

УДК 550.42:546.4./7:631.4(477)

**Едуард Якович Жовинський,**

д. геол.-мін. н., проф., чл.-кор. НАН України, головний науковий співробітник  
Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України,  
пр. Акад. Палладіна, 34, м. Київ, 03142, Україна,  
e-mail: [zhovinsky@ukr.net](mailto:zhovinsky@ukr.net), <https://orcid.org/0000-0003-1601-5998>;

**Наталія Олегівна Крюченко,**

д. геол. н., проф., зав. відділу пошукової та екологічної геохімії  
Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України,  
e-mail: [nataliya.kryuchenko@gmail.com](mailto:nataliya.kryuchenko@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0001-8774-9089>;

**Петро Степанович Папарига,**

к. геол. н., зав. лабораторії екологічного моніторингу Карпатського біосферного заповідника  
Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України,  
вул. Красне Плесо, 77, м. Рахів, 90600, Україна,  
e-mail: [paparyga.ps@ukr.net](mailto:paparyga.ps@ukr.net), <https://orcid.org/0000-0003-2434-9109>

## ОЦІНКА МІКРОКОМПОНЕНТНОГО ЗАБРУДНЕННЯ СНІГОВОГО ПОКРИВУ ГІРСЬКИХ ВЕРШИН УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ

Сьогодні територію України можна розділити на урбанізовані райони та умовно чисті, віддалені від великих джерел промислових забруднень, такі, як Карпатський біосферний заповідник (КБЗ). Необхідно наголосити, що в такому випадку, аналіз ведеться лише на основі фонових підходів. Зважаючи на те, що постійних спостережень щодо мікрокомпонентного складу забруднення снігового покриву не ведеться, метою роботи є оцінка і аналіз рівня забруднення снігу у 2019 році та виявлення можливих джерел забруднення. Об'єктами дослідження обрано сніговий покрив гірських вершин заповідних масивів КБЗ – гора Вежа (Угольсько-Широколужанський масив), гори Стіг, Драгобрат, Малий Менчул (Свидовецький масив), гори Петрос Чорногірський, Гропа, Говерла (Чорногірський масив), гори Менчул Рахівський, Темпа (Рахів-Кузійський масив), гора Петрос Мармароський (Мармароський масив). Для еколого-геохімічної оцінки снігового покриву були застосовані коефіцієнти концентрації (Кс) хімічних елементів (Be, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Cd, Cs, Ba, Tl, Pb, Bi) відносно фонового вмісту. Рівень забруднення снігового покриву класифікувався категоріями – розсіяні (Кс < 1), близькі до середніх концентрацій (Кс 1–3,9), такі, що накопичуються (Кс > 4 – 10) і сильно накопичуються (Кс > 10). В результаті проведених досліджень отримано асоціацію елементів-забруднювачів снігового покриву (талих вод): Pb, V, Ni, Co (гора Вежа); Ni, Ba, Co (гора Стіг); V, Co, Ni, Ba, Cu (гора Драгобрат); Zn, Cr (гора Малий Менчул); Sr (гора Гропа). У сніговому покриві гірських вершин Темпа, Менчул, Петрос Чорногірський, Петрос Мармароський – забруднення не виявлено (відносно фонового вмісту). В результаті аналізу викидів (мікроелементний склад) стаціонарних джерел (промислових підприємств) обґрунтовано можливий їхній внесок у забруднення снігового покриву. Отримані результати є основою для розробок природоохоронних рекомендацій відносно заповідних територій регіону та зменшення викидів забруднюючих речовин від стаціонарних джерел.

**Ключові слова:** сніговий покрив, гірські вершини, мікроелементний склад, рівень забруднення, стаціонарні джерела, Карпатський біосферний заповідник.

**Э. Я. Жовинский, Н. О. Крюченко, П. С. Папарига** ОЦЕНКА МИКРОКОМПОНЕНТНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ СНЕЖНОГО ПОКРОВА ГОРНЫХ ВЕРШИН УКРАИНСКИХ КАРПАТ. Сегодня территорию Украины можно разделить на урбанизированные районы и условно чистые, удаленные от крупных источников промышленных загрязнений, такие как Карпатский биосферный заповедник (КБЗ). Необходимо отметить, что в таком случае, анализ ведется на основе фонового подхода. Несмотря на то, что постоянных наблюдений по микрокомпонентному составу загрязнения снежного покрова не ведется, целью работы является оценка и анализ уровня загрязнения снега в 2019 году и выявления возможных источников загрязнения. Объектам исследования выбран снежный покров горных вершин заповедных массивов КБЗ – гора Вежа (Угольско-Широколужанский), горы Стиг, Драгобрат, Малий Менчул (Свидовецкий), горы Петрос Черногорский, Гропа, Говерла (Черногорский), горы Менчул Раховский, Темпа (Кузийский), гора Петрос Мармарошский (Мармарошский). Для эколого-геохимической оценки были применены коэффициенты концентрации (Кс) химических элементов (Be, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Cd, Cs, Ba, Tl, Pb, Bi) относительно фонового содержания. Уровень загрязнения снежного покрова микрокомпонентами классифицировался категориями – рассеянные (Кс < 1), близкие к средним концентрациям (Кс 1–3,9), такие, которые накапливаются (Кс > 4–10) и сильно накапливаются (Кс > 10). В результате проведенных исследований получены ассоциации элементов-загрязнителей снежного покрова (талых вод): Pb, V, Ni, Co (гора Вежа); Ni, Ba, Co (гора Стиг); V, Co, Ni, Ba, Cu (гора Драгобрат); Zn, Cr (гора Малий Менчул); Sr (гора Гропа). В снежном покрове горных вершин Темпа, Менчул, Петрос Черногорский, Петрос Мармарошский – загрязнения не обнаружено (относительно фонового содержания). В результате анализа выбросов (микроэлементный состав) стационарных источников (промышленных предприятий) обоснован возможный их вклад в загрязнение снежного покрова. Полученные результаты являются основой для разработки природоохранных рекомендаций, относительно заповедных территорий региона, и уменьшения выбросов загрязняющих веществ от стационарных источников.

**Ключевые слова:** снежный покров, горные вершины, микроэлементный состав, уровень загрязнения, стационарные источники, Карпатский биосферный заповедник.

**Постановка проблеми.** Заповідні природні території займають близько 15% суші Землі. Ці території за визначенням мають бути без забруднення; вони, тим не менше, страждають від нас-

лідків перенесених повітряними течіями забруднюючих речовин антропогенного походження. Сьогодні територію України можна розділити на техногенно забруднені райони та умовно чисті,

віддалені від великих джерел промислових забруднень. Територія Карпатського біосферного заповідника знаходиться переважно у важкодоступних високогірних ділянках Українських Карпат, є віддаленою від промислових джерел забруднення і вважається екологічно чистою. Говорячи про чистоту того чи іншого району, перш за все мають на увазі ступінь забрудненості атмосфери. Атмосферне повітря містить аерозолі – найдрібніші частинки, тверді або рідкі, які знаходяться в повітрі в підвішеному стані. Джерелами техногенного навантаження є аеральні викиди підприємств. При формуванні атмосферних опадів та при безпосередньому проходженні атмосферних опадів через шлейф газоподібних викидів вони насичуються елементами-домішками і випадають на поверхню ґрунту, що згубно впливає на стан навколишнього середовища. Інформацію про стан і ступінь забруднення атмосфери можна отримати не тільки при дослідженні атмосферного повітря безпосередньо, але і при дослідженні хімічного складу атмосферних опадів. Для оцінки стану атмосфери в зимовий період найбільш зручний об'єкт для дослідження – сніговий покрив, який є надійним індикатором інтегральної оцінки забруднення атмосфери і отримання інформації про міграцію речовин з атмосфери на поверхню, а також подальшого забруднення ґрунту і поверхневих вод [1]. Крім того, в разі накопичення снігом хімічних речовин, з приходом весни вони потрапляють у ґрунт і водні об'єкти та включаються в трофічний ланцюг. Висока сорбційна здатність снігового покриву дозволяє відстежити акумуляцію забруднюючих речовин, які осідають на земну поверхню разом із снігом та між снігопадами [2]. Хімічний склад снігу формується і в результаті взаємодії снігового покриву з землею поверхнею і ґрунтово-рослинним покривом, особливо у період відлиг та початку весняного сніготанення. У зв'язку з цим він є зручним індикатором забруднення не тільки атмосферних опадів і повітря, а й подальшого забруднення ґрунтів і природних вод. Тому, оцінку якості території, можна проводити за показниками хімічного забруднення атмосферних опадів, що найбільш повно характеризують екологічну ситуацію, що дозволяє прогнозувати її зміни, а також пропонувати комплекс заходів щодо її поліпшення. Саме такі території, як Карпатський біосферний заповідник (КБЗ) з мінімальним техногенним навантаженням і є умовно чистими, і результати вмісту хімічних елементів в об'єктах довкілля (снігу, ґрунтах, природних водах) є фоновими, на основі чого проводять еколого-геохімічні розрахунки для визначення ступеню забруднення територій регіону. Цей напрям досліджень є пріоритетним, згі-

дно Закону України "Про Основні засади (стратегію) державної екологічної політики України на період до 2030 року" [3].

**Обґрунтування необхідності і актуальності досліджень.** Охоронний режим КБЗ передбачає збереження не тільки біологічного різноманіття, а й природних геохімічних параметрів, що в умовах регіонального розсіювання забруднювачів стає особливо важливим. При мікрокомпонентному забрудненні снігового покриву хімічні елементи накопичуються в ґрунті і потім переходять у рослини. У лісових ґрунтах Карпат небезпека забруднення важкими металами зростає, так як ґрунти мають кислу реакцію і при таких умовах метали, які накопичуються у сніговому покриві мігрують в лісову підстилку. Крім того, за асоціацією хімічних елементів в сніговому покриві можна встановити джерело забруднення атмосферного повітря, в тому числі напрямок трансрегіонального перенесення забруднювачів.

В умовах заповідних територій КБЗ геохімічна складова є фоновим параметром для регіональної еколого-геохімічної оцінки територій. Тому, оцінка мікрокомпонентного складу снігового покриву є важливим індикатором забрудненості атмосферних опадів і основою моніторингових досліджень, що і становить актуальність досліджень.

**Метою дослідження** є оцінка і аналіз рівня забруднення (мікроелементний склад) снігового покриву гірських вершин Українських Карпат в межах заповідних масивів КБЗ — Мармароського, Чорногірського, Свидовецького, Кузійського та Угольсько-Широколужанського та встановлення можливих джерел забруднення.

**Об'єкт дослідження** – сніговий покрив гірських вершин Мармароського, Чорногірського, Свидовецького, Кузійського та Угольсько-Широколужанського заповідних масивів Карпатського біосферного заповідника

**Предмет дослідження** – вміст хімічних елементів у сніговому покриві гірських вершин Карпатського біосферного заповідника.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Переважна кількість публікацій щодо забруднення снігового покриву стосується урбанізованих територій. Досліджень заповідних територій вкрай мало. Зокрема, за останні роки можна відзначити роботи щодо визначення мікрокомпонентного складу у льодовиковому снігу на Цингай-Тибетському плато Китаю внаслідок людської діяльності [4], заповіднику Бастак (Російська Федерація) [5], біля Південного полюса (Антарктида) [6]. Відмічено, що аеральні потоки важких металів призводять до трансформації основних біогеохімічних параметрів гірських екосистем – лісової підстилки, ґрунтів, рослин. Процеси за-

бруднення снігового покриву сприяють збільшенню в лісовій підстилці рухомих сполук важких металів, що відбивається на підвищенні біологічної активності деяких технофільних елементів (свинцю, кадмію, хрому, ванадію) і призводить до зниження у хвойних дерев інтенсивності поглинання життєво важливих біогенних елементів (марганцю, барію і деяких інших).

Склад снігового покриву відображає всі процеси в атмосферному середовищі. Однією з перших робіт, стосовно транскордонного переносу забруднення були дослідження вмісту важких металів у р.Тиса (Ніколайчук В.І., 2007). Доведено, що часті викиди ціанідів внаслідок аварій на гірничодобувному підприємстві у м. Бая-Борша (Румунія) та прориви в дамбі важкі метали потрапляють у р. Цісла, з водами якої виносяться у р. Вішеул, потім у р.Тису. Після прориву у 2001 році забрудненість перевищувала допустимі норми (рази): Cu – 200, Zn – 10, Pb – 14, Mg – 60, Fe – 620. Виявлено, що важкі метали забруднили не лише воду, а й осіли у ґрунтах.

За даними вивчення розподілу важких металів у різних видах рослин і дерев в межах КБЗ (ожина, бук, смерека європейська, ялиця біла, сосна гірська, тирлич ваточниковидний) виявлено пряму залежність нагромадження важких металів рослинами від ступеня забруднення території [8].

Необхідно зазначити, що у КБЗ упродовж останніх двадцять років функціонує хімічна лабораторія, яка забезпечує гідрохімічний моніторинг води у водних об'єктах та моніторинг динаміки макрокомпонентного складу атмосферних опадів (дошових та снігових вод) [7], але визначення мікрокомпонентного складу, за яким можливо визначити саме джерело забруднення не входить до задач лабораторії. Починаючи з 2010 року нами було започатковано дослідження мікрокомпонентного складу снігових опадів на території КБЗ, результати яких відображено в наукових статтях та монографіях. За останні десять років результати з визначення мікрокомпонентного складу снігового покриву КБЗ представлено у статтях та монографіях за нашим авторством – "Геохімія об'єктів довкілля Карпатського біосферного заповідника"[8] та "Рудні та техногенні геохімічні аномалії заповідних територій Українських Карпат (на прикладі Карпатського біосферного заповідника)" [9].

Аналіз мікроелементного складу снігового покриву використано як для розрахунку вкладу транскордонного атмосферного перенесення речовин і вологи в досліджуваній район, так і для екологічної оцінки території дослідження. На відміну від атмосферних опадів стійкий сніговий покрив може характеризувати інтегральне сезон-

не (за зимовий період) надходження забруднюючих речовин, що сприяє виявленню джерел забруднення.

**Опис об'єктів і методів досліджень.** Об'єктом досліджень слугував сніговий покрив гірських вершин КБЗ. Згідно з методичними підходами оцінка хімічного складу снігу проводиться в період максимального стійкого снігового покриву - на початку весняного сніготанення. Як правило, це перша-друга декада березня - у низькогірному поясі та друга-третья декада квітня, а інколи і перша декада травня у субальпійському і альпійському. Таким чином, сніговий покрив фактично характеризує надходження забруднень за весь зимовий період, який в середньому становить 4–5 місяців. При сніготаненні частина талих вод надходить в ґрунтову товщу, частина розподіляється на поверхневий стік.

Пробовідбір снігу виконано у період березня-квітня 2019 року. За температури  $-5$ – $+5^{\circ}\text{C}$  методом конверта у межах Мармароського, Чорногірського, Свидовецького, Кузійського та Угольсько-Широколужанського заповідних масивів КБЗ. Усього відібрано 60 зразків снігу з 10 місць розташування. Проби відібрано у чисті поліетиленові пакети, танення снігу здійснено за температури  $20^{\circ}\text{C}$  у пакетах, потім проби переливали (у заздалегідь підготовлений хімічно інертний посуд) в бутлі ємністю 2 дм<sup>3</sup>. Проби снігу після розтоплення при кімнатній температурі були профільтровані [10], на фільтрі не виявилось пилових надходжень, тому проведено визначення хімічної складової талої води.

Дослідження макрокомпонентного хімічного складу та рН у талій воді проводилися в лабораторії екологічного моніторингу КБЗ, мікроелементний склад - за допомогою методу мас-спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-MS), межі становили 0,01–1000 мкг/дм<sup>3</sup>. Аналізування виконано в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України. Математичну обробку результатів здійснено з використанням програми *Statistica Base*.

Одним із головних показників для оцінювання еколого-геохімічного стану території є коефіцієнт концентрації хімічних елементів ( $K_c$ ), який розраховано за формулою  $C_i/C_f$ , де  $C_i$  – концентрація  $i$ -го елемента в пробі снігу, а  $C_f$  – фонові концентрації цього елемента [11].

**Характеристика ділянок досліджень.** Проби відібрані з 10 гірських вершин заповідних масивів КБЗ: гора Вежа (Угольсько-Широколужанський), гори Стіг, Драгобрат, Малий Менчул (Свидовецький), гори Петрос Чорногірський, Гропа, Говерла (Чорногірський), гори Менчул Рахівський, Темпа (Кузійський), гора Петрос

Мармароський (Мармароський) (табл. 1, рис.1).

Геологічна будова вивчаємих масивів має свої особливості [12]: Мармароський масив складений твердими кристалічними породами –

гнейсами, слюдяними і кварцовими сланцями, мармуроподібними вапняками юрського періоду, що обумовлює специфічні риси рельєфу, ґрунтового покриву, флори.

Таблиця 1

Характеристика ділянок відбору проб снігу з гірських вершин Карпатського біосферного заповідника

Номер згідно рис. 1	Назва масиву КБЗ	Назва гори, висота н р.м., м	Висота відбору проб, м	Висотний пояс
1	Угольсько-Широколужанський	Вежа, 937	937	Низькогірний
2	Свидовецький	Стіг, 1707	1707	Альпійський
3		Драгобрат-Близиці	1763	
4		Малий Менчул, 1379	1379	Середньогірний
5	Чорногірський	Петрос Чорногірський, 2020	2020	Альпійський
6		Гропа, 1763	1420	Середньогірний
7		Говерла, 2061	2061	Альпійський
8	Кузійський	Менчул Рахівський, 1305	1305	Середньогірний
9		Темпа, 1634	1634	Субальпійський
10	Мармароський	Петрос Мармароський, 1780	1780	Альпійський

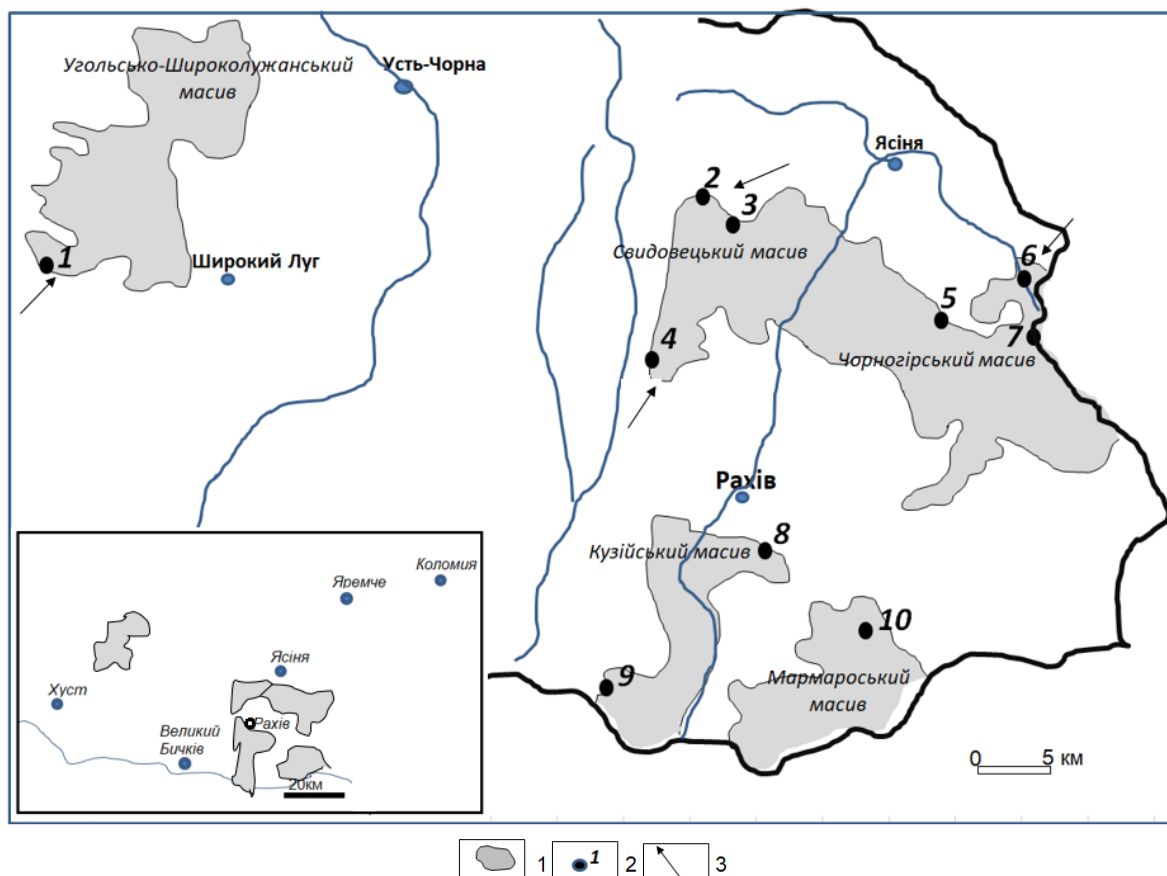


Рис. 1. Схема розташування пунктів відбору снігу. 1 – межі заповідних масивів КБЗ, 2 – точки відбору проб та їх номери (1 – Вежа, 2 – Стіг, 3 – Драгобрат, 4 – Малий Менчул, 5 – Петрос Чорногірський, 6 – Гропа, 7 – Говерла, 8 – Менчул Рахівський, 9 – Темпа, 10 – Петрос Мармароський), 3 – напрям вітру

Кузійський масив належить до Мармароського кристалічного масиву (у південній частині масиву розташована смуга юрських мармуроподібних вапняків). Гірська споруда Свидовця і Чорногори має флішову будову – ритмічне чергування літологічних різновидів шарів, гранулометричний склад яких характеризується зменшенням зернистості знизу доверху (від піску до алевіту та пеліту). Геологічний фундамент Угольсько-Широколужанського масиву утворений потужними пластами флішу, у південній його частині характерна наявність великих блоків вапняку з добре розвиненими карстовими утвореннями.

Ділянки досліджень розташовані у різних висотних поясах (рис. 2): низькогірному поясі – г. Вежа (букові, дубово-букові ліси, бурі гірсько-лісові ґрунти); середньогірний пояс – гори Менчул Рахівський, Малий Менчул, Гропа (смерекові, буково-смерекові та ялицево-смерекові ліси, світло-бурі ґрунти); субальпійський пояс – г. Темпа (чагарникові угруповання, щучники та злакові трави, гірсько-лучні ґрунти); альпійський пояс – гори Стіг, Драгобрат-Близиці, Петрос Мармароський, Петрос Чорногірський, Говерла (трав'янисті і чагарникові угруповання, гірсько-лучні ґрунти)[7].

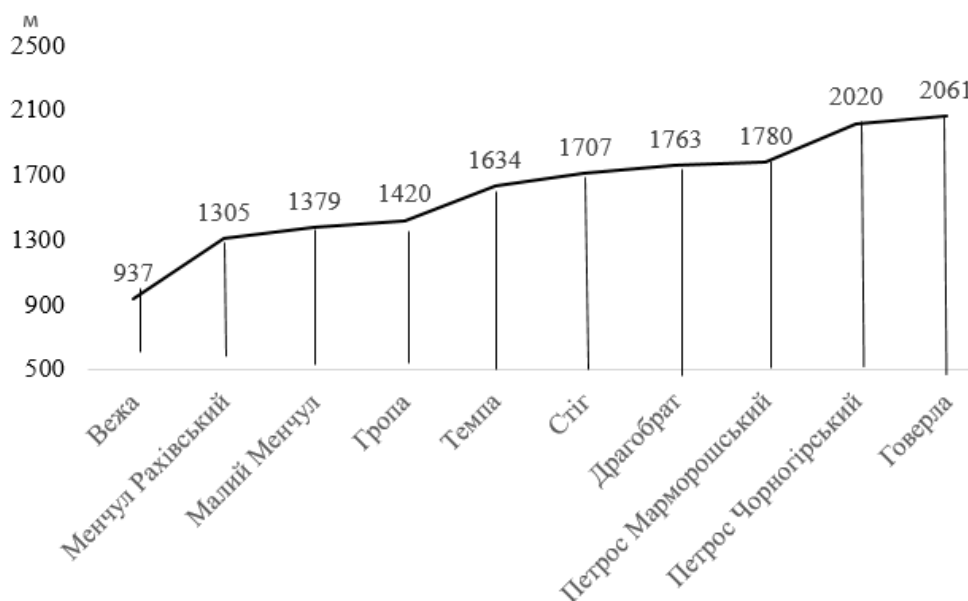


Рис. 2. Висотний профіль проб снігу, відібраних у 2019 році

#### Виклад основного матеріалу дослідження.

Для оцінки і аналізу рівня забруднення використано результати власних досліджень. За результатами хімічного аналізу мікрокомпонентного складу інтегральних проб снігу із найвищих гірських вершин КБЗ визначено рН розтоплених снігових вод – від 5 (г. Стіг) до 5,8 (г. Говерла). Зважаючи на близькі значення рН, міграція і концентрація елементів у сніговому покриві різних вершин подібна. Щодо макрокомпонентного складу[13], то талі води гідрокарбонатно-кальцієві та гідрокарбонатно-натрієві. Вміст головних іонів, мг/дм<sup>3</sup>: Ca<sup>2+</sup> 1–9; Mg<sup>2+</sup> 0,1–0,7; HCO<sup>3-</sup> 5–38; Cl<sup>-</sup> 0,9–4,9; SO<sup>4</sup><sup>2-</sup> 0,9–4,9; Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup> 3,2–4,7. Загальна мінералізація талих вод – від 14,6 мг/дм<sup>3</sup> (г. Стіг) до 56 мг/дм<sup>3</sup> (г. Говерла). Тобто тала вода є ультрапрісною.

З метою визначення фонових вмісту та можливого забруднення проаналізовано мікрокомпонентний склад (ICP-MS) талих вод Be, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Cd, Cs, Ba, Tl, Pb, Bi та порівняно їх з значеннями гранично допустимих концентрацій (ГДК) питних вод та антарктичним снігом (табл. 2).

ГДК хімічних елементів в сніговому покриві в даний час не розроблені. При порівнянні з ГДК питних вод – вміст мікроелементів у сніговому покриві КБЗ у десятки (Be, Tl, Ba, Cd), сотні (Zn, Pb, Rb, Ni) та тисячі (V, Cr, Co, Cu, As, Sr, Bi) разів нижче. При порівнянні кількісного вмісту мікроелементів у взірцях антарктичного снігу (рентгенрадіометричний та нейтронноактиваційний аналіз)[14] та снігу гірських вершин КБЗ визначено підвищений вміст: Cr, Co, Pb – до 10 разів; Cu, Zn, Ba – до 30 разів.

Тобто, порівнювати з цими значеннями не має сенсу. Саме тому оцінка хімічного складу снігового покриву виконана з використанням фонових підходу [10]. Розрахувавши коефіцієнти концентрації (Кс), як відношення концентрації елементу в конкретній точці випробування до його концентрації в фоновій точці, вміст мікроелементів умовно розділено на розсіяні (Кс <1); близькі до середніх концентрацій (Кс 1–3,9); такі, що накопичуються (Кс >4–10) і сильно накопичуються (Кс > 10). Отримані розрахункові значення коефіцієнтів Кс стали основою для побудови рядів накопичення мікроелементів (табл. 3).

Фоновий вміст мікроелементів у сніговому покриві (талій воді)  
гірських вершин КБЗ (Сф), антарктичному снігу та питних водах, ррб

Хімічний елемент	Сф	Антарктичний сніг [14]	ГДК питних вод [15]
Be	0,014	–	0,2
V	0,071	–	100
Cr	0,411	0,2	500
Co	0,05	0,008	100
Ni	0,242	–	100
Cu	0,956	0,03	1000
Zn	7,437	0,3	5000
As	0,038	–	50
Rb	0,337	–	100
Sr	3,539	–	7000
Cd	0,027	–	1
Cs	0,013	–	-
Ba	4,85	0,2	100
Tl	0,014	–	0,1
Pb	0,143	0,2	30
Bi	0,007	–	100

Примітка. "–" немає даних

Значення коефіцієнта концентрації ( $K_c$ ) мікроелементів у сніговому покриві (талій воді)  
гірських вершин КБЗ

Назва гірських вершин	$K_c < 0,9$	$K_c 1-3,9$	$K_c > 4-10$	$K_c > 10$
Вежа	Cs	Be, Cr, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Cd, Ba, Tl, Bi	V, Ni, Co	Pb
Стіг	Cr, Cs	Be, V, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Cd, Bi, Tl, Pb	Co, Ni, Ba	–
Драгобрат	Zn, Cd, Tl, Bi	Be, Cr, Ga, As, Sr, Cs, Rb, Pb	Co, Ni, Ba, Cu	V
Темпа	Be, V, Co, Ni, Cu, As, Rb, Cd, Cs, Tl, Bi	Cr, Zn, Sr, Ba, Pb	–	–
Менчул	Be, V, Cr, Fe, Co, Zn, Sr, Cs, Ba, Tl, Pb, Bi	Ni, Cu, As, Rb, Cd	–	–
Петрос Чорногірський	Cr, Co, Ni, Cu, As, Rb, Sr, Cd, Cs, Ba, Pb, Bi	Be, V, Zn	–	–
Петрос Мармароський	Be, V, Cr, Co, Zn, Ni, Sr, Cs, As, Cd, Ba, Tl, Pb, Bi	Cu, Rb	–	–
Малий Менчіл	V, Cu, As, Rb, Cs, Bi	Be, Co, Ni, Cd, Sr, Tl, Pb	Cr, Zn	
Гропа	Be, V, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Cs, Tl, Pb, Zn	Cr, Co, Rb, Ba	–	Sr
Говерла	Be, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Cs, Ba, Tl, Pb, Bi	V, As, Cd	–	–

Примітка. "–" концентрація мікроелементів не відноситься до заданих меж

Порівняльний аналіз середніх показників вмісту мікроелементів в талій воді снігового покриву з фоновими значеннями дозволяє описати зональні техногенні аномалії (в дужках вказано значення  $K_c$ ):

– Угольсько-Широколужанський масив - г. Вежа Pb (17), V (8), Ni, Co (4);  
– Свидовецький масив - г. Стіг Ni(7), Ba, Co (4); г. Драгобрат V(17), Co (9), Ni (5), Ba, Cu (4); г. Малий Менчул Zn (8), Cr (4);

– Чорногірський масив - г. Гропа Sr (28).

У сніговому покриві(талій воді) гір Темпа, Менчул, Петрос Чорногірський, Петрос Мармароський – забруднення не виявлено.

Для виявлення можливого джерела забруднення снігу проведено аналіз розташування та

промислової діяльності підприємств [16], які з більшою вірогідністю забруднюють атмосферу. Для цього побудовано восьмипроменева роза вітрів з ділянок відбору снігу, де було зафіксовано забруднення та визначено переважаючий напряму вітру (рис. 3).

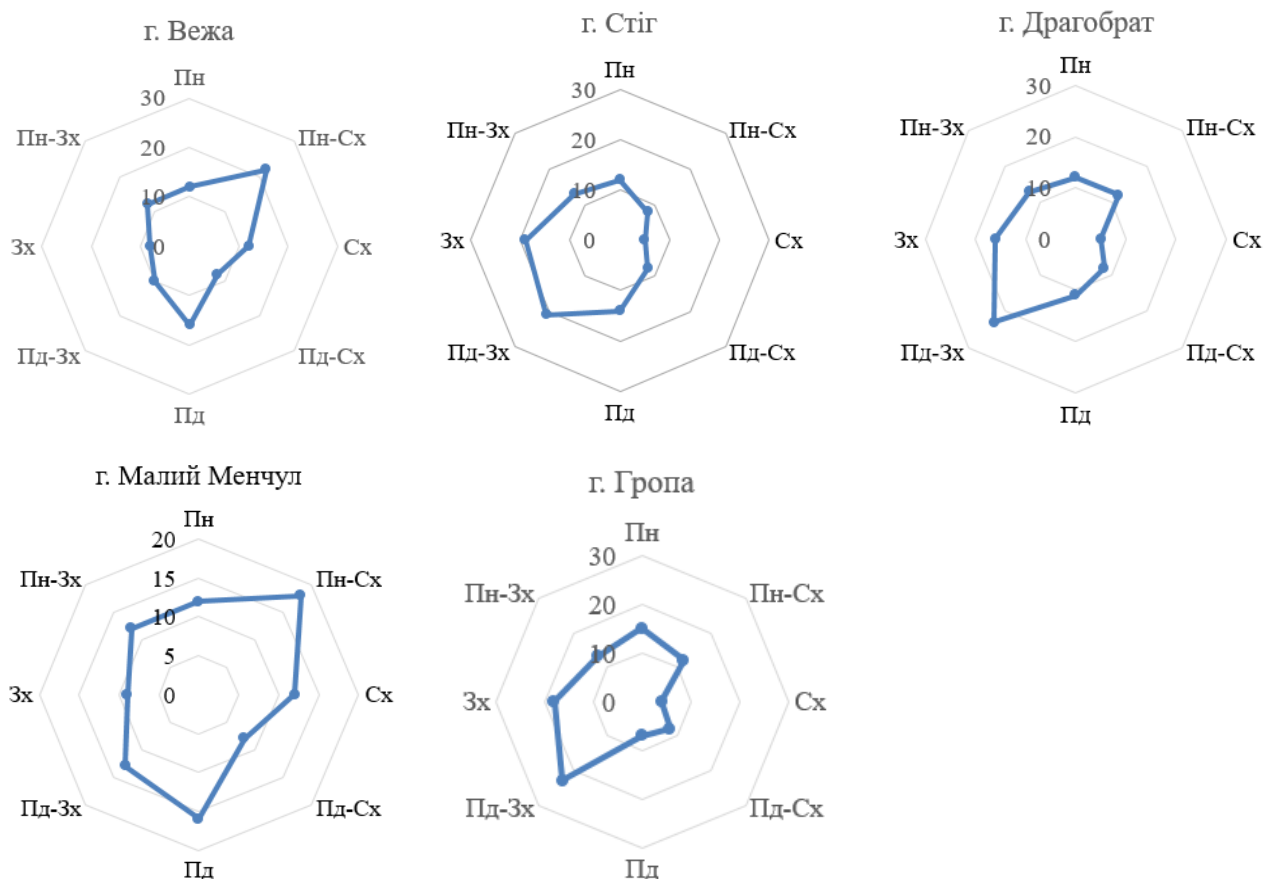


Рис. 3. Схема рози вітрів ділянок досліджень – гори Вежа, Стіг, Драгобрат, Малий Менчул, Гропа

Виявлення джерел забруднення найбільш інформативно за асоціацією мікроелементів, які накопичуються у сніговому покриві [17]. Провідними галузями промисловості району є деревообробна, целюлозно-паперова, лісохімічна, будівельних матеріалів, легка та харчова,

Зважаючи на те, що основними елементами забруднювачами снігового покриву у 2019 році були Pb, V, Ni, Co, Ba, Cu, Zn, Sr надамо короткий опис застосування цих елементів у промисловості з метою визначити можливе джерело забруднення [18, 19]. В переважній більшості, ванадій використовується в сплавах для нержавіючих і інструментальних сталей, нікель використовують при створенні нікелевого покриття з метою запобігання від корозії, що проводиться гальванічним способом з використанням електролітів, що містять сульфат нікелю (II), хлорид натрію, гідроксид бору, поверхнево-активні речовини, і розчинні нікелеві аноди [20]. Барій застосовують в якості газобирачів в високовакуу-

мних електронних приладах, а так само додається спільно з цирконієм в рідкометалеві теплоносії (сплави натрію, калію, заліза, літію, цезію) для зменшення агресивності до трубопроводів, і в металургії. Кобальт використовують для легування сталі, що підвищує її жароміцність, покращує механічні властивості, з сплавів із застосуванням кобальту створюють інструмент: свердла, різці, також кобальт застосовується як каталізатор хімічних реакцій.

Гора Вежа (Угольсько-Щироколужанський масив) переважаючий напрям вітру – з південного заходу на північний схід (асоціація елементів –Pb, V, Ni, Co), тобто є вірогідність забруднення промисловими підприємствами м. Хуст (відстань від г. Вежа до м.Хуст приблизно 20-25 км.): сполуки свинцю (сульфат, хромат) використовують для забарвлення тканин ТОВ "Хуст-Фільц" (фетрові головні убори), а асоціація Pb, V, Ni, Co може бути притаманна викидам ПАТ "Техномаш" (гальванічне обладнання) та ТОВ "Закарпатсь-

кий металургійний завод" (с. Вишково, біля м. Хуст).

Гори Стіг та Драгобрат (Свидовецький масив) знаходяться на відстані 3-5 км одна від одної. Для снігового покриву гір характерно забруднення Ni, Ba, Co, а на г. Драгобрат виявлено сильне накопичення ванадію (Kc 17). З великою вірогідністю на забруднення снігового покриву г. Стіг та г. Драгобрат мають вплив підприємства м. Коломия (переважаючий напрям вітру з північного сходу на південний захід), що знаходиться на відстані 42 км. Це ПП "Прикарпаткабель" (кабельно-провідникова продукція), ВАТ "Коломийський завод розподільних комплексних пристроїв", ВАТ "Коломиясельмаш" (виготовлення навантажувачів; міні екскаваторів, рам лісопильних, розбризкувачів добрив, гідроциліндрів), ПП "Оборудование+" (обладнання для виготовлення: шлакоблоків, піноізолу, пресованої цегли, тротуарної плитки).

Ми з'ясували, що в сніговому покриві г. Гропа (Чорногірський масив) відбувається накопичення стронцію (Kc 29), але джерело не визначили (напрямок вітру з північного сходу на південний захід). Основні області застосування стронцію і його хімічних сполук – це радіоелектронна промисловість, піротехніка, металургія, харчова промисловість. У піротехніці застосовуються карбонат, нітрат, перхлорат стронцію для фарбування полум'я в цегляно-червоний колір. Сплав магній-стронцій застосовується в піротехніці для запалювальних і сигнальних складів. Виходячи з переважаючого напрямку вітру це можуть бути підприємства м. Коломия.

У сніговому покриві г. Малий Менчул (Свидовецький масив) виявлено асоціацію Zn, Cr (переважаючий напрям вітру з південного заходу на північний схід). Хром важливий компонент у багатьох легированих сталях (зокрема, нержавіючих), використовується в якості зносостійких і гальванічних покриттів (хромування). Цинк використовують для захисту сталі від корозії, при та виготовленні промислових приборів. Ця асоціація притаманна викидам підприємствам, які розташовані на території Румунії (видобуток поліметалічних, особливо свинцево-цинкових руд та розробка золоторудних родовищ). У 1998 році під час паводку у річку Тиса в районі між прикордонними населеними пунктами с. Ділове та с. Бичків, із території Румунії р. Вішеу (яка є лівою притокою р. Тиса) під час прориву хвостосховища золотопереробного підприємства було привнесено велику кількість забруднювачів (ціаністких сполук та інше). Це забруднило річку Тиса вниз по течії – на території України, Румунії, Угорщини і аж до впадіння у ріку Дунай. Було відмічено масовий мор іхтіофауни та інших вод-

них організмів.

У районі гори Малий Менчул між м. Рахів та населеними пунктами Косівська Поляна та Кобилецька поляна розташована ціла низка розвіданих поліметалічних (свинцево-цинкових) родовищ, але до кінця XX століття розроблялося лише одне – Косівськополянське, на сировині якого працював арматурний завод у с. Кобилецька Поляна. Наразі у цьому регіоні працює тільки ТзОВ "ВГСМ" (деревообробне та меблеве виробництво) – (біля с. Великий Бичків).

Щодо підприємств смт Ясіня – ВАТ "Хутро" виробляє штучне хутро для взуття та верхнього одягу), то за асоціацією елементів, виявлених у снігу їх роль у забрудненні не визначена. Наразі у районі м. Рахів працюють низка лісопереробних підприємств та ТзОВ "Біотес", яка переробляє деревні відходи на щепу і спалюючи її забезпечує теплом місто Рахів.

**Висновки.** У роботі виконано оцінку мікрокомпонентного забруднення снігового покриву гірських вершин Українських Карпат в межах заповідних масивів Карпатського біосферного заповідника (КБЗ) – Угольсько-Широколужанського, Свидовецького, Чорногірського, Кузійського, Мармароського. 1. Визначено вміст мікрокомпонентів у сніговому покриві гірських вершин КБЗ та встановлено фонові концентрації 16 хімічних елементів – Be, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Cd, Cs, Ba, Tl, Pb, Bi. 2. Порівняльний аналіз вмісту мікрокомпонентів у сніговому покриві КБЗ з гранично допустимою концентрацією у питній воді показав, що вміст мікроелементів у сніговому покриві у десятки (Be, Tl, Ba, Cd), сотні (Zn, Pb, Rb, Ni) та тисячі (V, Cr, Co, Cu, As, Sr, Bi) разів нижче, ніж у воді, що дозволяє віднести регіон до умовно чистого. 3. Аналіз результатів досліджень снігового покриву дозволив встановити, що провідними елементами накопичення (відносно фонового вмісту) є Pb, V, Ni, Co (гора Вежа); Ni, Ba, Co (гора Стіг); V, Co, Ni, Ba, Cu (гора Драгобрат); Zn, Cr (гора Малий Менчул); Sr (гора Гропа). У сніговому покриві гір Темпа, Менчул, Петрос Чорногірський, Петрос Мармароський – забруднення не виявлено. 4. Встановлено, що ідентифікація джерел атмосферного забруднення КБЗ за сніговим покривом достовірно здійснюється за асоціаціями хімічних елементів, у яких важливу роль відіграють специфічні елементи, що не мають широкого розповсюдження, а привносяться в результаті викидів підприємств хімічної та машинобудівної промисловості – Pb, V, Ni, Co, Ba, Cu, Zn, Cr. 5. Виявлено асоціацію хімічних елементів у сніговому покриві на гірській вершині Малий Менчул – Cr, Zn, що притаманно викидам підприємств території Румунії (видобуток поліметалічних, особ-



ливо свинцево-цинкових руд та розробка золоторудних родовищ). Зважаючи на переважаючий напрям вітру зроблено припущення про трансрегіональне забруднення.

Отримані результати є основою для розробок

природоохоронних рекомендацій відносно подальших моніторингових досліджень та виявлення стаціонарних джерел мікроелементного забруднення снігового покриву Карпатського біосферного заповідника,

#### Література

1. Седунов Ю.С. Атмосфера. Справочник. (справочные данные, модели) [Текст] / Ю.С. Седунов, С.И. Авдюшин, Е.П. Борисенков. – Л.: Гидрометеиздат, 1991 – 510 с.
2. Дмитриев М.Т. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде: справочник [Текст] / М.Т. Дмитриев, Н.И. Казнина, И.О. Пинигина. – М.: Химия, 1989. – 368с.
3. Закон України про Основні засади (стратегію) державної екологічної політики України на період до 2030 року. [Електронний ресурс]. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2697-19> (дата звернення: 18.02.2021).
4. Li Y. Signals of pollution revealed by trace elements in recent snow from mountain glaciers at the Qinghai-Tibetan plateau [Текст] / Y. Li, Z. Li., G. Cozzi, C.Turetta, C.Barbante // *Chemosphere*. – 2018. – P. 523–531. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.039>
5. Kholodov A. Air Pollution of Nature Reserves near Cities in Russia [Текст] / A. Kholodov, K. Golokhvast // *Scientifica*. – V. 2020. – 2020. DOI: <https://doi.org/10.1155/2020/9148416>
6. Casey K. A. The spectral and chemical measurement of pollutants on snow near South Pole, Antarctica [Електронний ресурс] / К.А. Casey, S.D. Kaspari, S.M. Skiles, K. Kreutz, M. J. Handley // *JGR Atmospheres*. – 2017. – V. 122(12). – P. 6592-6610. DOI: <https://doi.org/10.1002/2016JD026418>
7. Карпатський біосферний заповідник [Електронний ресурс]. URL: <http://cbr.nature.org.ua/ukrainian.htm> (дата звернення: 10.02.2021).
8. 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. – 100с.
9. 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. – 148с.
10. Ковкин В.В. Руководство по методам полевых и лабораторных исследований снежного покрова для изучения закономерностей длительного загрязнения местности в зоне действия антропогенных источников: Методическое пособие [Текст] / В.В. Ковкин, О.В. Шуваева, С.В. Морозов, В.Ф. Ранута. – Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т, 2012. – 85 с.
11. Саєт Ю.И. Геохимия окружающей среды [Текст] / Ю.И. Саєт, Б.А. Ревич, Е.П. Янин. – М.: Наука, 1990. – 335 с.
12. Суцук Ю.Я. Геохимия зоны гипергенеза Украинских Карпат [Текст] / Ю.Я. Суцук. – К.: Наукова думка, 1978. – 210 с.
13. Піпаш Л.І. Моніторинг гідрохімічного складу атмосферних опадів у Карпатському біосферному заповіднику [Текст] / Л.І. Піпаш, П.С. Папарига // *Природа Карпат*. – 2016. – № 1. – С. 95–100.
14. Миклишанский А.З. Нейтронно-активационное и рентгенорадиометрическое определение содержания микроэлементов в снежном покрове Антарктиды [Текст] / А.З. Миклишанский, Ю.В. Яковлев, В.Я. Выропаев. – М.: Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований. – 1976. – 9с.
15. Предельно допустимые концентрации содержания основных неорганических веществ в питьевой воде [Електронний ресурс]. URL: <https://www.water.ru/bz/param/neorg.php> (дата звернення: 12.02.2021).
16. Каталог промышленных предприятий Украины (Укрпром). 2018. [Електронний ресурс]. URL: <http://www.ukr-prom.com> (дата звернення: 10.02.2021).
17. 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. DOI: <https://doi.org/10.15407/gof.2019.40.006>.
18. Периодическая система элементов. [Електронний ресурс]. URL: <http://www.himsnab-spb.ru/article/ps/> (дата звернення: 7.02.2021).
19. Василенко В.Н., Назаров И.М., Фридман Ш.Д. Мониторинг загрязнения снежного покрова [Текст] / В.Н. Василенко, И.М. Назаров, Ш.Д. Фридман. – Л.: Гидрометеиздат, 1985. – 180 с.
20. Алемасова А.С. Экологическая аналитическая химия [Текст] / А.С. Алемасова, К.С. Луговой. – Донецк: Дон-НУ, 2010. – С.271.

Надійшла до редакції 21 лютого 2021 р.

Прийнята 28 квітня 2021 р.

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

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

**Edward Zhovinsky,**

DSc (Geology and Mineralogy), Professor, Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Ukraine, Chief Researcher, M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine, 34 Acad. Palladina Sq., Kiev, 03142, Ukraine,  
e-mail: [zhovinsky@ukr.net](mailto:zhovinsky@ukr.net), <https://orcid.org/0000-0003-1601-5998>;

**Nataliya Kryuchenko,**

DSc (Geology), Professor, Head of the Department of exploratory and environmental geochemistry, M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine,  
e-mail: [nataliya.kryuchenko@gmail.com](mailto:nataliya.kryuchenko@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0001-8774-9089>;

**Petro Paparyga,**

PhD (Geology), Head of the Laboratory for Environmental Monitoring, Carpathian Biosphere Reserve of the Ministry of Environmental Protection and Natural Resources of Ukraine,  
77 Krasne Pleso, Rakhiv, 90600, Ukraine,  
e-mail: [paparyga.ps@ukr.net](mailto:paparyga.ps@ukr.net), <https://orcid.org/0000-0003-2434-9109>

## ASSESSMENT OF MICROCOMPONENT POLLUTION OF SNOW COVERAGE OF MOUNTAIN TOPS OF THE UKRAINIAN CARPATHIANS

**Introduction.** Today, the territory of Ukraine can be divided into urban areas and relatively clean, remote from major sources of industrial pollution, such as the Carpathian Biosphere Reserve (KBR). It should be emphasized that in this case, the analysis is conducted only on the basis of a background approach. Given that there are no ongoing observations on the microcomponent composition of snow pollution, the aim of the work is to assess and analyze the level of snow pollution in 2019 and identify possible sources of pollution. The snow covers of the mountain tops of the KBR protected massifs – Vezha mountain (Uholsko-Shirokoluzhansky), Stig, Dragobrat, Maly Menchul (Svydovetsky) mountains, Petros Chornohirsky mountains, Gropa, Hoverla (Chornohirsky) mountains, Menchul Rakhivsky mountains (Kuziysky), Petros Marmarosky mountain (Marmarosky).

**Review of previous publications.** Since 2010, we have been conducting research on the microcomponent composition of snowfall on the territory of KBR, the results of which are reflected in scientific articles and monographs. Over the past ten years, the results of determining the microcomponent composition of the snow cover KBR presented in articles and monographs by us – "Geochemistry of environmental objects of the Carpathian Biosphere Reserve" and "Ore and man-made geochemical anomalies of protected areas of the Ukrainian Carpathians (for example reserve)h".

**Purpose.** The aim of the study is to assess and analyze the level of pollution (microelement composition) of snow cover of mountain peaks of protected areas KBR - Marmarohs, Chornohirsky, Svydovetsky, Kuziysky and Uholsko-Shirokoluzhansky and identify possible sources of pollution.

**Research methods.** The study of the macrocomponent chemical composition and pH in the water waist is carried out in the laboratories of ecological monitoring of KBR, microelement composition – using the method of mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP–MS) M.P at the Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the National Academy of Sciences of Ukraine,

**Results.** The coefficients of concentration (Kc) of chemical elements (Be, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Cd, Cs, Ba, Tl, Pb, Bi) relative to the background content were used for evaluation. The level of snow cover pollution was classified into categories – scattered ( $Kc < 1$ ), close to average concentrations ( $Kc 1–3.9$ ), accumulating ( $Kc > 4–10$ ) and strongly accumulating ( $Kc > 10$ ). As a result of the conducted researches the association of elements-pollutants of a snow cover (melting waters) is received: Pb, V, Ni, Co (mountain Vezha); Ni, Ba, Co (mountain Stig); V, Co, Ni, Ba, Cu (mountain Dragobrat); Zn, Cr (mountain Mali Menchul); Sr (mountain Gropa). In the snow cover of the mountain peaks Tempa, Menchul, Petros Chornohirsky, Petros Marmarosky – no pollution was detected (relative to the background content). As a result of the analysis of emissions (microelement composition) of stationary sources (industrial enterprises) their possible contribution to the pollution of snow cover is substantiated.

**Conclusions.** As a result of detection of elements-pollutants of snow cover of mountain tops and analysis of emissions (associations of microelements) of stationary sources (industrial enterprises) their possible contribution to pollution (microelement composition) of the KBR atmosphere is substantiated, which leads to snow cover pollution.

**Keywords:** snow cover, mountain peaks, microelement composition, level of pollution, stationary sources, Carpathian Biosphere Reserve.

### References

1. Sedunov Yu.S., Avdyushin S.I., Borisenkov E.P. (1991). *Atmosphere. Directory. (reference data, models)*. Leningrad.: Gidrometeoizdat, 510.
2. Dmitriev M.T., Kaznina N.I., Pinigin I.O. (1989). *Sanitary-chemical analysis of pollutants in the environment: reference book*. M., Chemistry, 368.
3. *Law of Ukraine on the Basic Principles (Strategy) of the State Environmental Policy of Ukraine for the period up to 2030*. Electronic resource. Available at: URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2697-19>
4. Li Y., Li Z., Cozzi G., Turetta C., Barbante C. (2018). Signals of pollution revealed by trace elements in recent snow from mountain glaciers at the Qinghai-Tibetan plateau. *Chemosphere*, 523–531. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.039>
5. Kholodov A., Golokhvast K. (2020). Air Pollution of Nature Reserves near Cities in Russia. *Scientifica*. DOI: <https://doi.org/10.1155/2020/9148416>
6. Casey K. A., Kaspari S.D., Skiles S.M., Kreuz K., Handley M. J. (2017). The spectral and chemical measurement of pollutants on snow near South Pole, Antarctica. *JGR Atmospheres*, 6592-6610. DOI: <https://doi.org/10.1002/2016JD026418>
7. Carpathian Biosphere Reserve. Electronic resource. Available at: <http://cbr.nature.org.ua/ukrainian.htm>
8. Zhovinsky E.Ya., Kryuchenko N.O., Paparyga P.S. (2012). *Geochemistry of environmental objects of the Carpathian Biosphere Reserve*. Kiev: TOV "NVP Interservice", 100.
9. Kryuchenko N.O., Zhovinsky E.Ya., Paparyga P.S. (2018). *Ore and technogenic geochemical anomalies of protected areas of the Ukrainian Carpathians (on the example of the Carpathian Biosphere Reserve)*. Kiev: TOV "NVP Interservice", 148.
10. Kovkin V.V., Shuvaeva O. V., Morozov S.V., Ranuta V.F. (2012). *Guidelines for methods of field and laboratory studies of snow cover for studying the patterns of long-term pollution of the area in the zone of anthropogenic sources: Methodological manual*. Novosibirsk: Novosib. State Un-t, 85.
11. Saet Yu.I. (1990). *Environmental Geochemistry*. Moscow, Nauka, 335.
12. Sushchik Yu.Ya. (1978). *Geochemistry of the hypergenesis zone of the Ukrainian Carpathians*. Kiev, Naukova dumka, 210.
13. Pipash L.I., Paparyga P.S. *Monitoring of hydrochemical composition of atmospheric precipitation in the Carpathian Biosphere Reserve (2016)*. *Nature of the Carpathians*, 1, 95–100.
14. Miklishansky A.Z., Yakovlev Yu.V., Vyropaev V. Ya. (1976). *Neutron activation and X-ray radiometric determination of the content of trace elements in the snow cover of Antarctica*. Moscow, Publishing Department of the Joint Institute for Nuclear Research, 9.
15. *Maximum permissible concentration of the content of basic inorganic substances in drinking water*. Electronic resource. Available at: <https://www.water.ru/bz/param/neorg.php>
16. *Catalog of industrial enterprises of Ukraine (Ukrprom)*. 2018. Available at: URL: <http://www.ukr-prom.com>.
17. Kryuchenko N.O., Zhovinsky E.Ya., Paparyga P.S. (2019). Technogenic pollution (microelement composition) of snow cover of mountain peaks of the Carpathian Biosphere Reserve. *Geochemistry and ore formation*, 40, 6–14. DOI: <https://doi.org/10.15407/gof.2019.40.006>.
18. *Periodic table of elements*. Available at: URL: <http://www.himsnab-spb.ru/article/ps/>
19. Vasilenko V.N., Nazarov I.M., Fridman Sh.D. (1985). *Monitoring of snow cover pollution*. Leningrad, Gidrometeoizdat, 180.
20. Alemasova A.S. (2010). *Environmental analytical chemistry*. Donetsk, DonNU, 271.