

УДК 550.42:546.4./7:631.4(477)

Наталія Олегівна Крюченко,

д. геол. н., проф., провідний наук. співробітник відділу пошукової та екологічної геохімії Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М. П. Семененка НАН України, пр. Акад. Палладіна, 34, м. Київ, 03142, Україна, e-mail: nataliya.kryuchenko@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-8774-9089>;

Едуард Якович Жовинський,

д. геол.-мін. н., проф., чл.-кор. НАН України, зав. відділу пошукової та екологічної геохімії Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М. П. Семененка НАН України, e-mail: zhovinsky@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0003-1601-5998>;

Петро Степанович Папарига,

к. геол. н., зав. лабораторії екологічного моніторингу Карпатського біосферного заповідника Міністерства охорони навколишнього природного середовища України, вул. Красне Плесо, 77, м. Рахів, 90600, Україна, e-mail: paparyga.ps@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0002-4021-0809>

ГЕОХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ МАРМАРОСЬКОГО МАСИВУ УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ

У статті представлено результати геохімічних досліджень (грунти, рослинність) недоторканих територій букових пралісів Мармароського масиву Українських Карпат. Авторами розраховані фонові значення вмісту хімічних елементів (Co, Ni, V, Cu, Zn, Pb, P, Mn, Ti, Cr, Mo, Zr, Sn, Be, La, Y, Yb, Ba, Li, Ga, Ce) у ґрунтах лісових екосистем буку Мармароського масиву – парк Буркут, урочище Підділ, гора Фігура, ділянка Форель, потік Білий, урочище Ограба та Черногірського – урочище Кевелів; що стане основою для їх моніторингу з екологічною метою та визначення прогнозних рудних ділянок. При проведенні літохімічних досліджень встановлено хімічні елементи (валовий вміст) – Co, Ni, V, Cu, Zn, Pb, P, Mn, Ti, вміст яких більший у ґрунтах, де ґрунтовірними є карбонатні породи (урочище Підділ, ділянка Форель, ділянка г. Фігура) та при відсутності карбонатів (урочище Ограба, потік Білий, парк Буркут, урочище Кевелів) – Cr, Mo, Zr, Sn, Be, La, Y, Yb, Ba, Li. Визначено основні рухомі форми металів у ґрунтах (Cu, Pb, Zn) та розраховано їх коефіцієнти рухомості, на основі чого встановлено, що рухомість металів у ґрунтах, де ґрунтовірними породами є граніто-гнейси та пісковики вища, ніж у ґрунтах на карбонатних породах у 3–10 разів. Встановлено, що значення рН ґрунтів є переважającym фактором при вирішенні питання міграції чи концентрації металів та утворенні вторинних солевих ореолів при наявності рудопрояву. Розглянуто питання кларків концентрації хімічних елементів у ґрунтах (Світу, України в цілому, та лісових екосистем Закарпаття) та наголошено, що основним важливим показником кларків є склад ґрунтовірних порід. Це дає змогу охарактеризувати геохімічні процеси (наявність геохімічних бар'єрів, сорбцію, десорбцію та інші) та прогнозувати міграцію чи концентрацію хімічних елементів. Виконано аналіз хімічного складу індикаторної рослинності та її частин – звіробій (*Hypericum L.*), деревій (*Achillea millefolium*) і білий гриб (*Boletus edulis*) на ділянці гора Фігура (Кузій-Трибушанський масив КБЗ). Визначено білий гриб, стебла звіробію і коріння деревію є концентраторами Cu, Zn. Ця відмінність важлива при проведенні біогеохімічних досліджень з пошуковою метою.

Ключові слова: геохімічні дослідження, фоновий валовий вміст, рухомі форми, рудопрояви, Мармароський масив.

Н. О. Крюченко, Э. Я. Жовинский, П. С. Папарига. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАРМОРОШСКОГО МАССИВА УКРАИНСКИХ КАРПАТ. В статье представлены результаты эколого-геохимических исследований (почвы, растительность) территории буковых лесов Марморощского массива Украинских Карпат. Авторами рассчитаны фоновые значения содержания химических элементов (Co, Ni, V, Cu, Zn, Pb, P, Mn, Ti, Cr, Mo, Zr, Sn, Be, La, Y, Yb, Ba, Li, Ga, Ce) в почвах лесных экосистем бука Марморощского массива: парк Буркут, урочище Пиддил, гора Фигура, участок Форель, поток Белый, урочище Ограба и Черногорского - урочище Кевелив; что станет основой для их мониторинга с экологической целью и определения прогнозных рудных участков. При проведении литохимических исследований установлены химические элементы (валовое содержание) – Co, Ni, V, Cu, Zn, Pb, P, Mn, Ti, содержание которых больше в почвах, где почвообразующими являются карбонатные породы (урочище Пиддил, участок Форель, участок г. Фигура) и при отсутствии карбонатов (урочище Ограба, поток Белый, парк Буркут, урочище Кевелив) – Cr, Mo, Zr, Sn, Be, La, Y, Yb, Ba, Li. Определены основные подвижные формы металлов в почвах (Cu, Pb, Zn) и рассчитаны их коэффициенты подвижности, на основе чего установлено, что подвижность металлов в почвах, где почвообразующими породами являются гранито-гнейсы и песчаники выше, чем в почвах на карбонатных породах в 3–10 раз, кроме того, значение рН почв является преобладающим фактором при решении вопроса миграции или концентрации металлов и образовании вторичных солевых ореолов при наличии рудопроявления. Рассмотрены вопросы кларков концентрации химических элементов в почвах (Мира, Украины в целом, и лесных экосистем Закарпаття) и отмечено, что основным важным показателем кларков является состав почвообразующих пород. Это позволяет охарактеризовать геохимические процессы (наличие геохимических барьеров, сорбцию, десорбцию и т.д.) и прогнозировать миграцию или концентрацию химических элементов. Выполнен анализ химического состава индикаторной растительности и ее частей - звербой (*Hypericum L.*) и тысячелистник (*Achillea millefolium*), а также белых грибов (*Boletus edulis*) на участке гора Фигура (Кузий-Трибушанский массив КБЗ). Определено, что у белого гриба, стеблях звербой и корнях тысячелистника накапливаются металлы - Cu, Zn. Это отличие важно при проведении биогеохимических исследований с поисковой целью.

Ключевые слова: геохимические исследования, фоновое валовое содержание, подвижные формы, рудопроявления, Марморощский массив.

Постановка проблеми. Мармароський гірський масив кристалічних порід знаходиться у Східних Карпатах на приграничних територіях України та Румунії. Нами розглянуто північно-

західну частину Мармароського масиву, яка розташована на території Українських Карпат. Тектонічна природа масиву і його геологічна будова до цього часу залишаються дискусійними. Масив складений з твердих кристалічних порід – гнейсів, слюдяних і кварцових сланців, мармуроподібних вапняків юрського періоду, що обумовлює специфічні риси рельєфу, ґрунтового покриву, флори. Саме тут розповсюджені території букових пралісів, які є прикладом недоторканих антропогенним навантаженням комплексних лісних екосистем. Основна увага наших досліджень приділена геохімічній складовій території зростання букових пралісів Мармароського масиву, або первісних лісів, яких майже не торкнулася життєдіяльність людини (занесено до списку світової спадщини ЮНЕСКО). Тут ніколи не проводилась господарська діяльність, ліс має такий самий вигляд, як і тисячі років тому.

Геохімічні дослідження букових пралісів Мармароського масиву особливо важливі, так як питання хімічної складової об'єктів довкілля (ґрунтів, рослинності) є основою визначення ступеню трансформації територій в часі. Карпати належать до однієї з найбільш досконало вивчених територій. За попередніми оцінками фахівців, загальні ресурси Карпатської металогенічної провінції становлять: Au – 400 тонн, Ag – 5,5 тис. тонн, Pb – 2,7 млн. тонн, Zn – 5,3 млн. тонн [1]. Рудопрояви містять самородний аурум, аргентум та мінерали аргентуму (сульфосоли, сульфіди, гідросульфіди), асоційовані з піритом, халькопіритом, арсенопіритом, піротином, марказитом, гематитом, галенітом та інші, що безпосередньо відобразяться на хімічному складі ґрунтовірних порід та ґрунтів. Саме тому важливим є визначення фонового вмісту хімічних елементів у ґрунтах, що стане основою для встановлення рудних ділянок, а в разі забруднення території – тією «крапкою відрахунку», на яку треба спиратися при визначенні еколого-геохімічного стану території гірських масивів букових пралісів.

Метою роботи є визначення фонового валового вмісту хімічних елементів (Mn, Ni, Co, Ti, V, Cr, Mo, W, Zr, Hf, Rb, Ta, Cu, Pb, Ag, Sb, Bi, Zn, Cd, Sn, Ge, Ga, Be, Sc, Ce, La, Y, Yb, Th, As, Ba, Li, P) та основних рухомих форм металів – Cu, Pb, Zn у ґрунтах лісових екосистем букових пралісів Мармароського масиву Українських Карпат; визначення біогеохімічних особливостей концентрації хімічних елементів рослинністю (опад буку, звіробій, деревій, білий гриб), що стане основою літо- і біогеохімічних пошуків та моніторингових досліджень.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Увага більшості дослідників стосується вивчення закономірності розподілу хімічних елементів в

техногенно забруднених ґрунтах – території з аномально високими концентраціями хімічних елементів. В таких дослідженнях ключовим моментом є відділення антропогенної складової від фонових значень.

Основою геохімічних особливостей природних і техногенних геохімічних аномалій є вивчення розподілу хімічних елементів в різних природних середовищах. Українські Карпати є одним з найбільш перспективних рудних регіонів, про що свідчать результати металогенічного вивчення території. Останнім часом для пошуків рудних родовищ в закритих районах все більше застосовуються геохімічні методи пошуків за вторинними ореолами і потоками розсіювання – В.А. Алексєнко (1989), О.В. Лукашев (2010), та ін. Досвід застосування геохімічних пошуків за вторинними ореолами розсіювання на території Карпат обмежений. В.В. Полікарпочкін та О.П. Соловов та ін. [8] запропонували застосовувати математичні моделі формування вторинних ореолів для різних типів схильного зсуву. За припущеннями – дефлюкційні ореоли мають вигляд шарів, які витягнуті від виходу рудних тіл на денну поверхню до підніжжя схилу; глибина залягання ореолу в осадових породах залежить від положення рудного тіла на схилі; конфігурація шарів рихлих утворень може бути визначена на основі рівняння балансу їх вільного руху.

Вирішальне значення при формуванні вторинних літохімічних ореолів мають геохімічні і мінералогічні особливості руд, вмісних порід і первинних ореолів, що обумовлюють асоціацію прямих і непрямих елементів-індикаторів. Поведінка хімічних елементів у зоні гіпергенезу може бути істотно відмінною, а умови, які сприяють посиленню міграційної здатності одних елементів, можуть значно зменшити здатність до міграції інших. Розподіл мікроелементів у ґрунтах Карпат вивчали Н.К. Крупський, Ю.Я. Сущик [2] і багато інших.

Після цього періоду детальних досліджень щодо геохімічного складу ґрунтів, рослинності не проводилися. За літературними даними, існують лише дані про узагальнюючий (фоновий) вміст, який наведений для різних типів ґрунтів [3], а найбільш повна оцінка фонового вмісту хімічних елементів у ґрунтах наведена в рамках міжнародного проекту GEMAS [4]. Однак, річ йде лише про середній валовий вміст хімічних елементів у різних типах ґрунтів, без характеристики мінерального складу ґрунтів та прив'язки до конкретної місцевості. І саме тому, ці дані неможливо використовувати, як еталонні з пошуковою чи екологічною метою.

В результаті комплексного дослідження геохімічної складової території КБЗ нами опубліко-

вані монографія [5], де представлено результати вивчення закономірностей розподілу хімічних елементів та їх рухомих форм в об'єктах доквілля – ґрунтах, підземних та поверхневих водах, рослинності, грибах та атмосферних опадах та дослідження [6], де надано результати літохімічних, гідрохімічних та біогеохімічних досліджень лише на локальних ділянках в межах Мармароського, Кузій-Трибушанського (Кузійського), Чорногірського, Свидовецького заповідних масивів та встановлено геохімічні особливості рудних та техногенних аномалій у природних комплексах (ґрунтах, водах, рослинах) на різних орографічних рівнях природних ландшафтів. Їх подальше дослідження можуть стати основою багаточислового геохімічного картування з визначенням аномалій хімічних елементів, пов'язаних з рудопроявами поліметалів чи зонами екологічного ризику.

На сьогодні важливим є питання встановлення фоновому вмісту хімічних елементів у межах недоторканих територій (букових пралісів) Мармароського масиву, що може стати основою геохімічних методів пошуку поліметалічних рудопроявів чи визначення ступеню техногенного навантаження.

Матеріали та методи. Матеріалом для досліджень були проби поверхневих відкладів (ґрунтів) і рослинності – опад (сухі листя бука), однорічні трави – звіробій (*Hypericum L.*) і деревій (*Achillea millefolium*) та білі гриби (*Boletus edulis*), які автори статті відібрали за період липень-вересень 2019 року на 7 полігонах Мармароського та частково Чорногірського масивів Українських Карпат.

Дослідження було проведено на території Чорногірського, Кузій-Трибушанського та Мармароського заповідних масивів КБЗ: Чорногірський масив – урочище Кевелів; Кузій-Трибушанський масив – парк Буркут, урочище Підділ, гора Фігура, ділянка Форель; Мармароський масив – потік Білий, урочище Ограба.

На різних висотах було відібрано проби ґрунту і рослинний опад (сухі листя буку, що не були піддані розкладанню). Всього відібрано близько 30 проб ґрунту з кожної ділянки (всього 210 проб), і така ж кількість проб опадів. На ділянці гора Фігура відібрані проби білого гриба (12), звіробою (30) і деревію (32).

Літохімічне опробування. Відбір проб поверхневих відкладів (ґрунтів) виконувались з індикаторного горизонту за однаковою методикою: проби відбирались із верхнього шару 5см методом „конверту” із стороною квадрату 10 м, з подальшим об'єднанням п'яти точкових проб в одну, загальною вагою 1,5–2,0 кг. Відібрані проби висушувались до повітряно-сухого стану, розти-

ралися та просіювались на капроновому ситі з розміром отворів 2 мм, потім квартувались та розділялись на лабораторні наважки і дублікати.

Кількісний валовий хімічний аналіз ґрунтів і золи рослин виконували на спектрографі Сатурн-3 з графітовою пічкою в хіміко-аналітичному центрі Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України (аналітики – В.І. Коломієць, О.А. Жук). Чутливість аналізів для різних елементів – від 0,01 мкг/дм³ до 0,0001 мкг/дм³.

Для визначення рухомих форм Cu, Pb, Zn зразки підлягали попередній обробці з метою переведення елементів, що визначаються, у розчин. Стандартні розчини готували за методикою І.О. Столярова, або шляхом послідовного десятикратного розведення дистильованою водою стандартного розчину концентрації 1 моль/см³. Наважку ґрунту (3 г), заздалегідь просіяну і відквартовану, поміщали у стакан місткістю 200 см³, заливали 30 см³ 1н НСl, струшували протягом 10 хвилин на струшувачі «Water bath shaker type 357». Відфільтровували розчин через фільтр «біла стрічка», в отриманому фільтраті заміряли оптичну густину розчину на атомно-абсорбційному спектрофотометрі КАС 15М (аналітики – В.І. Коломієць, О.А. Жук). Згідно з калібрувальним графіком, побудованим за стандартними розчинами, визначали концентрацію металів.

Для визначення рН з отриманого фільтрату відбирали аліквоту 10 см³ і на іонометрі ЕВ-74 (система скляний електрод ЕВЛ 1М 3,1 у парі з хлор-аргентум електродом порівняння ЕВЛ 1М 5,1) визначали рН. Для визначення Eh з отриманого фільтрату відбиралась аліквота 10 см³ і на іонометрі ЕВ-74 (електрод платиновий ЕПВ – 1, електрод порівняння ЕВЛ М 1,5) визначався Eh (ЕРС). Обсяг контрольних вимірів становить 10 % від загальної кількості визначень кожного параметру.

Біогеохімічне опробування. Головними, найбільш поширеними для території об'єктами випробування рослинності були опад (сухі листя буку), трави – звіробій та деревій та білі гриби. Критеріями вибору згаданих фітооб'єктів для геохімічного випробування була їх повсюдна присутність в пунктах комплексного геохімічного опробування (проби рослинності відбирались в пунктах опробування поверхневих відкладів). По можливості, проби рослин відбирались методом „конверту” із стороною квадрату 10 м, з подальшим об'єднанням п'яти точкових проб в одну, загальною вагою 0,5–1,0 кг. Відібрані проби висушувались до повітряно-сухого стану та спопелялись у муфельних печах (у фарфорових тиглях) при вільному доступі кисню і температурі 400°C. Отриманий попіл розтирався у фар-

форовій ступці та пересипався в паперові пакети, які здавались в лабораторію для аналітичних досліджень.

Аналітичні дослідження. Нормуючим показником для локальних ділянок є фоновий вміст елемента, який був розрахований на основі медіанних значень.

Розрахунок форм існування металів Cu, Pb, Zn при різних рН у ґрунтових розчинів виконано за програмою PHREEQC (міграція елементів, враховує всі вірогідні форми і всі конкуруючі реакції, що відбуваються в системі) з використанням методів термодинамічного аналізу і математичного моделювання [7]. Для співставлення результатів в термодинаміці використовують стандартний стан, під яким розуміють параметри і стани речовин при їх активностях, рівних одиниці, $P = 0,1$ МПа і $T = 25^\circ$ С. Класична фізико-хімічна термодинаміка має справу з рівноважними, оборотними і ізолюваними системами. Фізико-хімічні розрахунки, засновані на методах рівноважної термодинаміки, мають роль орієнтиру при дослідженнях. Результати розрахунків, заснованих на таких методах в геохімії можуть бути використані для прогнозування вірогідності процесів і явищ.

Розрахунок коефіцієнту рухомості (Кр, %) проводився за формулою: $K_r = C_{рф}/C_{вв} \cdot 100\%$, де $C_{рф}$ – вміст рухомої форми металів у ґрунтах (мг/кг), $C_{вв}$ – вміст валової форми металів у ґрунтах (мг/кг) [8].

При дослідженні рослинності було використано такий показник, як коефіцієнт біологічного поглинання (A_x) [8]. Інтенсивність поглинання характеризується відношенням вмісту елемента в золі рослин до його вмісту у ґрунті (гірській породі). $A_x = I_x/n_x$, де I_x – вміст елемента в золі рослин, n_x – в ґрунті, на якому росте ця рослина. Статистичний аналіз отриманих даних виконували за програмою Statistica 10.

Характеристика ділянок досліджень. Для дослідження обрано шість полігонів (ділянок букових пралісів) в межах Мармароського масиву та одна – в межах Чорногірського масиву. Це охоронні заповідні території Карпатського біосферного заповідника (КБЗ): Мармароський масив (Кузій-Трибушанський та Мармароський за поділом КБЗ) та Чорногірський масив (за поділом КБЗ). Чорногірський масив: урочище Кевелів; Кузій-Трибушанський масив: парк Буркут (в подальшому – п.Буркут), урочище Підділ (в подальшому – ур. Підділ), гора Фігура (в подальшому – г.Фігура), ділянка Форель (в подальшому – д. Форель); Мармароський масив: потік Білий (в подальшому – п.Білий), урочище Ограба (в подальшому – ур. Ограба). Для наочності та характеристики території робіт надано схему

розташування ділянок досліджень та тектонічну схему (рис. 1).

Для визначення процесів міграції і концентрації хімічних елементів у ґрунтах букових пралісів важливим показником є характеристика ґрунтовірних порід і саме ґрунтів. Для наочності складено таблицю, яка в загальних рисах характеризує ділянки досліджень (табл. 1).

Всі ділянки досліджень знаходяться у низькогірному висотному поясі (400–800м), окрім ділянки – г. Фігура (1070 м н.р.м.), що є середньогірським висотним поясом. Ґрунти слабо диференційовані на генетичні горизонти, вміст органічної речовини 3–12% [9]. У складі органічної речовини переважають фульвокислоти.

Чорногірський масив КБЗ. Урочище Кевелів знаходиться у південно-східній частині масиву, у південно-західному підніжжі гори Какараза (1558 м), на правому березі потоку Кевелів (схил 30° , 780 м н.р.м.). За тектонічним поділом – Дуклянський покрив (рис. 1б): флішова зона, яка представлена піщано-глинистими відкладами нижньої крейди, що виділяються темним забарвленням, помітною окремнілістю і абсолютною некарбонатністю [9]. Переважають світло-бурі лісові, суглинисті ґрунти (рН 5).

Кузій-Трибушанський масив КБЗ. Парк Буркут розташований у північній частині масиву, на північно східному схилі гори Камінь (1149 м), на правому березі потоку Буркут (800–900 м від центральної частини м. Рахів та автодороги Мукачево-Рогатин), у верхній частині лісопаркової поляни на висоті 550 м н.р.м. Ґрунтовірні породи представлені пісковиками, аргілітами та алевролітами. Переважають світло-бурі лісові, піщано-суглинисті (рН 4,7).

Урочище Підділ, г.Фігура, ділянка Форель знаходяться в межах Кузій-Трибушанського масиву КБЗ, за тектонічним поділом – Мармароський масив (рис. 1б). Ґрунтовірні породи – карбонатні (вапняки, доломіти, мармури). Ур. Підділ знаходиться у східній частині схилу гори Рахівська (1159 м), на висоті 540 м н.р.м., у верхній частині дендропарку центральної садиби КБЗ, на відстані 200–230 м західніше від правого берега річки Тиса та автодороги Мукачево – Рогатин. Переважають світло-бурі лісові, супіщані ґрунти (рН 5,7).

Ділянка г. Фігура розташована на східному схилі гори Фігура (1409 м), у 7,5 км на південний захід від м. Рахів, на висоті 1070 м н.р.м. (на лісовій привершинній поляні площею 2,5–3 га). Ґрунти – темно бурі лісові, суглинисті (рН 7).

Ділянка Форель (чи потік Лихий) розміщена на південно-західному схилі гори Лисина (1409м), на лівому березі потоку Лихий (3,5–4 км на південний захід від центру с. Костилівка та у

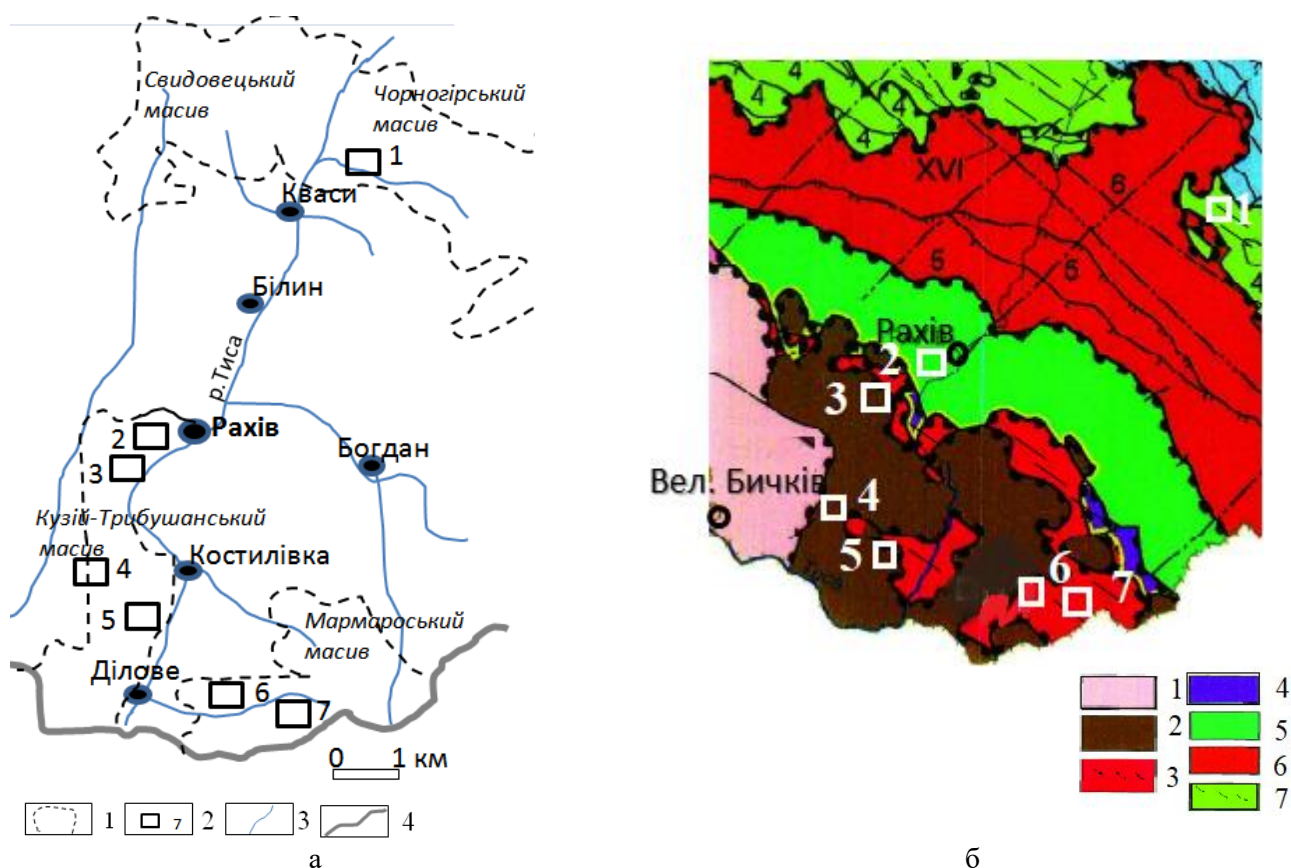


Рис. 1. Схема розташування ділянок досліджень (а): 1 – границі заповідних масивів КБЗ, 2 – ділянки досліджень та їх номери: 1 – ур. Кевелів, 2 – п. Буркут, 3 – ур. Підділ, 4 – г. Фігура, 5 – д. Форель, 6 – п. Білий, 7 – ур. Ограба, 3 – ріки, 4 – границя України; (б) тектонічна схема [геологічна карта дочетвертинних утворень (Карпатська серія) М-35-XXXI (Надвірна), L-35-I, 2009р.]: Внутрішні Карпати, Мармароський масив (1– Монастирський покрив, 2 – Діловецький покрив, 3 – Білопотоцький покрив); Зовнішні Карпати (4 – Кам’янопотоцький покрив, 5 – Рахівський покрив, 6 – Поркулецький покрив, 7 – Дуклянський покрив) (ділянки та їх номери згідно рис. 1а)

Таблиця 1

Характеристика ділянок досліджень

Номер на схемі (рис. 1)	Назва ділянки	Висота (н р.м, м)	Масив КБЗ	Тектонічний поділ	Тип ґрунту (рН)	Ґрунотвірні породи
1	ур. Кевелів	780	Чорногірський	Дуклянський покрив	Світло-бурі лісові, суглинисті (рН 5)	Пісковики, аргіліти
2	п. Буркут	530	Кузій-Трибушанський	Рахівський масив	Світло-бурі лісові, піщано-суглинисті (рН 4,7)	
3	ур. Підділ	540		Мармароський масив	Світло-бурі лісові, супіщані (рН 5,7)	Карбонатні породи (доломіти, вапняк)
4	г. Фігура	1070			Темно бурі лісові, суглинисті (рН 7)	
5	д. Форель	530		Світло-бурі лісові, суглинисті (рН 6,3)		
6	п. Білий	465	Мармароський	Світло-бурі лісові, супіщано-суглинисті (рН 4)	Кристалічні породи (граніто-гнейси)	
7	ур. Ограба	590		Теж саме (рН 3,8)		

800–900 м від автодороги «Мукачево – Рога-тин»), уверх по потоку Лихий на висоті 530 м н.р.м. Грунти – світло-бурі лісові, суглинисті (рН 6,3).

Ділянки – потік Білий та урочище Ограба віднесені до Мармароського масиву КБЗ, за тектонічним поділом це теж Мармароський масив. Грунтотвірними породами є кристалічні породи – граніто-гнейсовий комплекс. Бурі гірсько-лісові ґрунти (п.Білий, ур. Ограба) відзначаються високим вмістом перегною, вміст його сягає 10–15% [10]. Гірські породи, на яких формуються ґрунти, дуже бідні на сполуки кальцію. Це зумовлює їх низьке насичення катіонами двовалентних металів і високу кислотність (рН 3,8–4). Грунти сильнокамянисті, у переважній більшості середньосуглинисті із доброю водопроникною та повітряпроникною здатністю. В умовах теплового клімату відбувається їх швидке розкладання, мінералізація і вилуговування органічних залишків, що сприяє розвитку окислювальних умов. Мараморош – єдина складова частина букових пралісів на метаморфічних породах, завдяки яким сформувався особливий ґрунтовий та рослинний покрив [9]. Тут зростають високопродуктивні ялицево-букові праліси. Ця ділянка безпосередньо межує з румунським природним парком Гори Мараморощини, які разом утворюють єдину природну територію. Ділянки п.Білий і ур. Ограба віднесені до Мармароського масиву КБЗ.

Ділянка п. Білий знаходиться на правому березі потоку Білий (уверх по потоку, на висоті 465 м н.р.м.), у 70–80 м від ґрунтової дороги на південних схилах хребта Мандеш, на відстані 2,8 км від центру села Ділове. Крутизна схилу у ділянці відбору проб – 30°, експозиція схилу – південна. Грунти – світло-бурі лісові, супіщано-суглинисті (рН 4).

Урочище Ограба знаходиться на лівому березі потоку Білий (уверх по течії лівої притоки річки Тиса – потоку Білий на висоті 590 м н.р.м.), у 100–120 м від ґрунтової дороги, на північних схилах гори Прислоп (1281 м) та на відстані 5,5–6 км від центру села Ділове. Крутизна схилу у ділянці відбору проб – 30°, експозиція схилу – північна. У південному напрямку на відстані 2,5 км від місця відбору проб проходить державний кордон з Румунією. Грунти – світло-бурі лісові, супіщано-суглинисті (рН 3,8).

Всі ґрунти віднесені до одного типу – бурі гірсько-лісові ґрунти (буроземи). Мінералогічний склад ґрунтів залежить від ґрунтоутворюючих гірських порід. Так, мінералогічний склад ґрунтів ділянок – п. Білий та ур. Ограба представлений кварцом, польовими шпатами, біотитом, та мусковитом, в незначній кількості зустрічається гранат, ставроліт, дістен, турмалін, що ха-

рактерно для підстелюючих гнейсово-сланцевих порід [1, 2, 9]. На ділянках, де породоутворюючими породами є слюдисто-карбонатні сланці (ур. Підділ, г. Фігура, д. Форель) у мінеральному складі ґрунтів приймають участь – кальцит, доломіт, кварц, плагіоклаз, сиріцит, хлорит, біотит, а також апатит, титанит.

Виклад основного матеріалу дослідження.

Першим етапом наших досліджень було визначення валового хімічного складу ґрунтів букових пралісів обраних ділянок. З цією метою у контрольних пробах за профілем ґрунтів (0–30 см), через кожні 5 см проведено опробування, що показало однорідність їх хімічного складу. Тому, масовий пробовідбір проведено за глибиною 5–10 см. Для визначення фонового вмісту хімічних елементів важливим було відібрати проби з декількох рівнів схилів (щоб виключити аномальні значення). Проби ґрунтів було відібрано с чотирьох висотних рівнів – через кожні 5 м, м н.р.м: ур. Кевелів – 780, 785, 790, 795, п. Буркут – 530, 535, 540, 545, ур. Підділ – 540, 545, 550, 555, д.Форель – 530, 535, 540, 545, п.Білий – 465, 470, 475, 480, ур. Ограба – 590, 595, 600, 605. Для загальної уяви побудовано графіки вмісту металів (Cu, Pb, Zn) у ґрунтах на різних висотних рівнях (рис. 2).

Розглядаючи графіки, можна помітити, що у ґрунтах п. Буркут і п. Білий розподіл елементів рівномірний, тоді як ур. Ограба, ур. Кевелів та д.Форель характеризуються значними коливаннями значень Cu. Це пов'язано з наявністю змін рельєфу – на більш пологих ділянках спостерігається підвищення глинистої складової у ґрунтах і відбувається найбільша концентрація міді (у глинах Cu складає 57 мг/кг, тоді як пісковиках у десять разів менше – 5 мг/кг [2, 11]).

Наприклад, у ґрунтах ур. Кевелів лише на рівні 790 м н.р.м. вміст міді 38 мг/кг, тоді як на інших – від 12 мг/кг до 15 мг/кг, медіанне значення – 14 мг/кг. Таким же чином встановлено медіанні значення і на інших ділянках. Медіанні значення вмісту хімічних елементів і стали основою визначення фонових концентрацій (табл. 2).

Визначено, що вміст W, Hf, Ta, Ag, Sb, Cd, Ge, Th, As нижче чутливості аналізу на всіх ділянках досліджень. При аналізі фонового вмісту хімічних елементів у ґрунтах, виділено групу елементів, вміст яких підвищений на ділянках (ур. Підділ, д.Форель, г.Фігура), де ґрунтотвірними породами є карбонатні – Co, Ni, V, Cu, Zn, Pb, P, Mn, Ti. Це обумовлено акумуляцією металів в карбонатних породах і на карбонатних геохімічних бар'єрах, які формуються в ґрунтах. Наступна група елементів Cr, Mo, Zr, Sn, Be, La, Y, Yb, Ba, Li, характеризується підвищеним вмі-

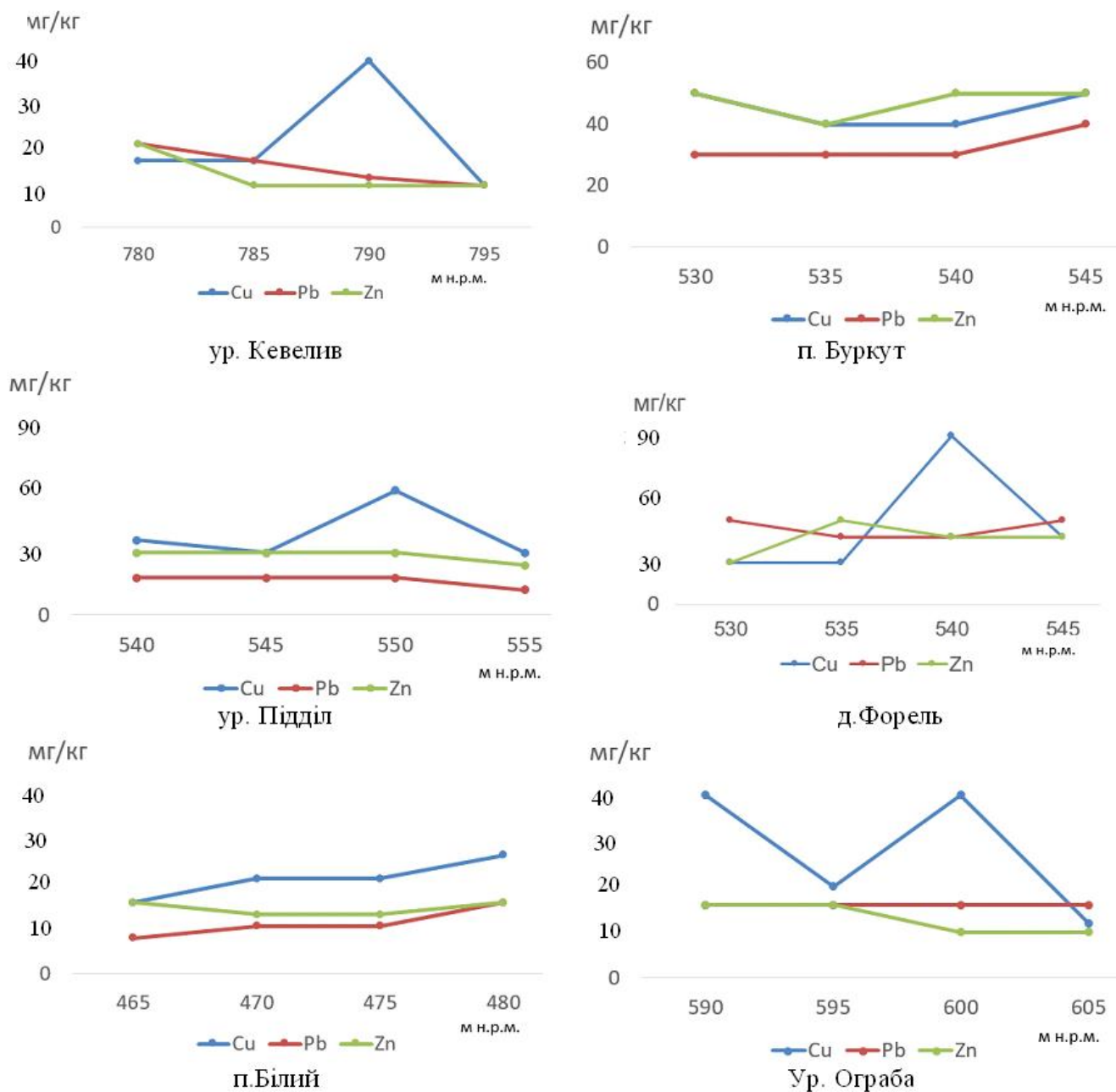


Рис. 2. Графіки розподілу Cu, Pb, Zn у ґрунтах різних висотних рівнів досліджуваних ділянок

стом у ґрунтах, де карбонати відсутні (ур. Ограба, п. Білий, п. Буркут, ур. Кевелив). Вміст Ga, Se у вивчаємих ґрунтах майже однаковий.

Пошукове значення геохімічних досліджень. Визначення фонових валових значень важливо для проведення загального моніторингу територій, які ще не були вивчені відносно геохімічної складової, але для пошукових цілей першорядне значення мають рухомі форми хімічних елементів. Це було доведено дослідженнями, проведеними раніш на території родовища золота Сауляк (правий беріг р. Тиса, біля с. Ділове), що було відкрито у 1974р. при пошуках корінного джерела вторинного літохімічного ореолу золота (0,03–0,1 г/т), встановленого в ґрунтових відкладах на алювії р. Сауляк [1]. Золотоосними є кварцові і

кварц-карбонатні жили та прожилкові зони серед вапняково-сланцевих порід. Продуктивна вапняково-сланцева товща – 50–70м, рудні тіла – 0,4–6,8м; за протяжністю – до 320м, по падінню – 260м, глибина залягання рудних тіл 250–600м. Рудна мінералізація представлена високопробним золотом та сульфідами. Середній вміст золота в рудних тілах – 5–10 г/т, срібла – до 30 г/т; вміст сульфідів не перевищує перших відсотків. Переважаючим мінералом серед сульфідів родовища є піротин (Fe_7S_8), сфалерит (ZnS), галеніт (PbS), пірит (FeS_2), марказит (FeS_2), халькопірит ($CuFeS_2$), арсенопірит ($FeAsS$) і бляклі руди, що містяться в знакових кількостях [13]. Високопробне золото (830–930) утворює пластинки на границях зерен нерудних мінералів, мікротріщинах

Фоновий (валовий) вміст елементів у ґрунтах (мг/кг) ділянок

Хім. ел.	Назва ділянок							Кларк ґрунтів Світу [11]
	ур.Ограба	п.Білий	п.Буркут	ур.Кевелив	ур.Підділ	д.Форель	г.Фігура	
	Ґрунтотвірні породи							
	граніто-гнейси		пісковики		карбонатні породи			
	рН ґрунтів							
	3,8	4	4,7	5	5,7	6,3	7	
Mn	600	700	800	750	750	800	1000	850,00
Ni	25	30	35	40	40	45	50	40,00
Co	4,5	4,5	4,5	5	8	10	9	8,00
Ti	1900	1800	2000	2500	2500	3250	3000	4600,00
V	20	35	50	60	100	100	80	100,00
Cr	200	150	120	100	50	45	45	200,00
Mo	3,5	2	1	1	1	1	1	2,00
Zr	600	500	400	450	450	400	300	300,00
Rb	8	10	8	7	7	6	5	100,00
Cu	14	13	15	14	30	40	60	20,00
Pb	12	16	14	17	50	80	100	10,00
Zn	35	30	45	40	70	80	80	50,00
Sn	5	4	4	4	6	6,5	6,5	10,00
Ga	20	10	5	20	8	10	9	30,00
Be	8	9	7	6	6	3	4	6,00
Sc	10	12	10	8	6	6	5	7,00
La	45	40	40	40	30	20	30	40,00
Y	55	50	30	55	45	50	40	50,00
Yb	6	8	4	5	2,5	2,5	2	3,50
Ba	300	400	300	350	250	150	100	500,00
Li	30	30	20	20	15	10	10	30,00
P	600	600	500	500	350	300	300	800,00

в кварці, мікрочлечення в піротині або сфалериті, тонкі виділення по спайності в галеніті, неправильні виділення у зростках сульфідів різного складу. Крім срібла, в самородному золоті присутні – залізо, свинець, арсен і ртуть, а також мідь і сурма. У зонах околорудних змін зростає вміст Cu, Zn, Pb, Ag, Au, As. Зважаючи на те, що руди залягають на значній глибині, пошуки проводили за сольовими ореолами, особливістю яких є можливість утворення ореолів розсіяння не тільки у відкладах елювій-делювію, але і в перекриваючих відкладах. Виникнення накладених і залишкових ореолів пов'язують з впливом гіпергенних процесів на руди і їх первинні ореоли. При аналізі даних валового вмісту та рухомих форм хімічних елементів на ділянці Сауляк встановлено, що основними елементами-індикаторами зруденіння є Au, Zn, Ag, Pb, Cu [6]. Літохімічне опробування за рухомими формами дозволило встановити чотири геохімічні аномалії, перспективні для пошуків золота.

На прикладі родовища золота Сауляк та рудопроявів поліметалів, авторами було доведено, що найбільш ефективне значення мають методи пошуків корисних копалин за рухомими формами хімічних елементів, термодинамічно стійких в певних фізико-хімічних умовах середовища. Як показали дослідження закономірностей розподілу валового вмісту та рухомих форм хімічних елементів у ґрунтах досліджуваних ділянок, металогенічна спеціалізація визначається індикаторними для неї рухомими формами Cu, Zn, Pb. Зважаючи на те, що основним фактором міграції різних форм хімічних елементів є рН середовища, в умовах вивчаємої території їх визначає рН ґрунтів – 3,8–7, тобто слабо-кисла та нейтральна реакція. Характеризуючи форми міграції металів необхідно відмітити [14], що найбільш стійка форма при рН 3–5: Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} (біля 90%). Це характерно для ділянок – ур. Кевелив, п.Буркут, п.Білий, ур. Ограба. Поступово рухомість зменшується до 60%, і провідну роль

мають карбонатні нерозчинні форми (ділянки – ур. Підділ, г.Фігура, д.Форель). Можна припустити, що це пов'язано із зміною вмісту органічної складової та мінерального складу ґрунтів. Наприклад, при рН більше 6 мідь може виявитися пов'язаною у вигляді фосфатів, сульфатів, карбонатів і фіксується ґрунтами. Крім того, рухливість міді більша в піщаних ґрунтах, менша – у важкосуглинистих. Саме наявністю різної фракції в ґрунтах і пояснюється коливання вмісту рухомих форм міді. Для Pb характерно чітко виражена тенденція до накопичення в ґрунті, що пов'язано з малорухомістю іонів навіть при низьких значеннях рН, так як даний елемент утримується шаром гумусу і слабо мігрує в ґрунтовому покриві [12, 15]. Переважна роль рН як фактора рухомості властива в основному Pb і Cu, як елементам з високою спорідненістю до органіки. З цієї ж причини валові концентрації Pb і Cu тісно пов'язані з гумусом [16]. Визначено, що свинець в ґрунтах ділянок досліджень більш рухомий, ніж цинк. Це пов'язано з тим, що піщані ґрунти, з одного боку, стимулюють рухомість елементів, а з іншого, не здатні ефективно зберігати їх рухомі форми. Для визначення ступеню рухомості хімічних елементів у порових розчинах ґрунтів різних ділянок розраховано коефіцієнт рухомості в залежності від валового вмісту та вмісту рухомих форм (табл. 3).

Збільшення значення цього коефіцієнту буде визначати не надходження рухомих форм хімічних елементів у поровий розчин ґрунту з його мінеральної складової (розчинення, розклад та

інше), а буде пов'язана з капілярним чи дифузійним надходженням від рудного об'єкту до денної поверхні [17]. Тому, при геохімічних методах пошуків корисних копалин доцільно використання аномалій за коефіцієнтом рухомості.

При побудові графіків валового вмісту Cu, Zn, Pb (рис. 3а) наявно, що валовий вміст збільшується у ґрунтах на карбонатних породах, мг/кг: Pb 60–80, Cu та Zn 40–60, тоді як у інших ґрунтах їх вміст у два рази менший.

Але графік вмісту рухомих форм (рис. 3б) не показує динаміку зміни рухомості. Наприклад, ґрунти ур. Ограба (рН 3,8) (ґрунтотвірні породи – граніто-гнейси) вміщують, мг/кг: Cu 14, Zn 12, Pb 30 (валовий вміст); рухомі форми, мг/кг: Cu 4,7, Zn 2,2, Pb 7; а ґрунти ділянки г. Фігура (рН 7) (ґрунтотвірні – карбонатні породи), мг/кг: Cu 60, Zn 60, Pb 100 (валовий вміст); рухомі форми, мг/кг: Cu 3, Zn 4, Pb 2. Тобто, при великій різниці вмісту валових форм різниця у рухомих формах між двома ділянками невелика. Тоді як графік, побудований за коефіцієнтом рухомості (рис. 3б) дає змогу прослідкувати саме динаміку рухомості хімічних елементів в залежності від рН, характерних для різних типів ґрунтів.

За вищезгаданими ділянками досліджень маємо коефіцієнти рухомості (Кр),%: ур. Ограба – Cu 34, Zn 18, Pb 23; ділянка г.Фігура – Cu 5, Zn 7, Pb 2. Тобто, рухомість елементів у ґрунтах (на граніто-гнейсах) ур. Ограба вища, ніж у ґрунтах (на карбонатних породах) г.Фігура – Cu – у 5 разів, Zn у 3 рази, Pb – у 10 разів. Найбільшу рухомість у ґрунтах на пісковицях та граніто-гнейсах

Таблиця 3

Вміст валових і рухомих форм та коефіцієнт рухомості Cu, Zn, Pb у ґрунтах ділянок

Назва ділянки	Форми металів	Cu, мг/кг	Zn, мг/кг	Pb, мг/кг	Кр, Cu (%)	Кр, Zn (%)	Кр, Pb (%)	рН ґрунтів
ур. Ограба	1	14	12	30	34	18	23	3,8
	2	4,7	2,2	7				
п.Білий	1	15	16	35	35	14	23	4
	2	5,3	2,2	8				
п.Буркут	1	15	14	40	29	14	18	4,7
	2	4,3	2	7				
ур. Кевелив	1	14	17	40	26	14	15	5
	2	3,7	2,3	6				
ур.Підділ	1	30	30	50	10	10	6	5,7
	2	3	4	3				
д.Форель	1	40	50	80	5	10	5	6,3
	2	2	5	3				
г.Фігура	1	60	60	100	5	7	2	7
	2	3	4	2				

Примітка: 1 – валовий вміст, 2 – рухомі форми

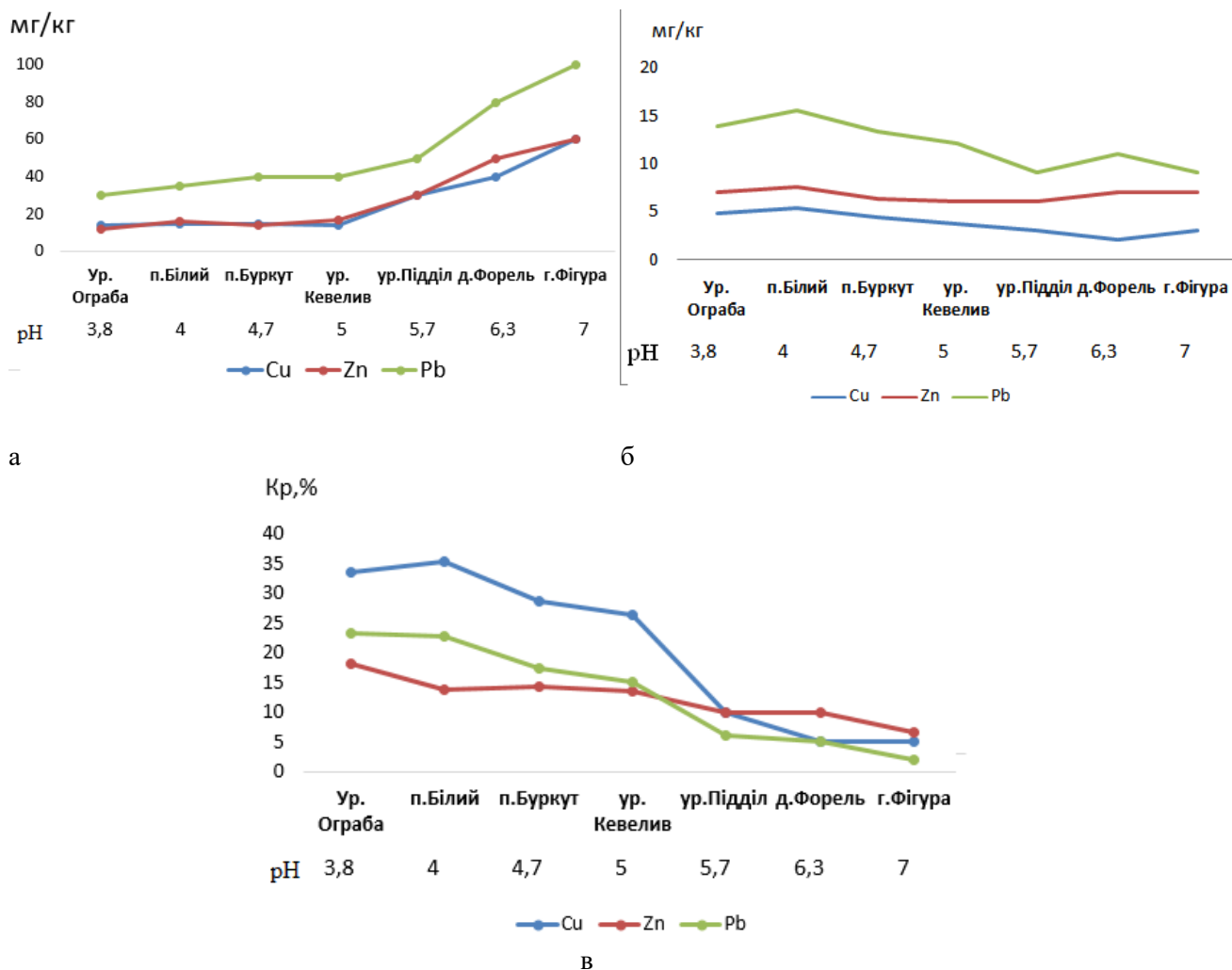


Рис. 3. Графіки валового вмісту (а), рухомих форм (б) та коефіцієнту рухомості (в) Cu, Zn, Pb у ґрунтах

проявляє мідь (30–40%), потім свинець (20–25%), а потім цинк (до 15%). У ґрунтах на карбонатних породах рухомість не перевищує 10%. Отримані дані дають інформацію, що при збільшенні рН, збільшується кількість металів, пов'язаних у комплекс. На території досліджень було визначено рН ґрунтів, що дало змогу побудувати схему розподілу цього показника за площею (рис. 4).

Це важливо, бо більшість металів мають значну рухомість у кислому середовищі, і стають інертними у нейтральному та лужному.

Екологічне значення геохімічних досліджень. У раніш опублікованій статті [12] нами було вперше проаналізовано викиди промислових підприємств території України та Румунії, що можуть мати вплив на забруднення атмосфери, відповідно ґрунту та рослинності. Дослідження проведені на ділянках, поблизу яких не розташовано промислових підприємств. Лише 12–15 км на захід від ділянок г.Фігура та Форель розташовано лісопилльне та стругальне виробництво (просочування деревини) ТОВ «БРУНО ЛТД», с. Великий Бичків (елементами забруднювачами мо-

жуть бути – Cr, Fe, Cu, Mg, F) та підприємство «Закарпатський арматурний завод», п. Кобилицька Поляна (елементами забруднювачами можуть бути Cu, Fe, Zn, Pb, Cr). Визначаючи техногенний вплив ми будемо мати змогу встановити джерело та ступінь забруднення, виходячи з особливостей перерахованих виробництв.

Щодо утворення техногенних аномалій, то аналіз даних за складом та концентрацією хімічних елементів показує, що практично усі види техногенного навантаження формують відходи з аномальним вмістом широкого комплексу хімічних елементів, які є джерелами забруднення навколишнього середовища. Оцінити еколого-геохімічний вплив того чи іншого джерела забруднення можна за допомогою непрямих методів, на основі досліджень геохімічних аномалій в навколишньому середовищі. При цьому необхідно враховувати наступні обставини: забруднення в повітрі не нагромаджується, тоді як в водних системах та поверхневих відкладах воно може депонуватись на довгий час; забруднення викидами та стоками є розсіяним, тоді як твердими відходами є строго локалізованим; поверхневі

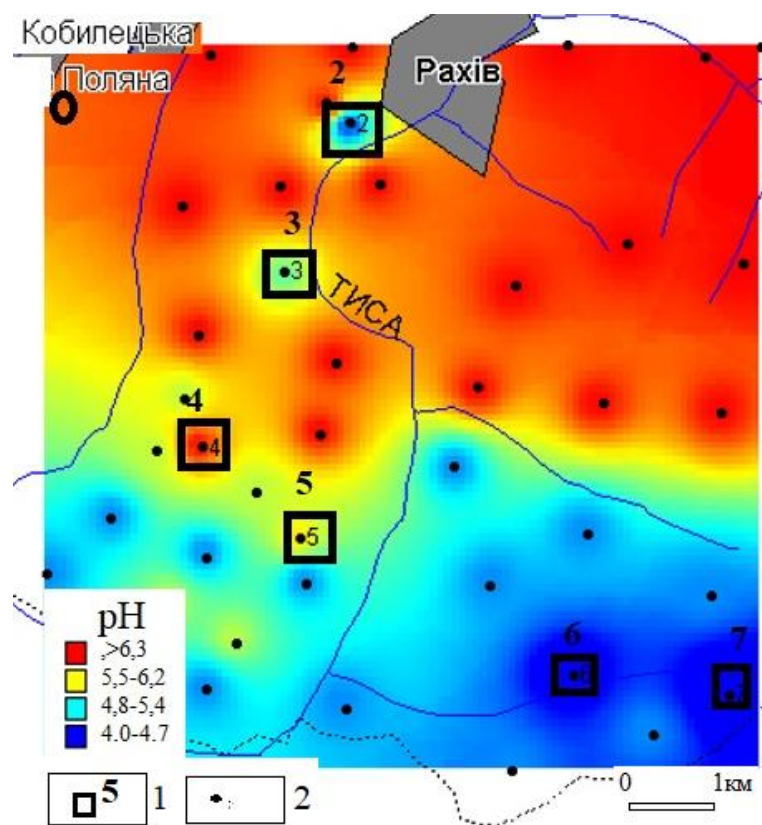


Рис. 4. Схема розподілу значень рН у ґрунтах території досліджень. 1–номер ділянки (згідно рис. 1), 2 – точки відбору проб ґрунтів для визначення показника рН

відклади (ґрунти) є багаторічним депонентом забруднення. Крім того, необхідно оцінювати виявлене забруднення в об'єктах середовища довкілля, розрізняючи його за екологічною дією на людину та біоту – пряма чи віддалена [4]. Пряма екологічна дія забруднення призводить до безпосереднього погіршення якості життя сьогодні (забруднення атмосфери проживання, вживання води та продуктів харчування). Віддалена екологічна дія забруднення призводить до погіршення якості життя в перспективі (забруднення територій твердими промисловими відходами, ґрунтів випадіннями із атмосфери і тому подібне). Зважаючи на те, що територія досліджень – природоохоронна територія з особливим статусом, локальне забруднення навколишнього середовища (антропогенне), відбувається лише в результаті людської діяльності, що призводить до аномального вмісту хімічних елементів у ґрунті, природних водах, рослинах і атмосферних опадах. Контроль оцінки аномального вмісту хімічних елементів у об'єктах довкілля може бути проведений лише при умові визначення та порівняння з параметрами геохімічного фону. Саме тому, при вивченні геохімічних аномалій було встановлено геохімічний фон території, що стане основою для еколого-геохімічної оцінки об'єктів довкілля.

Визначення фонового вмісту хімічних еле-

ментів у ґрунтах для пошукових та екологічних завдань. Завжди при екологічних чи пошукових дослідженнях оцінки вмісту хімічних елементів у ґрунтах виникає питання – які дані обрати за еталон (значення, яке порівнюється). На сьогодні, існують кларки Світу, Європи (різних авторів) [11], кларки України (за програмою Gemas) [4] та інші. Для порівняльного аналізу представлено таблицю з наведенням кларків ґрунтів Світу, України та частини України – Закарпаття (за переважаючими ґрунтоутвірними породами) (табл. 4).

Аналізуючи дані таблиці (кларки України та Світу) приходимо до висновку, що у ґрунтах України кларки хімічних елементів – Mn, Ni, Ti, V, Cr, Rb, Cu, Pb, Ga, La, Y, Ba, Li, P менше, ніж у ґрунтах Світу; Mo, Sn – однакові; Zr, Zn, Sc, Se, Yb більші (Zr –у два рази).

Порівнюючи кларки хімічних елементів у ґрунтах України з кларками ґрунтів Закарпаття бачимо, що у ґрунтах на карбонатних породах Закарпаття значення кларків Mn, Ni, Zn, Cu у два рази більше, відповідно: Mn (567:1000), Ni (25:50), Zn (51:80), Cu (13:50), Pb (17:75); V, Zr, P, інші кларки в два рази менше, де ґрунтоутвірними породами є пісковики: V (68:25), Zr (372:500), P (620:300). Це показує, що при геохімічному аналізі (встановлення кларків концентрації, геохімічних асоціацій та інше) важливим

Порівняльна таблиця кларків хімічних елементів ґрунтів (валовий вміст) Світу, України та частини України – Закарпаття (ґрунотвірні породи), мг/кг

Ґрунотвірні породи	Mn	Ni	Co	Ti	V	Cr	Mo	Zr	Rb	Cu	Pb
Світу											
–	850	40	8	4600	100	200	2	150	100	20	32
України											
–	567	25	8,7	3960	68	76	2	372	70	13	17
Закарпаття											
граніто-гнейси	600	30	4,5	1500	25	100	3	500	80	14	14
пісковики	750	40	7	200	40	80	2	400	67	15	16
карбонати	1000	50	10	3000	70	30	1	350	70	50	75
Світу											
–	Zn	Sn	Ga	Sc	Ce	La	Y	Yb	Ba	Li	P
–	50	10	15	7	50	40	50	2,5	500	30	800
України											
–	51	10	10	8	59	23,5	26	3,3	384,5	11,7	620
Закарпаття											
граніто-гнейси	35	5	15	11	60	40	50	6	300	30	600
пісковики	40	4	10	9	57	40	40	5	300	20	500
карбонати	80	6.5	10	6	50	20	40	2,5	250	10	300

Примітка: "–" немає даних

показником є саме склад ґрунотвірних порід, бо це дає змогу охарактеризувати геохімічні процеси (наявність геохімічних бар'єрів, сорбція, десорбція та інше) та прогнозувати міграцію чи концентрацію хімічних елементів у ґрунтах.

Біогеохімічні дослідження (пошуковий та екологічний сенс). Біогеохімічні методи засновані на дослідженні хімічного складу живої речовини (рослин), спостереженні за його видовим складом і морфологічними особливостями. Вони широко використовуються для виявлення рівня забруднення навколишнього середовища [18–22]. За допомогою біогеохімічних методів вирішується широкий спектр завдань: встановлення закономірностей розподілу хімічних елементів в різних частинах рослин; виявлення асоціації хімічних елементів для різних типів рослин; виявлення комплексу елементів-індикаторів для вирішення ряду екологічних та пошукових питань, встановлення особливостей та походження біогеохімічних аномалій та інші.

Об'єктом наших досліджень було опад (листя буку), рівномірно поширений на всіх ділянках. Малий біологічний кругообіг відбувається за схемою: ґрунт – дерево – опад – лісова підстилка – ґрунт [21]. Він здійснюється неодноразово за період існування деревостану. Щорічний опад

поступово трансформується у складові елементи ґрунту, які поглинаються ліською рослинністю і використовуються для побудови нових сполук. Далі відбувається надходження частини цих сполук назад у ґрунт і їх подальша трансформація.

На тих же висотах, що і при відборі ґрунту, було відібрано опад (сухі листя буку), в яких також (як і в ґрунті) визначали валовий вміст 33 мікроелементів. Встановлено, що тільки 6 мікроелементів (Zn, Cu, Pb, Co, Ni, Mn) надійно фіксуються у опаді (табл. 5).

Для інтерпретації отриманих результатів нами використовувалася шкала, що наводиться А. Кабата-Пендіас, Х. Пендіас [19], бо в ній зазначена градація вмісту в листі досить широкого спектра хімічних елементів. Орієнтовна концентрація мікроелементів в зрілих тканинах листя за узагальненими даними для видів рослин, мг/кг сухої маси: достатня або нормальна: Zn 27–150, Cu 5–30, Ni 0,1–5,0, Mn 20–300, Co 0,02–1, Pb 5–10; надлишкова або токсична: Zn 100–400, Cu 20–100, Ni 10–100, Mn 300–500, Co 15–50, Pb 30–300. Зважаючи на вищевикладене, після аналізу вмісту мікроелементів у опаді визначено наступне: Zn – нормальна концентрація (від 10 до 100 мг/кг); Cu від нормальної (20–30 мг/кг) – ур. Ограба, п. Білий, д. Форель до надлишкової (100

Вміст металів (мг/кг) у опаді (сухому листі буку) ділянок досліджень

Хім. ел.	ур. Ограба	п.Білий	п.Буркут	ур. Кевелив	ур. Підділ	д.Форель
Zn	70–80	10–15	10–15	20–100	10–50	50–80
Cu	20–30	20–30	30–100	30–100	20–100	10–30
Pb	4–10	2–3	5–20	3–10	5–30	4–5
Co	1–2	1–2	3–6	2–3	1–2	2–3
Ni	5–10	2–8	2–50	5–10	5–10	6–10
Mn	1500–4000	500–800	1000–4000	600–800	4000–5000	1000–2000

Примітка: Мінімальний та максимальний вміст

мг/кг) – урочища Підділ, Кевелив, п.Буркут, Pb та Ni – на всіх ділянках нормальна концентрація, лише на ділянці Буркут надлишкова Ni – до 50 мг/кг, концентрація Mn надлишкова для всіх ділянок (500–4000 мг/кг). Річ у тому, що у кислих ґрунтах марганець присутній у вигляді легкорухливого двовалентного іону, і його фіксація залежна від вмісту глинистої складової.

Наступним етапом досліджень було визначення елементів-концентраторів багаторічних трав'янистих рослин – звіробою (*Hypericum L.*) і деревію (*Achillea millefolium*) та білого грибу (*Boletus edulis*) на ділянці г. Фігура. У рослин окремо відібрано корені, листя та стебла і квіти. Взірці звіробою 30–60 см заввишки стебел; листки довгасто-овальні, квітки жовті, п'ятипелюсткові, зібрані в щитоподібну волоть, мають тонке, розгалужене кореневище. Взірці деревію 20–100 см заввишки, стебло пряме, ребристе, листки довгасті, квітки в дрібних кошиках зібрані у густе, верхівкове, щитоподібно-волотисте суцвіття. Взірці білого гриба - діаметр капелюшка до 5–10 сантиметрів, висота ніжки становить 5–10 сантиметрів.

Для оцінки інтенсивності поглинання мікроелементів рослинами нами використаний коефіцієнт біологічного поглинання (Ах), який визначається як частка від вмісту мікроелемента в золі рослин і його вмісту в кореневмісному шарі ґрунту. На діаграмах показано результати розрахованого показника Ах для кожного виду рослин (рис. 5).

За інтенсивністю біологічного поглинання (Ах) всі елементи можна розділити на наступні категорії: елементи енергійного поглинання (10–100); елементи сильного поглинання (1–10); елементи слабого поглинання і середнього захоплення (0,1–1); елементи слабого захоплення (0,01–0,1) [11]. Встановлено, ряд елементів у рослинах (за зменшенням концентрації) за показником Ах: звіробій $P_{56} > Z_{n16} > (Mn, Cu)_6 > Ba_3 > (Ni, Co)_2$; деревій $P_{36} > Z_{n16} > Ba_{12} > Mn_7 > Cu_5 > (Ni, Co, Ti)_2$. Тобто, для трав елементами енергійного поглинання є Р, Zn, елементами сильного поглинання – Ва, Mn, Cu, Ni, Со, Ті, елементи слабого поглинання і середнього захвату – V, Cr.

Для білого гриба (Ах): $P_{40} > Z_{n10} > Cu_3$: елементом енергійного поглинання є Р, елементи сильного поглинання – Zn, Cu; елементи слабого поглинання і середнього захвату – Mn, Ni, Со, Ті, V, Cr, Мо, Ва.

Для аналізу вмісту виявлених елементів у частинах рослин було розраховане процентне їх відношення до сумарного вмісту (в цілому, до рослини). Визначено, що характер накопичення рослинами хімічних елементів різний – у звіробої акумуляторами (більше 50%) Mn, Cu, Zn є стебла та листя, Ва – коріння, Р – квіти. Тоді як деревію – Mn, Cu, Zn – коріння, Ва – листки, Р – квіти. Ця інформація важлива при проведенні екологічних чи пошукових біогеохімічних робіт. Так, індикаторами поліметалічних рудопроявів (Cu, Zn) будуть стебла і листя звіробою, тоді як для деревію – коріння

Висновки. В результаті геохімічних досліджень недоторканих територій (букових пралісів) Мармароського масиву Українських Карпат отримано наступні результати. 1. Розраховано фонові значення вмісту хімічних елементів у ґрунтах (Co, Ni, V, Cu, Zn, Pb, P, Mn, Ti, Cr, Mo, Zr, Sn, Be, La, Y, Yb, Ba, Li, Ga, Ce), що стане основою геохімічних пошуків та визначення показників, які відображають ступінь та особливість забруднення. 2. Визначено групу хімічних елементів у ґрунтах – Co, Ni, V, Cu, Zn, Pb, P, Mn, Ti, вміст яких підвищений на ділянках (ур. Підділ, д.Форель, г.Фігура), де ґрунтовірними породами є карбонатні та групу хімічних елементів – Cr, Mo, Zr, Sn, Be, La, Y, Yb, Ba, Li з підвищеним вмістом у ґрунтах, де карбонати відсутні (ур. Ограба, п.Білий, п.Буркут, ур. Кевелив). 3. Встановлено, що рухомість металів – Cu, Pb, Zn у ґрунтах букових пралісів, де ґрунтовірними породами є граніто-гнейси та пісковики вища, ніж у ґрунтах на карбонатних породах у декілька разів: Cu–5, Zn–3, Pb–10, що важливо враховувати при пошукових роботах. 4. За порівнянням кларків хімічних елементів у ґрунтах (Світу, України в цілому, та лісових екосистем Мармароського масиву) з'ясовано, що важливим показником є склад ґрунтовірних порід. Це дає змогу охарактеризувати геохімічні процеси (ная-

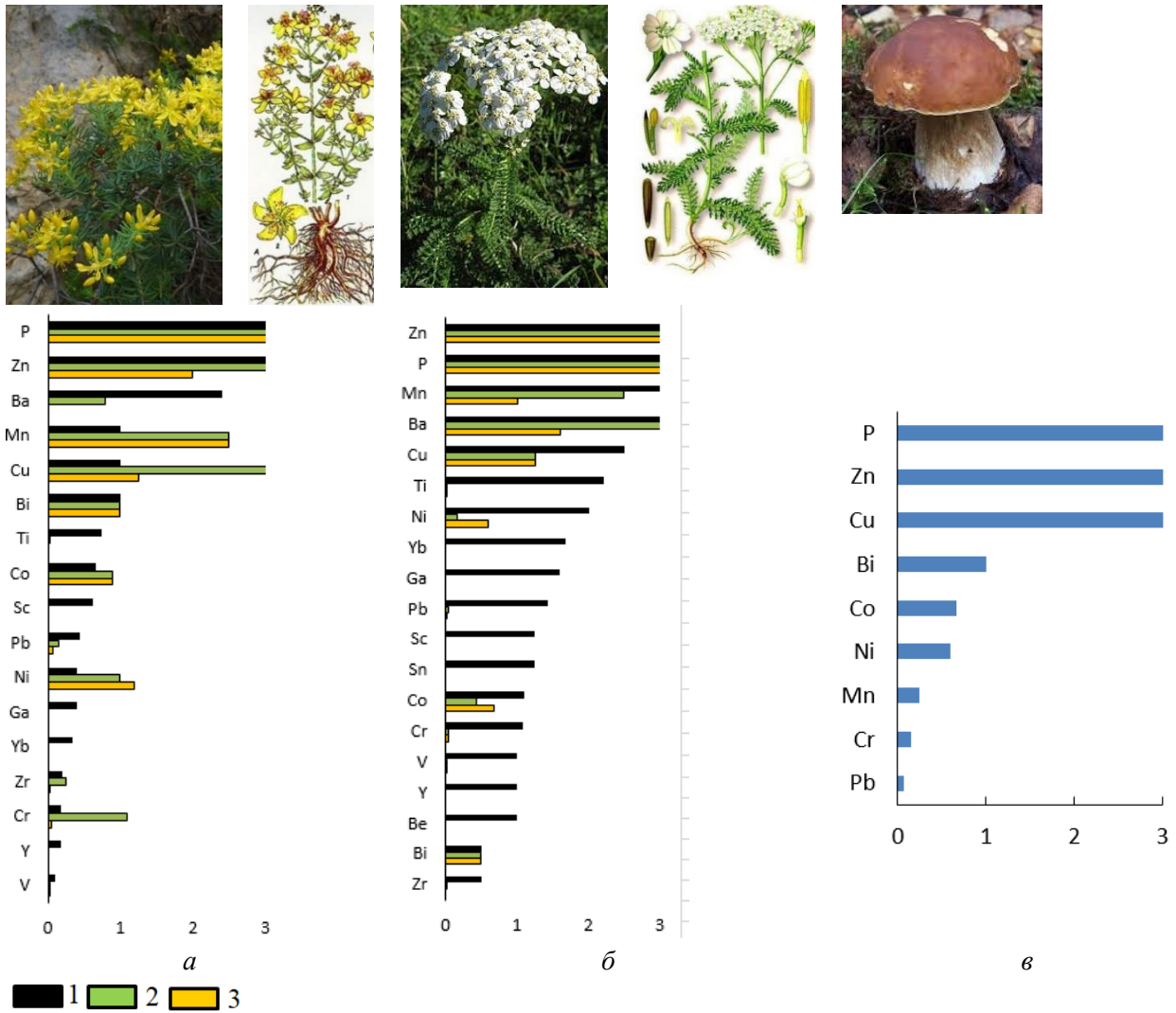


Рис. 5. Діаграми накопичення хімічних елементів рослинністю (Ах):
а – звіробій, б – деревій, в – білий гриб; 1 – коріння, 2 – листки і стебла, 3 – квіти

вність геохімічних бар'єрів, сорбція, десорбція та інше) та прогнозувати міграцію чи концентрацію хімічних елементів. 5. Біогеохімічні дослідження щодо хімічного складу (Zn, Cu, Pb, Co, Ni, Mn) опадів листя буку пралісів дозволили визначити наступне: Zn, Pb, Ni – нормальна концентрація на всіх ділянках, Cu від нормальної (20–30 мг/кг) – ур. Ограба, п.Білий, д.Форель до надлишкової (100 мг/кг) – урочища Підділ, Кевелів, п.Буркут, Mn – надлишкова для всіх ділянок (500–4000 мг/кг). 6. Виконано аналіз хімічного складу рослинності та її частин (звіробій, деревій) та білого гриба на ділянці г.Фігура. Визначено, що характер накопичення рослинами хімічних елементів різний – у звіробою стебла та листя є акумуляторами (більше 50%) Mn, Cu, Zn;

Ba – коріння; P – квіти. Тоді як у деревію Mn, Cu, Zn накопичують коріння; Ba – листки; P – квіти. Для білого гриба елементами енергійного накопичення є P, Zn, Cu. Встановлено, що індикаторами поліметалічних рудопроявів (Cu, Zn) територій досліджень можуть бути стебла і листя звіробою та коріння деревію.

Перспективи подальших досліджень. Результати проведених досліджень показали, що виявлені закономірності розподілу хімічних елементів та їх рухомих форм у ґрунтах та рослинності на різних ділянках екосистем пралісів Мармароського масиву можуть стати основою при проведенні пошукових робіт, прогнозування екологічного стану територій і в цілому, основою еколого-геохімічного моніторингу.

Література

1. *Металічні корисні копалини [Текст] / ред. Д.С. Гурський, К.Ю. Єсипчук, В.І. Калінін та ін. – Львів: Центр Європи. – 2006. – 785 с.*
2. *Суццик Ю.Я. Геохимия зоны гипергенеза Украинских Карпат [Текст] / Ю.Я. Суццик. – К.: Наук. думка. – 1978. – 210 с.*

3. Жовинський Э.Я. Геохимия тяжелых металлов в почвах Украины [Текст] / Э.Я. Жовинский, И.В. Кураева. – К.: Наук. думка, 2002. – 213 с.
4. Клос В.Р. Регіональні геохімічні дослідження ґрунтів України в рамках міжнародного проекту з геохімічного картування сільськогосподарських та пасовищних земель Європи (GEMAS) [Текст] / В.Р. Клос, М. Бірке, Е.Я Жовинський та ін. // Пошукова та екологічна геохімія. – 2012. – № 1. – С. 51–67.
5. Жовинський Е.Я. Геохімія об'єктів довкілля Карпатського біосферного заповідника [Текст] / Е.Я. Жовинський, Н.О. Крюченко, П.С.Папарига. – К. :ТОВ «НВП «Інтерсервіс». – 2012. – 100 с.
6. Крюченко Н.О. Рудні та техногенні геохімічні аномалії заповідних територій Українських Карпат (на прикладі Карпатського біосферного заповідника) [Текст] / Н.О. Крюченко, Е.Я. Жовинський, П.С. Папарига. – К.: ТОВ НВП Інтерсервіс. – 2018. – 148 с.
7. Жовинский Э.Я. Подвижные формы химических элементов и их значение при геохимических поисках [Текст] / Э.Я. Жовинский, Н.О. Крюченко // Минералогический журнал. – 2006. – Т. 28. – № 2. – С. 88–93.
8. Григорян С. П. Инструкция по геохимическим методам поисков рудных месторождений [Текст] / С. П. Григорян, А. П. Соловов, М. Ф. Кузин. – Москва: Недра. – 1983. – 191 с.
9. Природа Закарпатської області [Текст] / ред. К.І. Геренчука. – Львів: Вища школа. – 1981. – 156 с.
10. Вовк О. Ґрунтове різноманіття оселищ (*habitats*) українських Карпат і перспективи його охорони [Текст] / О. Вовк, О. Орлов // Біологічні Студії. – 2014. – Т. 8. – № 3–4. – С. 157–168.
11. Алексеенко В.А. Экологическая геохимия [Текст] / В.А. Алексеенко. – М.: Логос. – 2000. – 626 с.
12. Крюченко Н.О. Техногенне забруднення (мікроелементний склад) снігового покриву гірських вершин Карпатського біосферного заповідника [Текст] / Н.О. Крюченко, Е.Я. Жовинський, П.С. Папарига // Геохімія та рудоутворення. – 2019. – В. 40. – С.6-14. <https://doi.org/10.15407/gof.2019.40.006>
13. Михайлов В.А. Металогенія золота [Текст] / В.А. Михайлов, В.Я. Федчук. – К.: Київський університет. – 2008. – 391 с.
14. Жовинский Э.Я. Основы поисковой и экологической геохимии [Текст] / Э.Я. Жовинский, Н.О. Крюченко // Минералогический журнал – 2014. – Т. 36. – №3. – С. 7–11.
15. Самофалова И.А. Химический состав почв и почвообразующих пород [Текст] / И.А. Самофалова. – Пермь: Пермская ГСХА. 2009. – 132 с.
16. Крюченко Н.О., Жовинський Е.Я., Папарига П.С. Геохімія ґрунтів Долини нарцисів та урочища Співакове (Закарпаття) [Текст] // Минералогический журнал. – 2019. – Т. 41. – № 4. – С. 50–60. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.41.04.050>
17. Крюченко Н.О. Форми хімічних елементів-індикаторів у поверхневих відкладах над рудопроявами поліметалів [Текст] / Н.О. Крюченко, Е.Я. Жовинський, О.А. Андрієвська. – Минералогический журнал – 2016. – Т. 38. – №2. – С.82–87.
18. Palutoglu M. Phytoremediation of Cadmium by Native Plants Grown on Mining Soil [Text] / M. Palutoglu, B. Akgul, V. Suyarko, M. Yakovenko, N. Kryuchenko, A. Sasmaz // Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. – 2018. – Vol. 100. – Issue 2. – P. 293–297. <https://doi.org/10.1007/s00128-017-2220-5>
19. Кабата-Пендиас А. Микроэлементы в почвах и растениях [Текст] / А. Кабата-Пендиас, Х. Пендиас. – М.: Мир. – 1989. – 439 с.
20. Mazhari S.A. Soil geochemistry as a tool for the origin investigation and environmental evaluation of urban parks in Mashhad city, NE of Iran Source [Text] / Mazhari, Seyed Ali; Bajestani, Ali Reza Mazloumi; Hatefi, Fereshteh; Aliabadi, Kazem; Haghghi, Faezeh // Environmental Earth Sciences. – 2018. – Vol. 77. – Issue 13. – Article number: 492. <https://doi.org/10.1007/s12665-018-7684-z>
21. Ильин В. Б. Элементарный химический состав растений [Текст] / В. Б. Ильин. – Новосибирск: Наука. – 1985. – 129 с.
22. Lang F. Soil phosphorus supply controls P nutrition strategies of beech forest ecosystems in Central Europe [Text] / F. Lang, J. Krüger, I. Chmara // Biogeochemistry. – 2017. – Vol. 136. – P. 5–29. <https://doi.org/10.1007/s10533-017-0375-0>

Внесок авторів: всі автори зробили рівний внесок у цю роботу.

UDC 550.42:546.4./7:631.4(477)

Nataliya Kryuchenko,

Doctor of Sciences (Geology), Professor, Leading Researcher, M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the National Academy of Sciences of Ukraine, 34 Acad. Palladina Sq., Kyiv, 03142, Ukraine, e-mail: nataliya.kryuchenko@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-8774-9089>;

Edward Zhovinsky,

Doctor of Sciences (Geology and Mineralogy), Professor, Corresponding Member of the NAS of Ukraine, Head of the Department of exploratory and environmental geochemistry, M. P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the National Academy of Sciences of Ukraine, e-mail: zhovinsky@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0003-1601-5998>;

Petro Paparyga,

PhD (Geology), Head of the Laboratory for Environmental Monitoring, Carpathian Biosphere Reserve of the Ministry of Environmental Protection of Ukraine, 77 Krasne Pleso St., Rakhiv, 90600, Ukraine, e-mail: paparyga.ps@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0002-4021-0809>

GEOCHEMICAL RESEARCHES OF THE MARMAROSH MASSIF OF THE UKRAINIAN CARPATHIANS

Formulation of the problem. The main focus of our research is on the geochemical composition of the growth areas of beech forests in the Marmarosh Massif of the Ukrainian Carpathians, or primeval forests, which are almost unaffected by human activity. Geochemical investigations of beech forests are especially important, since the question of chemical component of environmental objects (soils, vegetation) is the basis for determining the degree of territories transformation in time. The Carpathians belong to one of the most studied metallogenic provinces. The ore occurrence contains natural gold, silver and silver minerals (sulfates, sulfides, hydrosulfides) associated with pyrite, chalcopyrite, arsenopyrite, pyrrhotite, marcasite, hematite, galena, and other. It is important to determine the background content of chemical elements in soils, which will become the basis for geochemical searches and the determination of pollution - "reference point", which should be relied upon when conducting environmental and geochemical studies in the territory of beech virgin forests.

The purpose of the article. The purpose of this work is to determine the background gross content of chemical elements (Mn, Ni, Co, Ti, V, Cr, Mo, W, Zr, Hf, Rb, Ta, Cu, Pb, Ag, Sb, Bi, Zn, Cd, Sn, Ge, Ga, Be, Sc, Ce, La, Y, Yb, Th, As, Ba, Li, P) and the main mobile forms of metals - Cu, Pb, Zn in soils of forest ecosystems of beech forests of the Marmarosh Massif; determination of biogeochemical features of the concentration of chemical elements by vegetation - beech leaves, *Hypericum L.*, *Achillea millefolium*, *Boletus edulis*, which will become the basis for monitoring studies.

Methods. Lithochemical, biogeochemical testing was carried out. The gross content of chemical elements (emission spectral analysis) and mobile forms of metals (atomic absorption analysis) was determined.

Results. The authors calculated the background values of chemical elements content in the soils of forest ecosystems of beech protected areas of the Marmarosh Massif. In conducting lithochemical studies, chemical elements (gross content) – Co, Ni, V, Cu, Zn, Pb, P, Mn, Ti, whose contents are higher in soils, where carbonate rocks are soil-forming and in the absence of carbonates - Cr, Mo, have been established Zr, Sn, Be, La, Y, Yb, Ba, Li. The main moving forms of metals in soils (Cu, Pb, Zn) were determined and their coefficients of mobility were calculated, on the basis of which it was established that the mobility of metals in soils where soil-forming rocks are granite-gneisses and sandstones higher than in soil-soils is 3–10 times, in addition, the pH value of soils is a dominant factor in solving the migration or concentration of metals and the formation of secondary salt halos in the presence of ore. An analysis of the chemical composition of the indicator vegetation and its parts – *Hypericum L.*, *Achillea millefolium* and *Boletus edulis* in the area of Mount Figura was performed. *Boletus edulis*, *St. Hypericum L.*, wort stems and yarrow *Achillea millefolium* are identified as Cu, Zn concentrators. This distinction is important when conducting biogeochemical studies with a search purpose.

Scientific novelty and practical significance. The results of the conducted researches showed that the regularities of distribution of chemical elements and their mobile forms in soils and vegetation in different parts of the Trans Carpathian forest ecosystems can be the basis for the exploration, forecasting the ecological status of the territories and, in general, ecological and geochemical monitoring.

Keywords: geochemical researches, background content, moving forms, ore occurrences, Marmorosh massif.

References

1. Gursky, K.Yu. Ezipchuk, VI Kalinin (Ed.). (2006). *Metallic Minerals*. Lviv: Center of Europe, 785.
2. Suschik, Yu.Ya. (1978). *Geochemistry of the hypergenesis zone of the Ukrainian Carpathians*. Kiev: Naukova Dumka, 210.
3. Zhovinsky, E.Ya., Kuraeva, I.V. (2002). *Geochemistry of Heavy Metals in Soils of Ukraine*. Kiev: Naukova dumka, 213.
4. Klos V.R., Birke M., Zhovinsky E. Ya. (2012). *Regional geochemical studies of soils of Ukraine within the framework of the international project on geochemical mapping of agricultural and pasture lands of Europe (GEMAS). Exploration and ecological geochemistry*. 1, 51–67.
5. Zhovinsky, E.Ya., Kryuchenko, N.O., Paparyga, P.S. (2012). *Geochemistry of the Environmental Objects of the Carpathian Biosphere Reserve*. Kiev: Interservice, 100.
6. Kryuchenko, N.O., Zhovinsky, E.Ya., Paparyga, P.S. (2018). *Ore and technogenic geochemical anomalies of the nature reserves territories of the Ukrainian Carpathians (on the example of the Carpathian Biosphere Reserve)*. Kiev: Interservice, 148.
7. Zhovinsky E.Ya., Kryuchenko N.O. (2006). *Mobile forms of chemical elements and their significance in geochemical searches*. *Mineralogical journal*. 28 (2), 88–93.
8. Grigoryan S. P., Solovov S. P., Kuzin M. F. (1983). *Instruction on geochemical methods of prospecting ore deposits*. Moscow: Nedra 191.
9. Gerenchuk, K.I. (Ed.). (1981). *Nature of Transcarpathian region*. Lviv: High School, 156.
10. Vovk O., Orlov O. (2014). *Soil diversity of habitats of Ukrainian Carpathians and prospects for its protection*. *Biological Studies*. 8(3–4), 157–168.
11. Alekseenko, V.A. (2000). *Ecological geochemistry*. Moscow: Logos, 626.
12. Kryuchenko N.O., Zhovinsky E.Ya., Paparyga P.S. (2019). *Technogenic pollution (microelement composition) of snow cover of mountain peaks of Carpathian Biosphere Reserve*. *Geochemistry and Ore Formation*. 40, 6–14. <https://doi.org/10.15407/gof.2019.40.006>
13. Mikhailov, V.A., Fedchuk, V.Ya. (2008). *The metallogeny of gold*. Kyiv: University, 391.
14. Zhovinsky E.Ya., Kryuchenko N.O. (2014). *Fundamentals of exploratory and environmental geochemistry*. *Mineralogical journal*. 36(3), 7–11.
15. Samofalova I.A. (2009). *The chemical composition of soils and parent rocks*. Perm: Perm State Agricultural Academy, 132.
16. Kryuchenko N.O., Zhovinsky E.Ya., Paparyga P.S. (2019). *Geochemistry of Soils of Narcissus Valley and Spivakovo (Transcarpathia) Tract*. *Mineralogical Journal*. 41(4), 50–60. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.41.04.050>
17. Kryuchenko N.O., Zhovinsky E.Ya., Andreevskaya O.A. (2016). *Forms of chemical indicator elements in surface deposits over ores of polymetals*. *Mineralogical Journal*. 38(2), 82–87.
18. Palutoglu M., Akgul B., Suyarko V., Yakovenko M., Kryuchenko N., Sasmaz A. (2018). *Phytoremediation of Cadmium by Native Plants Grown on Mining Soil*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 100(2), 293–297. <https://doi.org/10.1007/s00128-017-2220-5>
19. Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (1989). *Trace elements in soils and plants*. Moscow: World, 439.
20. Mazhari S.A., Bajestani A., Hatefi F., Aliabadi K., Faezeh H. (2018). *Soil geochemistry as a tool for the origin investigation and environmental evaluation of urban parks in Mashhad city, NE of Iran Source*. *Environmental Earth Sciences*. 77(13), 492. <https://doi.org/10.1007/s12665-018-7684-z>
21. Ilyin, V. B. (1985). *Elementary chemical composition of plants*. Novosibirsk: Science, 129.
22. Lang F., Krüger J., Chmara I. (2017). *Soil phosphorus supply controls P nutrition strategies of beech forest ecosystems in Central Europe*. *Biogeochemistry*. 136, 5–29. <https://doi.org/10.1007/s10533-017-0375-0>