1 РГД-5	Осколкова граната	TNT	TNT (100)	Твердий
ВОГ-17 ВОГ-17М ВОГ-25 ВОГ-25М РГО РГН	Осколкова граната	А-ІХ-1	RDX 95, флегматизатор 5	Твердий
РКГ-3	Кумулятивна граната	ТГ-50	RDX / TNT (50/50)	Твердий
DM-51	Граната, осколково-фугасна	PENT	PETN	Твердий
M430A1	Граната / саморобна скидвана бомба	Composition A5	RDX + графіт	Твердий
Мінометні постріли				
О-832 Ф-864	82-мм мінометний постріл 240-мм мінометний постріл	TNT	TNT (100)	Твердий
ОФ-843	120-мм мінометний постріл	TNT або ТГ-50	TNT (100) RDX / TNT (50/50)	Твердий
ОФ-49	120-мм мінометний постріл	А-ІХ-2 гексал	RDX (73), Al (23), віск (парафін або церезин) (4)	Пластичний
M50 120 MM	Артилерійська міна осколково-фугасної дії	TNT	TNT (100)	Твердий
ЗВЗ4	Запалювальна міна	НК, терміт	KNO ₃ , Al, Mg, Fe ₂ O ₃	Твердий
Снаряди				
ОФ-17	Снаряд до танкової гармати	А-ІХ-2 гексал	RDX (73), Al (23), віск, (парафін або церезин) (4)	Пластичний
ОФ-19	Снаряд до танкової гармати	TNT	TNT (100)	Твердий
ОФ-26 ОФ-32	Снаряд до танкової гармати	А-ІХ-2 гексал	RDX (73), Al (23), віск, (парафін або церезин) (4)	Пластичний
БМ-26 (ЗБМ26/ ЗБМ27)	Броньбійний снаряд із відокремлюваним піддоном і хвостовим стабілізатором	Метальний заряд 15/1тр В/А або 12/7 В/А	високоазотний трубчастий піроксиліновий порох зі склепінням горіння 1,5 мм, 7-канальний високоазотний піроксиліновий порох зі склепінням горіння 1,2 мм, броньбійний елемент-вольфрамовий стрижень у сталевій оболонці	Твердий
БМ-32	Урановий варіант БМ-26	Те ж	Те саме, броньбійний елемент-урановий стрижень у сталевій оболонці	Те саме
БК-13М БП-540	Протитанковий кумулятивний снаряд	А-ІХ-2 гексал	RDX (73), Al (23), віск, (парафін або церезин) (4)	Пластичний

Продовження таблиці 2
Continuation of table 2

Боєприпаси		Вибухова речовина		
Тип	Назва	Назва	Склад (%)	Фазовий стан
БК-14	Протитанковий кумулятивний снаряд	ОКФОЛ	HMX (95), віск (5)	Пластичний
ОФ-462	Осколково-фугасний снаряд	TNT	TNT (100)	Твердий
С-463	Освітлювальний снаряд	Склад № 102-Б (3142)	BaNO ₃ (NaNO ₃) (32–57), Mg (27–61), Al (0-13), олифа (0–2), графіт (1–2), ефір гарпіуса (0–5)	Пластичний
ОФ-25 ОФ-29 ОФ-43 ОФ-45	Осколково-фугасний снаряд	А-ІХ-2 гексал	RDX (73), Al (23), віск, (парафін або церезин) (4)	Пластичний
ЗУБР6	Броньбійно-трасувальний снаряд 30 × 165 мм	Метальний заряд	Високоазотний порошок	Твердий
ЗУОФ8	Осколково-фугасний запалювальний снаряд 30 × 165 мм	А-ІХ-2 гексал + метальний заряд	RDX (73), Al (23), віск, (парафін або церезин) (4) + високоазотний порошок	Пластичний
M1 OE 155 F1	Снаряд загального призначення 105 мм 155 мм	TNT або Composition B	TNT (100) або RDX/TNT (60/40) з додаванням 1 % воску	Пластичний
БК-18	Кумулятивний протитанковий снаряд 125 мм	А-ІХ-1	RDX 95, флегматизатор 5	Твердий
3-О-13 ЗОФ39	Удосконалений звичайний артилерійський снаряд 152 мм Снаряд «Краснополь» 152 мм	А-ІХ-2 гексал	RDX (73), Al (23), віск, (парафін або церезин) (4)	Пластичний
LU 211 IM	Снаряд загального призначення 155 мм	TNT	TNT (100)	Пластичний
		Composition B	60/40 RDX/TNT з додаванням 1 % воску	
		EIDS XF 13 333	TNT (31), NTO (48), Al (13,5), парафін (7,5)	
OFD MKM	Снаряд загального призначення 155 мм	TNT	TNT (100)	Твердий
DM121	Снаряд загального призначення 155 мм	Composition B	60/40 RDX/TNT з додаванням 1 % воску	Пластичний
M107	Снаряд загального призначення 155 мм	TNT	TNT (100)	Пластичний
M549	Активно-реактивний снаряд загального призначення 155 мм	Composition B	60/40 RDX/TNT з додаванням 1 % воску	
M795	Снаряд загального призначення 155 мм	Composition B	60/40 RDX/TNT з додаванням 1 % воску	Пластичний
		IMX-101	2,4-динітроанізол (DNAN) (43,5), NTO (19,7), нітрогуанідин (NQ 36,8)	
ЗШ1	122-мм снаряд, що доставляє бойову частину зі стрілоподібними елементами ураження	Метальний, чорний порошок	KNO ₃ (75), вугілля (15), S (10)	Твердий порошок
Реактивні снаряди та постріли безвідкатних гранатометів				
ОГ-7В	Осколково-фугасний постріл безвідкатного гранатомета	А-ІХ-1	RDX (95), флегматизатор (5)	Твердий
ПГ-7М	Протитанковий кумулятивний постріл безвідкатного гранатомета	А-ІХ-1 + метальний заряд	RDX (95), флегматизатор (5) + KNO ₃ (75), вугілля (15), S (10)	Пластичний / Твердий порошок
ПГ-7В				
ПГ-7ВЛ	Протитанковий кумулятивний постріл безвідкатного гранатомета	ОКФОЛ +метальний заряд	HMX (95), віск (5) + KNO ₃ (75), вугілля (15), S (10)	Пластичний / Твердий порошок
ПГ-7Р				

Продовження таблиці 2
Continuation of table 2

Боєприпаси		Вибухова речовина		
Тип	Назва	Назва	Склад (%)	Фазовий стан
ТГ-73	Протитанковий кумулятивний постріл безвідкатного гранатомета	А-ІХ-1	RDX (95), флегматизатор (5)	Твердий
ПГ-15				
ОГ-15	Осколково-фугасний постріл безвідкатного гранатомета	ТГ-50	RDX / TNT (50/50)	Твердий
ПГ-18	Протитанковий кумулятивний постріл безвідкатного гранатомета	ОКФОЛ	HMX (95), віск (5)	Пластичний
ПГ-22				
ПГ-26				
ПГ-27	Протитанковий кумулятивний постріл безвідкатного гранатомета	HMX (HMX)	HMX (100)	Твердий
ПГ-29				
РПГ-76 «Комар»	Протитанковий кумулятивний постріл безвідкатного гранатомета	А-ІХ-1	RDX (95), флегматизатор (5)	Твердий
РПО-А «Шмель»	Термобаричний постріл безвідкатного гранатомета	ТГ 40/60 Термобаричний заряд	TNT (40), RDX (60) Рідка термобарична суміш на основі летких нітроєфірів та 40–50 % порошку Al	Твердий + Рідкий
M72 LAW	Протитанковий кумулятивний постріл безвідкатного гранатомета	ОКТОЛ	HMX (70), TNT (30)	Твердий
PANZERFAUST 3	Протитанковий кумулятивний / бронебійно-фугасний постріл безвідкатного гранатомета з головною частиною, що мнеться	RDX або HMX	RDX (100) або HMX (100)	Твердий
AT-4	Протитанковий кумулятивний / бронебійно-фугасний постріл безвідкатного гранатомета з головною частиною, що мнеться	HMX / TNT	HMX/TNT	Твердий
C-5 КО	Протитанковий кумулятивний постріл (HEAT) з осколково-фугасною бойовою частиною	А-ІХ-1	RDX (95), флегматизатор (5)	Твердий
C-8 КО	Те саме	А-ІХ-10 гекфол-5	RDX (93–95), оксизин (7–5), барвник судан або краплак (< 0,2)	Твердий порошок помаранчевого або фіалкового кольору
9M22 «ГРАД»	Осколково-фугасна 122-мм ракета	А-ІХ-2 гексал	RDX (73), Al (23), віск, (парафін або церезин) (4)	Пластичний
BULLSPIKE PG-22	Постріл до безвідкатного гранатомета	OKFOL	HMX (95), віск (5)	Пластичний
ПГ-7Л	Реактивний постріл до безвідкатного гранатомета	OKFOL	HMX (95), віск (5)	Пластичний
ОГ-9В	Постріл до безвідкатної гармати	TNT, ТД-50	RDX / TNT (50/50)	Твердий
ПГ-9В	Те саме	А-ІХ-1	RDX (95), флегматизатор (5)	Твердий
РПГ-30	Те саме	OKFOL	HMX (95), віск (5)	Пластичний
RPG-75	Постріл до безвідкатного гранатомета	А-ІХ-1	RDX (95), флегматизатор (5)	Твердий
C-24	Реактивний снаряд класу «повітря — земля»	TNT	TNT (100)	Твердий
C-25-О				

Закінчення таблиці 2
End of table 2

Боеприпаси		Вибухова речовина		
Тип	Назва	Назва	Склад (%)	Фазовий стан
Протитанкове кероване озброєння				
9K111 «ФАГОТ» / AT-4 SPIGOT		OKFOL	HMX (95), віск (5)	Пластичний
9K133 «КОРХЕТ» / AT-14 SPRIGGAN				
9K113 «КОНКУРС» / AT-5 SPANDREL				
9M114 «КОКОН» / AT-6 SPIRAL				
9M116 «МЕТИС» / AT-7 SAXHORN				
9M117 «БАСТІОН» / AT-10 STABBER				
9M120 «АТАКА» / AT-9 SPIRAL-2				
9M119 «СВІР» / AT-11 SNIPER (вистрілюється з гармати)				
9K127 «ВІХОР» / AT-16 SCALLION (авіаційна)				
NLAW		PBXN-7 –IH	TATB (60) (триаміотринітробензол), RDX (35), Vilton (5)	Пластичний
FGM-148 JAVELIN		PBXW-14-IH	HMX (50) TATB (45), Vilton (5)	Пластичний
MILAN-2		Октол	HMX / TNT	Твердий
ПЗРК				
9M32M «СТІЛА-2» / SA-7B GRAIL		A-IX-1	RDX (95), флегматизатор (5)	Твердий
9M36 «СТІЛА-3» / SA-14 GREMLIN		OKFOL	HMX (95), віск (5)	Пластичний
9M313 «ІГЛА-1» / SA-16 9M39 «ІГЛА-2» / SA-18 9M342 IGLA S / SA-24 ПЗРК PIORUN		ОКФАЛ	HMX, віск, Al	Пластичний
STARSTREAK (ВИСОКОШВИДКІСНА РАКЕТА)		I/H	3 вибухові суббоеприпаси зі сплаву вольфраму	I/H
9M336 «ВЕРБА»		HMX (?)	імовірно зі вмістом HMX	I/H
Зенітна ракета 9M38 «БУК» SA-11 GADFLY / SA-17 GRIZZLY		ТГ	TNT + RDX нітроцелюлозне ракетне паливо	Твердий
Балістичні ракети				
ОТР-21 9K79/9M79 «ТОЧКА» SS-21 SCARAB		ТГ	TNT + RDX, або касетні боеприпаси, або ядерні боеприпаси	Твердий
9M715/9M720/9M728/ «ІСКАНДЕР» SS-26 STONE		різні	кластерний, осколково-фугасний, проникаючий, осколково-фугасний запальний, нітроцелюлозне ракетне паливо	Твердий

Примітка: деякі технічні характеристики наводяться з відкритих російських джерел; боеприпаси в табл. не наводяться, якщо інформація щодо складу ВР з відкритих джерел недоступна (I/H).

Залишки вибухових речовин, що не розірвалися, поширюються капілярними та поровими потоками води всередині ґрунту, метаболізуються мікроорганізмами, поглинаються підземними органами рослин, включаючись у біогеохімічні цикли.

Вибухові речовини рухливі в ґрунтового розчині, і після їх надходження у довкілля вони не локалізуються в точці вивільнення, а диспергуються по денній поверхні навколо епіцентру вибуху, фільтруються і дифундують через пори матриці ґрунту [28–30].

Дослідниками оцінено вплив властивостей ґрунтів на мобільність TNT та продуктів його розкладу. Показано, що у водоймах не відбувається значної сорбції TNT з поверхневих вод донними відкладами, а в суходільних екосистемах – сильної сорбції ґрунтовими часточками [39]. В інших дослідженнях [40] зроблено протилежний висновок про достовірно сильнішу сорбцію як TNT, так і 4ADNT глинистими часточками ґрунтів порівняно з мулистими.

Визначити вміст TNT у компонентах екосистем (ґрунті, представниках біоти) через тривалий проміжок

часу після вибуху (рік і більше) є досить складним завданням, адже в них одночасно присутні як залишкові кількості власне TNT, так і продукти його трансформації, переважно 2ADNT та 4ADNT [30], вміст яких із часом значно перевищує вміст TNT. Особливо це стосується 4ADNT, сорбція якого у ґрунтах переважно визначається їхнім гранулометричним складом, його підвищена рухливість є характерною для мулистих ґрунтів порівняно з глинистими. Також слід підкреслити, що $^{14}\text{C}[4\text{ADNT}]$ пов'язаний із метильною групою молекули 4ADNT. Метильна група може включатися у фотохімічні процеси у рослинах, тому можливість детектування продуктів розкладу 4ADNT у ґрунті та рослинах є значно більшою порівняно з 2ADNT та TNT [40]. Саме 4ADNT досить добре детектується в лізіметричних водах ґрунтів, тоді як 2ADNT та TNT перебувають у незначних кількостях та в більшості випадків не детектуються.

Ці забруднювальні сполуки мають різну розчинність у воді, що призводить до міграції та розподілу по ґрунтовому профілю [31]. Порівняно з нітроароматичними сполуками й нітратними ефірами здатність нітроамінів щодо низхідної міграції істотно вища за ступенем проникнення глибоко в ґрунт; їм властива акумуляція у верхньому поверхневому шарі ґрунту (15 см). Коли відбувається викид хімічних речовин, що містять вибухонебезпечні сполуки, через будь-яке промислове застосування, це призводить до обмеженого розсіювання забруднювачів у локальній зоні. У разі вибуху боєприпасів або детонації нерозірваних боєприпасів, то це зазвичай призводить до формування пролонгованого джерела нестаціонарної моделі викидів. Для порівняння: було виявлено, що низька розчинність кількох звичайних вибухонебезпечних сполук призводить до безперервного імпульсного викиду в навколишнє середовище, оскільки нерозірвані боєприпаси та їхні залишки із часом піддаються біогеохімічній деградації [29]. Вибухонебезпечні сполуки після вивільнення контактують із ґрунтом, де вони поглинаються й адсорбуються частинками ґрунту. Міцність сорбції, її тривалість або незворотність на невизначений час залежать від структури сполук. Нітроароматичні сполуки здатні обмінно сорбуватися частинками ґрунту. Було виявлено, що нітроароматичні та нітратні ефіри не поглинаються ґрунтом або легко сорбуються і, якщо це трапляється, зв'язок між ними не розривається легко [28].

TNT обмінно сорбується ґрунтом, що ускладнює очищення ґрунту від нього, що також ускладнюється його підвищеною розчинністю у воді – $130 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ [60], він може мігрувати до поверхневих і підземних вод, утворюючи так звану рожеву воду (рис. 2).

Гексоген та октоген також досить міцно утримуються у ґрунті, піддаються біодеструкції, але завдяки дуже низькій розчинності у воді (42 та $5 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ відповідно) мають меншу здатність до низхідної водної міграції [31].



Рис 2. «Рожева вода» з концентрацією TNT $19 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ у воронці, що утворилася внаслідок вибуху 500-фунтової бомби. Наведено за [32]

Fig. 2. “Pink water” with a TNT concentration of $19 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ in a crater formed by the explosion of a 500-pound bomb. Taken from [32]

TNT та продукти його розкладу є токсичними практично для всіх груп біоти – мікробоценозу ґрунту [49], мікроміцетів [51], судинних рослин [40, 44, 46], дощових черв'їв [45, 47], земноводних [50], риби [57], ссавців [56, 58], а також здоров'я людини [52–55].

Важливими показниками при цьому є коефіцієнти біологічного поглинання TNT з різних середовищ і субстратів. Зокрема, продемонстровано, що у водних екосистемах КБП TNT з води становив для дафнії великої (*Daphnia magna* (Straus, 1820) – 209, зеленої водорості *Selenastrum capricornutum* (Printz, 1914) – 453, круглого черв'яка (*Lumbriculus variegatus* (Muller, 1774) – 202, сонячного окуня (*Lepomis macrochirus* (Rafinesque, 1819) – 9,5 для м'язів і 338 для внутрішніх органів [41]. Біоконцентрація TNT та метаболітів циперусом їстівним (*Cyperus esculentus* L.) вивчена в гідропонних культурах протягом 42 днів, після чого кореневища, корені, бульби та листя рослин було проаналізовано на вміст TNT та метаболітів – 4-ADNT та 2-ADNT [42]. Виявлено, що в рослинах відбувається транслокація згаданих речовин із коренів до листя, однак максимальні концентрації цих речовин виявлено в коренях. За концентрації TNT та метаболітів у воді 20 мг/л концентрація TNT у корінні дорівнювала 714 мг/кг , 2-ADNT – 614 мг/кг та 4-ADNT – 2180 мг/кг [42].

У модельному експерименті *in vitro* продемонстровано, що звичайний для водних екосистем гелофіт очерет південний (*Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud.) протягом 10 днів поглинув із води 98 % TNT [43]. Методом аналізу вмісту ^{14}C в органах рослини та у складі тканин встановлено, що 41 % загальної кількості поглинутого рослиною TNT був нерозчинним або міцно пов'язаним із клітинними структурами. Зроблено висновок, що очерет південний є перспективним видом для ремедіації водойм, забруднених TNT та продуктами його розкладу.

Дослідниками визначено потенціал дендроре mediaції територій від TNT 5-річними деревами ($\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{рік}^{-1}$): вербою (*Salix* sp.) – 6,0–8,5; тополею (*Populus* sp.) – 4,2; березою повислою (*Betula pendula* Roth) – 5,2; ялиною європейською (*Picea abies* (L.) H.Karst.) – 1,9 та сосною звичайною (*Pinus sylvestris* L.) – 0,8. Для 45-річного ялинового лісу було показано, що акумуляція TNT з ґрунту дорівнювала $4,2 \text{ г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{рік}^{-1}$ [48]. Із цього випливає, що біоіндикаторами забруднення довкілля TNT та продуктами його розкладу можуть слугувати види, які зазвичай поширені в Україні в усіх природних зонах, а також є накопичувачами згаданих речовин: верби, тополі, очерет південний тощо.

Тривалість знаходження вибухових речовин у навколишньому природному середовищі інтенсивно вивчається у світі з початку 1970-х років [37, 38]. Зокрема, на дослідній непорушеній лісовій ділянці Лос-Аламоської національної лабораторії (США) продемонстровано, що у ґрунті 4 роки після вибухів залишилося понад 90 % RDX та HMX та близько 40 % TNT [38]. На цих самих дослідних ділянках дослідження тривали 20 років, у підсумку було виявлено, що у ґрунті залишилося понад 70 % RDX та HMX та близько 10 % TNT [38]. Тривалість періоду напівочищення лісових екосистем від цих вибухових речовин становила: HMX – 39 років, RDX – 36 років, TNT – 1 рік.

Отже, залишки бризантних вибухових речовин, передусім тротилу, гексогену й октогену, а також продуктів їх розкладу під дією фізичних факторів середовища та мікроорганізмів в абіотичних і біотичних складових екосистем є дієвим геохімічним індикатором, який може використовуватися в доказовій базі причинно-наслідкового зв'язку порушення функцій (деградації) навколишнього природного середовища внаслідок бойових дій.

У складі деяких вибухових речовин (наприклад, А-ІХ-2 гексал, термобаричних зарядах тощо) міститься понад 20 % Al у вигляді порошку або пудри, що дає змогу використати його як ідентифікатор доказової бази). За взаємодії із сильними окиснювачами (під час вибуху) утворює алюмінати. Амфотерні сполуки Al техногенного генезису слабо сорбуються ґрунтом, добре розчинні в широкому діапазоні pH та легко визначаються фотоколориметричним методом. Незважаючи на високий природний вміст Al в земній корі, він необмінно іммобілізований у складі алюмосилікатів. Отже, у сполученні з ідентифікацією бризантних вибухових речовин Al може успішно використовуватися в судовій доказовій базі як дієвий індикатор військових дій.

Розглядаючи перелік забруднювальних речовин, що надходять у навколишнє середовище внаслідок бойових дій, узагальнений у роботі [26], слід зазначити, що більшість із них можуть бути використані лише як додаткові індикатори та не свідчать про однозначний причинно-наслідковий зв'язок із бойовими діями, особливо в межах промислово-міських агломерацій

і зонах техногенного забруднення геохімічних ландшафтів. Водночас забруднення ґрунтів унаслідок діяльності металургійного комплексу півдня та сходу України призвело до істотно (на декілька порядків) більшого забруднення ґрунтів важкими металами (див., наприклад, [27]), ніж можна очікувати внаслідок російської військової агресії. Тому результати роботи [26], які мають надзвичайно велике значення для оцінки розміру шкоди довкіллю, дуже обмежено можуть бути використані для обґрунтування доказової бази.

Із цих же позицій цей геохімічний маркер потребує додаткових доказів для гірничодобувних об'єктів і прилеглих до них територій, де сировина для виготовлення вибухової речовини використовувалася в промислових цілях.

Таким додатковим доказом є часова мітка, що може бути визначена шляхом ізотопного аналізу вуглецю. Відомо, що **ізотопний склад вуглецю** органічних сполук відображає ізотопний склад вуглекислого газу атмосфери в період їх утворення. На цьому засновано метод радіовуглецевого датування деревини. Радіовуглецевий аналіз залишків ВР за наявності матеріалу для порівняння дасть змогу ідентифікувати походження боєприпасів. З іншого боку, в період ведення бойових дій, виникнення лісових пожеж тощо ізотопний склад вуглецю приземного шару атмосфери відображатиметься в річних кільцях дерев, що дасть змогу зробити ідентифікацію впливу з точністю до півроку. Аналогічна робота проводилася авторами спільно з В. В. Скрипкіним та М. М. Ковалюхом у межах гранту CRDF UB1-2500-KV-03, за результатами якої в річних кільцях трьох зрубів сосни за 10 км від промайданчика Чорнобильської АЕС чітко ідентифікуються «ранні» та «пізні» піки ^{14}C 1986 р. (Чорнобильська катастрофа), 1988 р. та 1991 р. (лісові пожежі) порівняно з фоновою (понад 100 км від ЧАЕС) ділянкою. Цікаво відзначити, що після виведення ЧАЕС з експлуатації (2000 р.) вміст радіовуглецю в атмосфері обох ділянок наблизився до одного рівня (рис. 3).

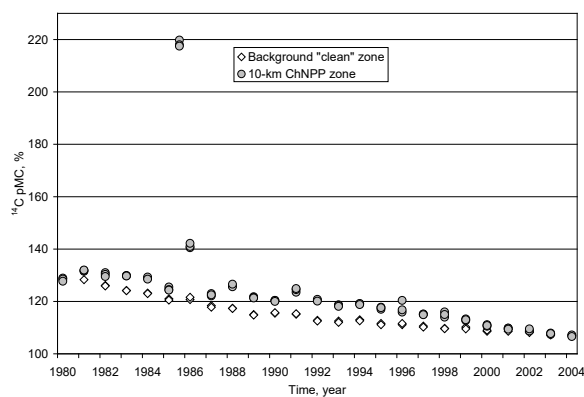


Рис. 3. Вміст радіовуглецю в річних кільцях сосни звичайної в 10-км зоні ЧАЕС та на фоновій ділянці
Fig. 3. Radiocarbon in annual rings of Scots pine in the 10-km ChNPP zone and in the background area

Радіовуглець ($[^{14}\text{C}]\text{TNT}$) успішно використовувався також із метою отримання беззаперечної часової мітки для визначення ступеня деградації TNT та масового балансу продуктів його розкладу у ґрунті й рослинах [43].

Висновки

Військова агресія Росії, окупація небезпечних техногенних об'єктів (у тому числі ядерних) і відчужених територій актуалізувала розвиток прикладного напрямку – криміналістичної геохімії, головним завданням якого є створення доказової бази причинно-наслідкових зв'язків між техногенною діяльністю (військовими діями, терористичними актами) та забрудненням довкілля.

Підсумовуючи дані цього дослідження, визначимо головні біогеохімічні маркери бойових дій, які акумулюються в депонуючому середовищі ґрунту, переносяться латеральним потоком у зону акумуляції, накопичуються в донних відкладах і воді калюж, закритих озер і боліт:

1. Слідові кількості бризантних вибухових речовин: TNT, RDX, HMX, TATB, PETN та продуктів їх неповного метаболізму мікроорганізмами – хроматомас-спектрометричними методами.

2. Сліди металів, що використовуються у вибухових пристроях і бронебійних снарядах: Al, Mg, Ba, Pb, (Hg, Cu, Zn) W, U – фотоколориметричним, рентген-флуоресцентним та атомно-абсорбційним методом. Оскільки у бронебійних снарядах використовується збіднений уран, доцільно визначити його ізотопний склад мас-спектрометричним методом.

3. Другорядними маркерами можуть бути сліди воску, парафіну, церезину, які визначаються хроматографічними методами.

4. Ізотопний склад вуглецю сажі, зібраної в місцях вибухів мас-спектрометричним і рідинно-сцинтиляційним методами.

5. У зв'язку з високим вмістом нітрогену (аміно- та нітрогруп) у складі вибухових речовин слід очікувати деякі зміщення азотної рівноваги в абіотичних і біотичних компонентах екосистем зони бойових дій.

6. У складі річних кілець деревини слід очікувати зміщення ізотопної рівноваги у тріаді ізотопів вуглецю.

7. Біологічними маркерами забруднення довкілля внаслідок військових дій можуть слугувати види, які поширені в Україні в усіх природних зонах: очерет південний, верба, тополя, ялина, сосна, які здатні накопичувати залишки вибухових речовин та продукти їхнього неповного розкладу. При цьому деякі з перерахованих видів можуть використовуватися для фіторе mediaції, наприклад очерет південний – для фітоекстракції TNT з водою у зоні бойових дій.

Подяки

Це дослідження отримало фінансову підтримку в рамках проекту MSCA4Ukraine № 1232235, що фінансується Європейським Союзом. Погляди та думки,

висловлені в цьому дослідженні, належать суто автору (-ам) і не обов'язково відображають позицію Європейського Союзу. Ані Європейський Союз, ані консорціум MSCA4Ukraine загалом, ані окремі установи – члени консорціуму «MSCA4Ukraine» не несуть за них відповідальності. Автори вдячні професору Пізанського університету Розі Ло Франо за консультації, дискусію, допомогу.

Acknowledgments

This research has received financial support through the MSCA4Ukraine project No 1232235, which is funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily reflect those of the European Union. Neither the European Union nor the MSCA4Ukraine Consortium as a whole nor any individual member institutions of the MSCA4Ukraine Consortium can be held responsible for them. The authors are grateful to Professor Rosa Lo Frano of the University of Pisa for her advice, discussion, and assistance.

Література

1. UKRAINE Third Rapid Damage and Needs Assessment (RDNA3) February 2022 – December 2023: Editor: Anne Himmelfarb: the World Bank, the Government of Ukraine, the European Union, the United Nations. <https://ukraine.un.org/sites/default/files/2024-02/UA%20RDNA3%20report%20EN.pdf>.
2. Методика оцінки збитків від наслідків надзвичайних ситуацій техногенного і природного характеру : затверджено постановою Кабінету Міністрів України від 15.02.2002 № 175. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/175-2002-%D0%BF#Text>.
3. Методика розрахунку екологічних збитків природних екосистем та їхніх компонентів : посібник / Я. П. Дідух, У. М. Соколенко, В. В. Расевич, С. О. Гаврилов [за заг. ред. та упор. О. В. Кравченко]. Львів – Київ : Видавництво «Компанія «Манускрипт»», 2024. 68 с. ISBN 978-617-8364-10-6.
4. Економічна оцінка збитків від забруднення довкілля : методичні вказівки до виконання самостійної роботи студентів із кредитного модуля «Еколого-економічна оптимізація виробництва» для студентів напряму підготовки 6.050101 «Комп'ютерні науки», програм професійного спрямування «Комп'ютерний еколого-економічний моніторинг» / Уклад. Н. В. Караєва. Київ : НТУУ «КПІ», 2015. 51 с.
5. Методика визначення розмірів шкоди, зумовленої забрудненням і засміченням земельних ресурсів через порушення природоохоронного законодавства (редакція від 12.01.2021) : затверджено наказом Міністерства охорони навколишнього природного середовища від 27.10.1997 № 171, наказом Мінприроди від 04.04.2007 № 149; зареєстровано в Міністерстві юстиції України 05.05.1998 за № 285/2725. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0285-98#Text>.
6. Методика розрахунку розмірів відшкодування збитків, які заподіяні державі в результаті наднормативних викидів забруднюючих речовин в атмосферне повітря: затверджено наказом Міністерства енергетики та захисту довкілля України від 28.04.2020 № 277 : зареєстровано в Міністерстві юстиції України 07.05.2020 за № 414/34697. https://zakononline.com.ua/documents/show/485325_652648.
7. Методика розрахунку розмірів відшкодування збитків, заподіяних державі внаслідок порушення законодавства про охорону та раціональне використання водних ресурсів (редакція від 05.03.2024) : затверджено наказом Міністерства охорони навколишнього природного середовища України від 20.07.2009 № 389, зареєстровано в Міністерстві юстиції України 14.08.2009 за № 767/16783. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0767-09#Text>.

8. Методики визначення розміру шкоди, заподіяної внаслідок самовільного зайняття земельних ділянок, використання земельних ділянок не за цільовим призначенням, псування земель, порушення режиму, нормативів і правил їх використання (редакція від 28.12.2022) : затверджено постановою КМУ № 963 від 25.07.2007. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/963-2007-%D0%BF#Text>.
9. Методика визначення розмірів відшкодування збитків, заподіяних державі внаслідок самовільного користування надрами (редакція від 18.11.2022) : затверджено наказом Міністерства екології та природних ресурсів України від 29.08.2011 № 303; зареєстровано в Міністерстві юстиції України 28.10.2022 за № 1337/38673. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z1337-22#Text>.
10. Про затвердження такс для обчислення розміру шкоди, заподіяної лісу : постанова Кабінету Міністрів України від 23.07.2008 № 665 (редакція від 17.09.2020). <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/665-2008-%D0%BF#Text>.
11. Про затвердження спеціальних такс для обчислення розміру шкоди, заподіяної порушенням законодавства про природно-заповідний фонд : постанова Кабінету Міністрів України від 10 травня 2022 р. № 575. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/575-2022-%D0%BF#n20>.
12. Про затвердження такс для обчислення розміру шкоди, завданої порушенням законодавства про рибне господарство внаслідок незаконного добування (вилову), знищення або пошкодження водних біоресурсів, а також незаконного знищення чи погіршення середовища існування водних біоресурсів : постанова КМУ від 29 вересня 2023 р. № 1042. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1042-2023-%D0%BF#n27>.
13. Положення про порядок обчислення розміру відшкодування та сплати збитків, заподіяних внаслідок забруднення із суден, кораблів та інших плавучих засобів територіальних і внутрішніх морських вод України : затверджено наказом Міндовкілля 16.01.2021 № 16; зареєстровано в Міністерстві юстиції України 26 березня 2021 р. за № 406/36028. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0406-21#Text>.
14. Методика обчислення розміру збитків від забруднення нафтою : затверджено постановою КМУ від 26 квітня 2003 р. № 631 (редакція від 17.09.2020). <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/631-2003-%D0%BF#Text>.
15. Такси для обчислення розміру відшкодування збитків, заподіяних підприємствами, установами, організаціями і громадянами України, іноземними юридичними особами та громадянами внаслідок забруднення із суден, кораблів та інших плавучих засобів територіальних і внутрішніх морських вод України : затверджено постановою КМУ від 3 липня 1995 р. № 484 (редакція від 09.01.2013). <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/484-95-%D0%BF#Text>.
16. Методика розрахунку неорганізованих викидів забруднюючих речовин або суміші таких речовин в атмосферне повітря внаслідок виникнення надзвичайних ситуацій та/або під час дії воєнного стану та визначення розмірів завданої шкоди : наказ Міндовкілля № 175 від 13.04.2022; зареєстровано в Міністерстві юстиції України 16 квітня 2022 р. за № 433/37769. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0433-22#Text>.
17. Dolin V.V., Smirnov V.N., Smirnova S.M. Methodical approaches to the assessment of the degree of anthropogenic load on bottom sediments (by the example of the South Bug estuary). *Пошукова та екологічна геохімія*. 2007. № 1 (6). С. 36–42.
18. Smirnova S.M., Dolin V.V. Heavy metal content in soils within Mykolayiv city agglomeration. *Зб. наук. праць Ін-ту геохімії навколишнього середовища НАН та МНС України*. Київ, 2009. Вип. 17. С. 36–44.
19. Smirnova S.M., Dolin V.V. Heavy metal content in Snow cover of Mykolaiv city. *Зб. наук. праць Ін-ту геохімії навколишнього середовища НАН та МНС України*. Київ, 2011. Вип. 19. С. 115–124.
20. Dolin V., Smyrnov V., Ischuk O., Orlov O. Technogenic & Environmental Safety of Bug Estuary Biogeosystem Affected with Heavy Metal Contamination / Sobotovych E. (Ed.): Kyiv – Mykolayiv: RAL-polygraph, 2011. 200 p. DOI: 10.13140/2.1.2179.3609.
21. Dolin V.V., Smirnova S.M. Geoecological approaches to the study of heavy metals in Mykolayiv urban agglomeration. *Український журнал Економіст*. 2012. № 6 (308). С. 46–49.
22. Про затвердження нормативів гранично допустимих концентрацій небезпечних речовин у ґрунтах, а також переліку таких речовин : постанова Кабінету Міністрів України від 15.12.2021 № 1325. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1325-2021-%D0%BF#Text>.
23. Фоновий вміст мікроелементів у ґрунтах України / за ред. А. І. Фатєєва, Я. В. Пашенка. Харків, 2003. 72 с.
24. Dolin, V. (2009), Evaluation of Sustainability of the Carbon and Silicon Ecosystem: From Nanoparticles to Macroworld. In: Magarshak, Y., Kozyrev, S., Vaseashta, A.K. (eds) Silicon Versus Carbon. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-90-481-2523-4_19.
25. Organic Chemistry of Explosives J.P. Agrawal and R.D. Hodgson (2007). John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 0-470-02967-6.
26. Cooper, Paul W. Explosives engineering. VCH, New York, N.Y., 1996. 460 p. ISBN: 9781560819271, 9780471186366, 1560819278, 0471186368; OCLC Number / Unique Identifier: 34409473.
27. Посібник для України «Вибухові боєприпаси», GICHd, 2022. https://www.gichd.org/fileadmin/uploads/gichd/Publications/GICHd_Ukraine_Guide_in_Ukrainian_2022.pdf.
28. Забруднення земель внаслідок агресії Росії проти України / А. Сплодитель, О. Голубцов, С. Чумаченко, Л. Сорокіна. 154 с. <https://ecoaction.org.ua/wp-content/uploads/2023/03/zabrudnennia-zemel-vid-rosii.pdf>.
29. Важкі метали у компонентах навколишнього середовища м. Маріуполь (еколого-геохімічні аспекти) / С. П. Кармазиненко, І. В. Курасва, А. І. Самчук, Ю. Ю. Войтюк, В. Й. Манічев. Київ : Інтерсервіс, 2014. 168 с. [32] с. кол. іл.: іл.
30. Pennington, J.C., Brannon, J.M. (2002), Environmental fate of explosives. *Thermochim. Acta* 384, 163–172.
31. Taylor, S., Bigl, S., Packer, B. (2015), Condition of in situ unexploded ordnance. *Sci. Total. Environ* 505, 762–769.
32. Kiiskila, J.D., Das, P., Sarkar, D., Datta, R. (2015), Phytoremediation of explosive-contaminated soils. *Curr. Pollut. Rep.* 1, 23–34.
33. Pichtel, J. (2012), Distribution and fate of military explosives and propellants in soil: a review. *Appl. Environ. Soil. Sci.* Article ID 617236. <https://doi.org/10.1155/2012/617236>.
34. Непомітні наслідки війни. <https://drukarnia.com.ua/articles/непомітні-наслідки-війни-ojwLe#heading-2-3149> (assessed 19.07.2024).
35. Kaplan D.L. and Kaplan A.M. Thermophilic biotransformations of 2,4,6-trinitrotoluene under simulated composting conditions. *Applied Environmental Microbiology*. 1982. 44 (3). P. 757–760.
36. DuBois, F.W. and Baytos, J.F (1972), Effect of Soil and Weather on the Decomposition of Explosives. Los Alamos Scientific Laboratory Report LA-4943.
37. DuBois, F.W. and Baytos, J.F. (1991), Weathering of Explosives for Twenty Years. Los Alamos National Laboratory Report LA-11931.
38. Becker, N.M. (1995), Fate of selected high explosives in the environment: literature review. Los Alamos National Laboratory Report LA-UR-95-1018.
39. Spanggord R.J., Mabey W.R., Chou T.W. et al. Environmental fate of selected nitroaromatic compounds in the aquatic environment. In: Rickert DE, ed. Chemical industry institute of toxicology series: Toxicity of nitroaromatic compounds. Washington, DC: Hemisphere Publishing Corporation, 1985. P. 15–34.
40. Pennington J.C. Soil sorption and plant uptake of 2,4,6-trinitrotoluene. Technical Report EL-88-12. Environmental Laboratory of Waterways Experimental Station. Vicksburg, 1988. 173 p.

41. Liu, D.H.W., Spanggord, R.J., Bailey, H.C. et al. (1983), Toxicity of TNT wastewaters to aquatic organisms. Volume I: Acute toxicity of LAP wastewaters to 2,4,6-trinitrotoluene. Final report. Contract № DAMD17-75-C-5056. Menlo Park, CA: Stanford Research Institute. Document № ADA142-144.
42. Palazzo, A.J., Leggett, D.C. (1986), Effect and disposition of TNT in a terrestrial plant. *J. Environmental Quality*. 15 (1). P. 49–52.
43. Nepovim A., Hebner A., Soudek P., Gerth A., Thomas H., Smrcek S., Vanek T. Degradation of 2,4,6-trinitrotoluene by selected helophytes. *Chemosphere*. 2005. 60. P. 1454–1461. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.01.073.
44. Simini M., Checkai R.T., Kuperman R.G., Phillips C.T., Kolakowski J.E., Kurnas C.W. Toxicities of TNT and RDX to terrestrial plants in five soils with contrasting characteristics. Project ECBC-TR-1091. Edgewood Chemical Biological Center. Aberdeen Proving Ground, MD, 2013. 54 p.
45. Best E.P.H., Tatem H.E., Geter K.N., Wells M.L., Lane B.K. Effects, uptake, and fate of 2,4,6-trinitrotoluene aged in soil in plants and worms. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2008. 27 (12), 2539. 10.1897/08-017.1.
46. Scheidemann P., Klunk A., Sens C., Werner D. Species dependent uptake and tolerance of nitroaromatic compounds by higher plants. *Journal of Plant Physiology*. 1998. 152 (2–3). P. 242–247. 10.1016/S0176-1617(98)80139-9.
47. Zhang B., Kendall R.J., Anderson T.A. Toxicity of the explosive metabolites hexahydro-1,3,5-trinitroso-1,3,5-triazine (TNX) and hexahydro-1-nitroso-3,5-dinitro-1,3,5-triazine (MNX) to the earthworm *Eisenia fetida*. *Chemosphere*. 2006. 64 (1). P. 86–95. 10.1016/j.chemosphere.2005.11.037.
48. Schoenmuth B.W., Pestemer W. Dendroremediation of trinitrotoluene (TNT). Part 1: Literature overview and research concept. *Environmental Science and Pollution Research*. 2004. 11 (4). P. 27–278. 10.1007/BF02979637.
49. Meyers S.K., Deng S., Basta N.T., Clarkson W.W., Wilber G.G. Long-term explosive contamination in soil: effects on soil microbial community and bioremediation. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*. 2007. 16 (1). P. 61–77. 10.1080/15320380601077859.
50. Johnson M.S., Vodela J.K., Reddy G., Holladay S.D. Fate and the biochemical effects of 2,4,6-trinitrotoluene exposure to tiger salamanders (*Ambystoma tigrinum*). *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2000. 46 (2). P. 186–191. doi.org/10.1006/eesa.1999.1893.
51. Alothman Z.A., Bahkali A.H., Elgorban A.M., Al-Otaibi M.S., Ghfar A.A., Gabr S.A., Wabaidur S.M., Habila M.A., Hadj Ahmed A.Y.B. Bioremediation of Explosive TNT by *Trichoderma viride*. *Molecules*. 2020. 25. 1393. DOI: 10.3390/molecules25061393.
52. Hathaway J.A. Subclinical effects of trinitrotoluene: A review of epidemiology studies. In: D.E. Rickett, ed. Toxicity of nitroaromatic compounds. New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1985. P. 255–274.
53. Li Y., Jiang P., Qiao S. et al. Effects of exposure to trinitrotoluene on male reproduction. *Biomedical and Environmental Sciences*. 1993. 6. P. 154–160.
54. Savolainen H., Tenhunen R., Harkonen H. Reticulocyte haem synthesis in occupational exposure to trinitrotoluene. *British J. Ind. Med.* 1985. 42 (5). P. 354–355.
55. Sawan S.S., El-Ghazali M.M., El-Batanouni M.M. et al. Chromosomal aberrations among workers engaged in the explosives industry. In: Foa V, Emmett EA, Maroni M, et al., eds. Occupational and environmental chemical hazards: Cellular and biochemical indices for monitoring toxicity. New York: Halsted Press, 1987. P. 466–472.
56. Bolt H.M., Degen G.H., Dorn, S.B., Plöttner S., Harth V. Genotoxicity and potential carcinogenicity of 2,4,6-trinitrotoluene: Structural and toxicological considerations. *Rev. Environ. Health*. 2006. 21. P. 217–228.
57. Koske D., Goldenstein N.I., Kammann U. Nitroaromatic compounds damage the DNA of zebrafish embryos (*Danio rerio*). *Aquat. Toxicol.* 2019. 217. 105345.
58. Lee C.C., Dilley J.V., Hodgson J.R., Hatton D.O., Wiegand W.J., Roberts U., Halfpaw L.H., Kurtz L.D., West N. Mammalian toxicity of munitions compounds; Phase I – Acute oral toxicity, primary skin and eye irritation, disposition and metabolism. Midwest Research Institute, Kansas City, Mo, 1975. 256 p.
59. Davydchuk V.S., Zarudnaya R.F., Mikheli S.V., Petrov M.F., Sorokina L.Y., Tkachenko A.N. Landscapes of the Chornobyl Zone and their assessment of radionuclide migration conditions. Edited by A.M. Marinich. Kyiv: Naukova dumka, 1994. 112 p.
60. Richter-Torres P., Dorsey A., Hodes C.S. Toxicological profile for 2,4,6-Trinitrotoluene. U.S. Department of Health and Human Services. Atlanta, Georgia, 1995. 208 p.

References

1. Ukraine Third Rapid Damage and Needs Assessment (RDNA3) February 2022 – December 2023: Editor: Anne Himmelfarb; the World Bank, the Government of Ukraine, the European Union, the United Nations. <https://ukraine.un.org/sites/default/files/2024-02/UA%20RDNA3%20report%20EN.pdf>.
2. Metodyka otsinky zbytkiv vid naslidkiv nadzvychaynykh sytuatsiy tekhnohennoho i pryrodnoho kharakteru: zatverdzheno Postanovoyu Kabinetu Ministriv Ukrayiny vid 15.02.2002 № 175. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/175-2002-%D0%BF#Text>.
3. Metodyka rozrakhunku ekolohichnykh zbytkiv pryrodnykh ekosystem ta yikhnikh komponentiv: posibnyk. Ya.P. Didukh, U.M. Sokolenko, V.V. Rasevych, S.O. Havrylov [za zah. red. ta upor. O.V. Kravchenko]. Lviv – Kyiv: Vydavnytstvo Kompaniya “Manuskrypt”, 2024. 68 p. ISBN 978-617-8364-10-6.
4. Ekonomichna otsinka zbytkiv vid zabrudnennya dovkillya: metodychni vkazivky do vykonannya samostiynoyi roboty studentiv iz kredytnoho modulya “Ekoloho-ekonomichna optymizatsiya vyrobnytstva” dlya studentiv napryamu pidhotovky 6.050101 “Kompyuterni nauky”, proham profesiynoho spryamuvannya “Kompyuternyy ekoloho-ekonomichnyy monitorynh”. Uklad. N.V. Karayeva. Kyiv: NTUU “KPI”, 2015. 51 p.
5. Metodyka vyznachennya rozmiriv shkody, zumovlenoyi zabrudnenniam i zasmichenniam zemel'nykh resursiv cherez porushennya pryrodookhoronnoho zakonodavstva (redaktsiya vid 12.01.2021): zatverdzheno nakazom Ministerstva okhorony navkolyshn'oho pryrodnoho seredovyscha vid 27.10.1997 № 171, nakazom Minpryrody vid 04.04.2007 № 149; zareyestrovano v Ministerstvi yustyttsiyi Ukrayiny 05.05.1998 za № 285/2725. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0285-98#Text>.
6. Metodyka rozrakhunku rozmiriv vidshkoduvannya zbytkiv, yaki zapodiyani derzhavi v rezultati nadnormatyvnykh vykydiv zabrudnyuyuchykh rehovyn v atmosferne povitrya: zatverdzheno nakazom Ministerstva enerhetyky ta zakhystu dovkillya Ukrayiny vid 28.04.2020 № 277; zareyestrovano v Ministerstvi yustyttsiyi Ukrayiny 07.05.2020 za № 414/34697. https://zakononline.com.ua/documents/show/485325_652648.
7. Metodyka rozrakhunku rozmiriv vnaslidok porushennya zakonodavstva pro okhoronu ta ratsionalne vykorystannya vodnykh resursiv (redaktsiya vid 05.03.2024): zatverdzheno nakazom Ministerstva okhorony navkolyshnoho pryrodnoho seredovyscha Ukrayiny vid 20.07.2009 № 389, zareyestrovano v Ministerstvi yustyttsiyi Ukrayiny 14.08.2009 za № 767/16783. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0767-09#Text>.
8. Metodyky vyznachennya rozmiru shkody, zapodiyanyoi vnaslidok samovilnoho zanyattya zemel'nykh dilyanok, vykorystannya zemel'nykh dilyanok ne za tsilovym pryznachenniam, psuvannya zemel, porushennya rezhymu, normatyviv i pravyl yikh vykorystannya (redaktsiya vid 28.12.2022): zatverdzheno postanovoyu KMU № 963 vid 25.07.2007. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/963-2007-%D0%BF#Text>.
9. Metodyky vyznachennya rozmiriv vidshkoduvannya zbytkiv, zapodiyanykh derzhavi vnaslidok samovilnoho korystuvannya nadramy (redaktsiya vid 18.11.2022): zatverdzheno

nakazom Ministerstva ekolohiyi ta pryrodnykh resursiv Ukrainy vid 29.08.2011 № 303; zareyestrovano v Ministerstvi yustytisiy Ukrainy 28.10.2022 za № 1337/38673. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z1337-22#Text>.

10. Pro zatverdzhennya taks dlya obchyslennya rozmiru shkody, zapodiyanoi lisu: postanova Kabinetu Ministriv Ukrainy vid 23.07.2008 № 665 (redaktsiya vid 17.09.2020). <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/665-2008-%D0%BF#Text>.

11. Pro zatverdzhennya spetsialnykh taks dlya obchyslennya rozmiru shkody, zapodiyanoi porushennyam zakonodavstva pro pryrodno-zapovidnyy fond: postanova Kabinetu Ministriv Ukrainy vid 10 travnya 2022 r. № 575. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/575-2022-%D0%BF#n20>.

12. Pro zatverdzhennya taks dlya obchyslennya rozmiru shkody, zavdanoyi porushennyam zakonodavstva pro rybne hospodarstvo vnaslidok nezakonnoho dobuyannya (vylovu), znyshchennya abo poshkodzhennya vodnykh bioresursiv, a takozh nezakonnoho znyshchennya chy pohirshennya seredovyscha isnuvannya vodnykh bioresursiv: postanova KMU vid 29 veresnya 2023 r. № 1042. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1042-2023-%D0%BF#n27>.

13. Polozhennya pro poriyadok obchyslennya rozmiru vidshkoduvannya ta splaty zbytkiv, zapodiyanykh vnaslidok zabrudnennya iz suden, korabliv ta inshykh plavuchykh zasobiv terytorialnykh i vnutrishnikh morskyykh vod Ukrainy: zatverdzheno nakazom Mindovkilliya 16.01.2021 № 16; zareyestrovano v Ministerstvi yustytisiy Ukrainy 26 bereznya 2021 r. za № 406/36028. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0406-21#Text>.

14. Metodyka obchyslennya rozmiru zbytkiv vid zabrudnennya naftoyu: zatverdzheno postanovoyu KMU vid 26 kvitnya 2003 r. № 631 (redaktsiya vid 17.09.2020). <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/631-2003-%D0%BF#Text>.

15. Taksy dlya obchyslennya rozmiru vidshkoduvannya zbytkiv, zapodiyanykh pidpryyemstvamy, ustanovamy, orhanizatsiyamy i hromadyanamy Ukrainy, inozemnymy yurydychnymy osobamy ta hromadyanamy vnaslidok zabrudnennya iz suden, korabliv ta inshykh plavuchykh zasobiv terytorialnykh i vnutrishnikh morskyykh vod Ukrainy zatverdzhenni postanovoyu KMU vid 3 lypnya 1995 r. № 484 (redaktsiya vid 09.01.2013). <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/484-95-%D0%BF#Text>.

16. Metodyka rozrakhunku neorhanizovanykh vykydiv zabrudnyuyuchykh rehovyn abo sumishi takykh rehovyn v atmosferne povitrya vnaslidok vynyknennya nadzvychaynykh sytuatsiy ta/abo pid chas diyi voyennoho stanu ta vyznachennya rozmiriv zavdanoyi shkody: nakaz Mindovkilliya № 175 vid 13.04.2022; zareyestrovano v Ministerstvi yustytisiy Ukrainy 16 kvitnya 2022 r. za № 433/37769. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0433-22#Text>.

17. Dolin, V.V., Smirnov, V.N., Smirnova, S.M. (2007), Methodical approaches to the assessment of the degree of anthropogenic load on bottom sediments (by the example of the South Bug estuary). *Poshukova ta ekologichna geokhimiya*, 1 (6), 36–42.

18. Smirnova, S.M., Dolin, V.V. (2009), Heavy metal content in soils within Mykolayiv city agglomeration. *Zb. nauk. prats In-tu heokhimii navkolyshnoho seredovyscha NAN ta MNS Ukrainy*. Kyiv. Issue 17. P. 36–44.

19. Smirnova, S.M., Dolin, V.V. (2011), Heavy metal content in snow cover of Mykolaiv city. *Zb. nauk. prats In-tu heokhimii navkolyshnoho seredovyscha NAN ta MNS Ukrainy*. Kyiv. Issue 19. P. 115–124.

20. Dolin, V., Smyrnov, V., Ischuk, O., Orlov, O. (2011), Technogenic & Environmental Safety of Bug Estuary Biogeosystem Affected with Heavy Metal Contamination. Sobotovich E. (Ed.). Kyiv – Mykolayiv: RAL-polygraph. 200 p. DOI: 10.13140/2.1.2179.3609.

21. Dolin, V.V., Smirnova, S.M. (2012), Geoecological approaches to the study of heavy metals in Mykolayiv urban agglomeration. *Ukrainskyi zhurnal Ekonomist*, 6 (308), 46–49.

22. Pro zatverdzhennya normatyviv hranychno dopustymykh kontsentratsiy nebezpechnykh rehovyn u gruntakh, a takozh

pereliku takykh rehovyn: postanova Kabinetu Ministriv Ukrainy vid 15.12.2021 № 1325. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1325-2021-%D0%BF#Text>.

23. Fatyeyeva, A.I., Pashchenka, Ya.V. (2003), Fonovyy vmist mikroelementiv u gruntakh Ukrainy. Kharkiv, 72 p.

24. Dolin, V. (2009), Evaluation of Sustainability of the Carbon and Silicon Ecosystem: From Nanoparticles to Macroworld. In: Magarshak, Y., Kozyrev, S., Vaseashta, A.K. (eds). *Silicon Versus Carbon*. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-90-481-2523-4_19.

25. Organic Chemistry of Explosives J.P. Agrawal and R.D. Hodgson (2007). John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 0-470-02967-6.

26. Cooper, Paul W. Explosives engineering. VCH, New York, N.Y., 1996. 460 p. ISBN: 9781560819271, 9780471186366, 1560819278, 0471186368; OCLC Number / Unique Identifier: 34409473.

27. Posibnyk dlya Ukrainy “Vybukhovi boyeprypasy”, GICHU, 2022. https://www.gichd.org/fileadmin/uploads/gichd/Publications/GICHU_Ukraine_Guide_in_Ukrainian_2022.pdf.

28. Splodytel, A., Holubtsov, O., Chumachenko, S., Sorokina, L. (2023), Zabrudnennya zemel vnaslidok ahresiyi Rosiyi proty Ukrainy. 154 p. <https://ecoaction.org.ua/wp-content/uploads/2023/03/zabrudnennia-zemel-vid-rosii.pdf>.

29. Karmazynenko, S.P., Kurayeva, I.V., Samchuk, A.I., Voytyuk, Yu.Yu., Manichev V.Y. (2014), Vazhki metaly u komponentakh navkolyshnoho seredovyscha m. Mariupol (ekoloho-heokhimichni aspekty). Kyiv: Interservis. 168 p.

30. Pennington, J.C., Brannon, J.M. (2002), Environmental fate of explosives. *Thermochim. Acta* 384, 163–172.

31. Taylor, S., Bigl, S., Packer, B. (2015), Condition of in situ unexploded ordnance. *Sci. Total. Environ* 505, 762–769.

32. Kiiskila, J.D., Das, P., Sarkar, D., Datta, R. (2015), Phytoremediation of explosive-contaminated soils. *Curr. Pollut. Rep.* 1, 23–34.

33. Pichtel, J. (2012), Distribution and fate of military explosives and propellants in soil: a review. *Appl. Environ. Soil. Sci.* Article ID 617236. <https://doi.org/10.1155/2012/617236>.

34. Nepomitni naslidky viiny. <https://drukarnia.com.ua/articles/nepomicheni-naslidki-viiny-ojwLe#heading-2-3149> (assessed 19.07.2024).

35. Kaplan, D.L. and Kaplan, A.M. (1982), Thermophilic biotransformations of 2,4,6-trinitrotoluene under simulated composting conditions. *Applied Environmental Microbiology*, 44 (3), 757–760.

36. DuBois, F.W. and Baytos, J.F. (1972), Effect of Soil and Weather on the Decomposition of Explosives. Los Alamos Scientific Laboratory Report LA-4943.

37. DuBois, F.W. and Baytos, J.F. (1991), Weathering of Explosives for Twenty Years. Los Alamos National Laboratory Report LA-11931.

38. Becker, N.M. (1995), Fate of selected high explosives in the environment: literature review. Los Alamos National Laboratory Report LA-UR-95-1018.

39. Spanggord, R.J., Mabey, W.R., Chou, T.W. et al. (1985), Environmental fate of selected nitroaromatic compounds in the aquatic environment. In: Rickert DE, ed. *Chemical industry institute of toxicology series: Toxicity of nitroaromatic compounds*. Washington, DC: Hemisphere Publishing Corporation. P. 15–34.

40. Pennington, J.C. (1988), Soil sorption and plant uptake of 2,4,6-trinitrotoluene. Technical Report EL-88-12. Environmental Laboratory of Waterways Experimental Station. Vicksburg. 173 p.

41. Liu, D.H.W., Spanggord, R.J., Bailey, H.C. et al. (1983), Toxicity of TNT wastewaters to aquatic organisms. Volume I: Acute toxicity of LAP wastewaters to 2,4,6-trinitrotoluene. Final report. Contract № DAMD17-75-C-5056. Menlo Park, CA: Stanford Research Institute. Document № ADA142-144.

42. Palazzo, A.J., Leggett, D.C. (1986), Effect and disposition of TNT in a terrestrial plant. *J. Environmental Quality*, 15 (1), 49–52.

43. Nepovim, A., Hebner, A., Soudek, P., Gerth, A., Thomas, H., Smrcek, S., Vanek, T. (2005), Degradation of 2,4,6-trinitrotoluene by

- selected helophytes. *Chemosphere*, 60, 1454–1461. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.01.073.
44. Simini, M., Checkai, R.T., Kuperman, R.G., Phillips, C.T., Kolakowski, J.E., Kurnas, C.W. (2013), Toxicities of TNT and RDX to terrestrial plants in five soils with contrasting characteristics. Project ECBC-TR-1091. Edgewood Chemical Biological Center. Aberdeen Proving Ground, MD, 54 p.
45. Best, E.P.H., Tatem, H.E., Geter, K.N., Wells, M.L., Lane, B.K. (2008), Effects, uptake, and fate of 2,4,6-trinitrotoluene aged in soil in plants and worms. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27 (12), 2539. 10.1897/08-017.1.
46. Scheidemann, P., Klunk, A., Sens, C., Werner, D. (1998), Species dependent uptake and tolerance of nitroaromatic compounds by higher plants. *Journal of Plant Physiology*, 152 (2–3), 242–247. 10.1016/S0176-1617(98)80139-9.
47. Zhang, B., Kendall, R.J., Anderson, T.A. (2006), Toxicity of the explosive metabolites hexahydro-1,3,5-trinitroso-1,3,5-triazine (TNX) and hexahydro-1-nitroso-3,5-dinitro-1,3,5-triazine (MNX) to the earthworm *Eisenia fetida*. *Chemosphere*, 64 (1), 86–95. 10.1016/j.chemosphere.2005.11.037.
48. Schoenmuth, B.W., Pestemer, W. (2004), Dendroremediation of trinitrotoluene (TNT). Part 1: Literature overview and research concept. *Environmental Science and Pollution Research*, 11 (4), 273–278. 10.1007/BF02979637.
49. Meyers, S.K., Deng, S., Basta, N.T., Clarkson, W.W., Wilber, G.G. (2007), Long-term explosive contamination in soil: effects on soil microbial community and bioremediation. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 16 (1), 61–77. 10.1080/15320380601077859.
50. Johnson, M.S., Vodola, J.K., Reddy, G., Holladay, S.D. (2000), Fate and the biochemical effects of 2,4,6-trinitrotoluene exposure to tiger salamanders (*Ambystoma tigrinum*). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 46 (2), 186–191. doi.org/10.1006/eesa.1999.1893.
51. Alothman, Z.A., Bahkali, A.H., Elgorban, A.M., Al-Otaibi, M.S., Ghfar, A.A., Gabr, S.A., Wabaidur, S.M., Habila, M.A., Hadj Ahmed, A.Y.B. (2020), Bioremediation of Explosive TNT by *Trichoderma viride*. *Molecules*, 25, 1393. DOI: 10.3390/molecules25061393.
52. Hathaway, J.A. (1985), Subclinical effects of trinitrotoluene: A review of epidemiology studies. In: D.E. Rickett, ed. Toxicity of nitroaromatic compounds. New York: Hemisphere Publishing Corporation. P. 255–274.
53. Li, Y., Jiang, Q., Yao, S. et al. (1993), Effects of exposure to trinitrotoluene on male reproduction. *Biomedical and Environmental Sciences*, 6, 154–160.
54. Savolainen, H., Tenhunen, R., Harkonen, H. (1985), Reticulocyte haem synthesis in occupational exposure to trinitrotoluene. *British J. Ind. Med.*, 42 (5), 354–355.
55. Sawsan, S.S., El-Ghazali, M.M., El-Batanouni, M.M. et al. (1987), Chromosomal aberrations among workers engaged in the explosives industry. In: Foa V, Emmett EA, Maroni M, et al., eds. Occupational and environmental chemical hazards: Cellular and biochemical indices for monitoring toxicity. New York: Halsted Press. P. 466–472.
56. Bolt, H.M., Degen, G.H., Dorn, S.B., Plöttner, S., Harth, V. (2006), Genotoxicity and potential carcinogenicity of 2,4,6-trinitrotoluene: Structural and toxicological considerations. *Rev. Environ. Health*, 21, 217–228.
57. Koske, D., Goldenstein, N.I., Kammann, U. (2019), Nitroaromatic compounds damage the DNA of zebrafish embryos (*Danio rerio*). *Aquat. Toxicol.* 217, 105345.
58. Lee, C.C., Dilley, J.V., Hodgson, J.R., Hatton, D.O., Wiegand, W.J., Roberts, U., Halfpap, L.H., Kurtz, L.D., West, N. (1975), Mammalian toxicity of munitions compounds; Phase I - Acute oral toxicity, primary skin and eye irritation, disposition and metabolism. Midwest Research Institute, Kansas City, Mo. 256 p.
59. Davydchuk, V.S., Zarudnaya, R.F., Mikheli, S.V., Petrov, M.F., Sorokina, L.Y., Tkachenko, A.N. (1994), Landscapes of the Chernobyl Zone and their assessment of radionuclide migration conditions. Edited by A.M. Marinich. Kyiv: Naukova dumka. 112 p.
60. Richter-Torres, P., Dorsey, A., Hodes, C.S. (1995), Toxicological profile for 2,4,6-Trinitrotoluene. U.S. Department of Health and Human Services. Atlanta, Georgia. 208 p.

GEOCHEMICAL MARKERS OF ECOSYSTEM DEGRADATION DUE TO MILITARY AGGRESSION

Dolin V.V., Orlov O.O., Yakovlev Ye.O.

Dolin V.V., Doctor of Geological Sciences, Professor, Chief Researcher, State Institution “The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine”, ORCID: 0000-0001-6174-2962, vdolin@ukr.net
Orlov O.O., PhD (Biology), Senior Researcher, State Institution “The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine”, ORCID: 0000-0003-2923-5324, orlov.botany@gmail.com
Yakovlev Ye.O., Doctor of Geological Sciences, Senior Researcher, State Institution “The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine”, ORCID: 0000-0001-6934-618x, yakovlevhydro@gmail.com

The urgent need to form an applied field – forensic geochemistry – due to the development of technogenesis is especially relevant to the destruction of ecological functions of the environmental systems as a result of russian aggression. The main task of this field is to create an evidence base for the cause-and-effect relationship between the activities of man-made facilities as well as military operations and environmental pollution. Its methodology is based on the definition of geochemistry as the science of the history of chemical elements of the earth's crust (according to Vernadsky) and declares the priority of the Laws of Nature over the Laws of Society in the spatial and temporal aspect. The roadmap of research on isotopic and geochemical identification of changes in productivity, species and chemical composition of biomass of ecosystems affected by military aggression is discussed. At the same time, the key element in identifying disturbances (degradation) of biogeocenosis is the soil, which is located at the intersection of all pathways of substance migration. The chemical composition of explosives was analyzed, specific markers and promising ways of their migration and accumulation in environmentally important components of the landscape (soil, plants, pore solutions, etc.) were identified. Some biogeochemical markers are proposed, the change (degradation) of which clearly indicates a causal relationship with military actions, as well as isotopic and geochemical markers, which allow to identify the time period of these changes. Species that are common in all natural zones of Ukraine – southern reed, willow, poplar, spruce, pine are accumulate explosive residues and products of their incomplete decomposition and can serve as biological indicators of environmental pollution as a result of military actions. At the same time, some of these species can be used for phytoremediation, for example, southern reed may use for phytoextraction of trinitrotoluene from water bodies in the combat zone. The research was supported by the Alexander von Humboldt Foundation (Grant 1232235 MSCA4Ukraine).

Key words: environment, pollution, russian aggression, explosives, evidence base, cause and effect relationship.