

МІКРОЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД СНІГОВОГО ПОКРИВУ СУБАЛЬПІЙСЬКОГО ТА СЕРЕДНЬОГІРНОГО ВИСОТНИХ ПОЯСІВ КАРПАТСЬКОГО БІОСФЕРНОГО ЗАПОВІДНИКА

Н.О. Крюченко¹, Е.Я. Жовинський¹, П.С. Папарига²

1 – Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, 03680, просп. акад. Палладіна, 34, м. Київ, Україна

2 – Карпатський біосферний заповідник Міністерства екології та природних ресурсів України, 90600, Красне Плесо, 77, м. Рахів, Закарпатська обл., Україна

Проаналізовано вміст мікроелементів у сніговому покриві (березень–квітень 2013 р.) Карпатського біосферного заповідника (КБЗ). Розраховано коефіцієнти концентрації хімічних елементів, що дало можливість провести орієнтовну гігієнічну оцінку забруднення повітряного басейну території КБЗ. Концентрація всіх елементів не перевищує ГДК для повітря. За розрахованим сумарним показником забруднення (відносно фонового) зроблено висновок, що сніговий покрив КБЗ є незабрудненим і може слугувати еталоном під час геохімічного оцінювання опадів. Для різних висотних зон складено формулу сумарного показника забруднення (Z_c): для субальпійського поясу – $Zn_4-As_3-(Cu-Mn)_2$; для середньогірного поясу – $Hg_6-Cr_5-Co_4-As_3-(Cu-Mn-Bi)_2$. Отримані геохімічні дані свідчать, що елементів з підвищеними (відносно фонових) концентраціями більше у середньогірному висотному поясі.

Ключові слова: мікроелементний склад, сніговий покрив, висотні пояси, показник забруднення.

Вступ. В епоху науково-технічної революції антропогенний вплив на навколишнє середовище є інтенсивним і масштабним. Серйозну небезпеку становить забруднення природних середовищ – атмосфери, гідросфери, біосфери. У зв'язку з цим найважливішими стають проблеми контролю якості та регулювання стану навколишнього середовища.

Територія Карпатського біосферного заповідника (КБЗ) характеризується найбільшою біологічною різноманітністю на європейському континенті. Тут представлені мало порушені та практично позбавлені впливу людської діяльності ландшафти, більша частина території заповідника вкрита лісами – переважно пралісами.

Хімічний склад снігу є індикатором антропогенного впливу на довколишнє середовище, а також показником природних змін, які можуть відбуватися у всіх сферах Землі. Атмосферні викиди осідають разом з опадами, наприклад, у вигляді снігу. Джерело снігового покриву – сніжинки, які утворюються в холодних шарах тропосфери внаслідок конденсації вологи на порошинках, частинках солей та інших компонентах, що знаходяться в атмосфері. Тому аналіз снігового покриву є необхідною частиною визначення ступеня

забруднення атмосфери. Система контролю стану снігового покриву є складовою частиною загальної системи моніторингу трансграничного та далекого переносу забруднювачів.

У ширшому плані хімічна оцінка снігового покриву на заповідних територіях необхідна для розуміння переносу потенційно небезпечних речовин в атмосфері на великій відстані, їх випадіння, природного кругообігу хімічних елементів і антропогенного впливу на атмосферу.

На території заповідника тривають моніторингові дослідження снігового покриву за макрокомпонентним складом. Вивчення снігового покриву за мікрокомпонентним складом проводиться за методом *ICP-MS* починаючи з 2010 р.

Метою даної роботи було дослідження хімічного складу снігового покриву на різних масивах КБЗ, що необхідно для визначення мікроелементів, які можуть накопичуватися в снігу.

Методи досліджень. Пробовідбір проводили у березні–квітні 2013 р. за температури $-4 \dots -5$ °C методом конверта (у кожній точці опробування взято 5 проб, сніговий покрив зберігався цілісним). Було відібрано 85 зразків снігового покриву з 17 точок (пікетів, табл. 1).

Просторове розміщення пікетів пробовідбору забезпечувало можливість досліджень за переміщенням забруднювачів.

Таблиця 1. Характеристика місць відбору проб

Номер проби	Місце відбору	Висота відбору, м	Висотний пояс	Назва масиву
1	Полонина Рогнеска	1450	середньогірний	Чорногірський
2	гора Вежа	937		Угольсько-Широколужанський
3	гора Плеша	1108		Угольсько-Широколужанський
4	гора Говерла	2030	субальпійський	Чорногірський
5	гора Шербан	1205	середньогірний	Угольсько-Широколужанський
6	гора Виднога	1295		
7	гора Щавна	1230		
8	гора Менчул	1450		
9	гора Шоймол	1228		
10	гора Копиця (підгір'я гора Петрос)	1650	субальпійський	Чорногірський
11	гора Менчул	1380	середньогірний	Кузій-Трибушанський
12	урочище Перемичка	1540	субальпійський	Чорногірський
13	полонина Стара (урочище Лазинці)	1450	середньогірний	Свидовецький
14	полонина Кознеска (північний схил гора Говерла)	1680	субальпійський	Чорногірський
15	полонина Менчул Квасівський	1305	середньогірний	
16	гора Стіг (урочище Драгобрат)	1700	субальпійський	Свидовецький
17	біля озера Драгобрацьке (урочище Драгобрат)	1240	середньогірний	

У лабораторії проби снігу розтоплювали без штучного підігріву. Результати хімічного складу снігу отримані за допомогою методу *ICP-MS*, тобто мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою, який є сучасним методом визначення концентрацій елементів у різних об'єктах. Метод дозволяє проводити визначен-

ня практично всіх елементів періодичної системи в одній пробі.

Характеристика території досліджень. На території КБЗ з різних масивів проби відібрані з 17 ділянок – по 30 проб (6 ділянок) з масивів Чорногірський та Угольсько-Широколужанський, 15 проб (3 ділянки) – Свидове-



Розміщення ділянок опробування (номера проб див. табл. 1)

Таблиця 2. Вміст хімічних елементів у сніговому покриві, ррб

Хімічний елемент	Min	Max	Фоновий	Хімічний елемент	Min	Max	Фоновий
Sc	0,002	0,056	0,014	U	0,05	0,22	0,07
Y	0,100	0,500	0,180	Li	0,10	1,20	0,58
Nb	0,000	0,014	0,005	Be	0,00	0,03	0,01
Mo	0,012	0,140	0,072	V	0,08	0,35	0,15
Sn	0,156	1,128	0,321	Cr	0,18	2,07	0,40
Sb	0,488	3,960	1,125	Mn	4,35	18,01	8,81
La	0,194	1,622	0,641	Fe	3,54	32,70	14,22
Ce	0,194	2,262	1,018	Co	0,03	2,88	0,23
Pr	0,020	0,204	0,085	As	0,14	2,38	0,74
Nd	0,088	0,720	0,276	Se	0,00	0,38	0,09
Sm	0,018	0,152	0,049	Rb	0,35	1,42	0,83
Eu	0,004	0,072	0,019	Sr	24,39	40,22	33,26
Gd	0,014	0,176	0,053	Ag	0,03	123,95	7,63
Tb	0,002	0,016	0,006	Cd	0,07	0,25	0,14
Dy	0,014	0,088	0,031	Cs	0,01	0,03	0,03
Ho	0,002	0,016	0,006	Ba	14,28	28,46	19,53
Er	0,006	0,194	0,041	Pb	1,48	4,60	3,24
Tm	0,002	0,004	0,002	Bi	0,00	0,62	0,05
Yb	0,002	0,040	0,011	Co	0,03	3,07	0,25
Lu	0,000	0,008	0,003	Ni	1,29	5,75	2,96
Au	0,001	0,030	0,006	Cu	3,41	35,08	14,34
Hg	0,004	0,132	0,021	Zn	47,94	564,27	137,61

цький, 10 проб (2 ділянки) – Кузій-Трибушанський. Проби відібрані з субальпійського та високогірного висотних поясів (рисунок).

Заповідні масиви знаходяться на висоті від 180 до 2061 м над рівнем моря в західному, центральному і східному секторах Українських Карпат. Така територіальна структура КБЗ практично повністю репрезентує ландшафтне та біогеографічне різноманіття Східних Карпат [3].

На території Чорногірського масиву проби відібрані поблизу вершин гір Говерла, Копиця та полонин – Рогнеска, Кознеска, Менчул Квасівський. Рельєф високогір'я Чорногірського хребта має сліди давнього зледеніння з характерними льодовиковими формами – карами та троговими долинами. Гірські схили вкриті пралісами, де виразно домінують глицеві породи дерев.

На території Свидовецького заповідного масиву проби відібрані на горі Стіг, на полонині Стара та біля озера Драгобращьке. Масив характеризується наявністю високогірних ділянок, де скелі нависають над льодовиковими цирками і карами.

Кузій-Трибушанський масив розташований у межах лісового пояса на південно-східних відногах Свидовецького масиву. Він відрізняється від сусідніх за кліматичними умовами і характером рослинності – закінчується суцільне поширення дубово-букових лісів. Тут проби взято на вершинах гір Менчул та Шоймол.

Угольсько-Широколужанський заповідний масив розташований на південних схилах гори Менчул та південних і південно-західних схилах хребта Красна. Геологічний фундамент масиву утворений потужними шарами флішу. Проби відібрано на вершинах гір Вежа, Плеша, Щербан, Виднога, Щавна та Менчул.

Результати та обговорення. Проведено статистичну обробку даних, результати представлені у табл. 2.

Оскільки на території КБЗ не ведеться господарська діяльність, ми вважаємо фоновими медіанні значеннями дані вибірки.

В результаті порівняння значення вмісту елементів у сніговому покриві та атмосферному повітрі встановлено, що концентрація елементів не перевищує гранично-допустимих концентрацій (ГДК).

Для встановлення кількісних зв'язків між вмістом металів в атмосферному повітрі і випадінням їх на території КБЗ був використаний такий показник, як коефіцієнт концентрації хімічного елемента K_c , який розраховується

Таблиця 3. Коефіцієнт концентрації хімічних елементів к сніговому покриві КБЗ

Номер проби	Mo	Au	Hg	V	Cr	Mn	Co	As	Cd	Pb	Bi	Co	Ni	Cu	Zn	Ag
1	1,1	1,4	0,6	1,0	0,5	0,5	0,2	0,2	0,6	0,7	0,3	0,2	1,2	0,5	1,1	0,0
2	0,9	1,1	0,5	0,9	1,2	0,5	0,2	0,3	0,7	0,5	0,2	0,1	0,4	0,5	0,3	0,0
3	1,9	5,3	1,6	0,6	0,4	0,5	0,2	1,1	1,6	1,1	0,5	0,2	0,7	0,5	0,4	16,2
4	0,8	2,1	0,4	1,2	0,6	1,1	0,5	1,0	1,2	1,0	0,3	0,4	1,9	0,6	0,8	0,0
5	0,7	0,5	0,9	1,1	1,4	0,9	0,2	0,2	1,6	1,3	0,2	0,3	1,5	0,9	1,1	0,0
6	0,6	0,7	6,4	1,6	5,1	0,5	0,3	0,3	0,9	0,8	12,5	0,3	0,9	0,7	1,4	0,2
7	1,0	0,4	1,0	0,8	0,5	2,0	0,5	1,1	0,7	0,9	0,3	0,5	0,9	0,4	0,8	0,0
8	1,4	0,2	0,2	0,9	0,5	1,0	0,3	1,0	0,9	0,6	0,4	0,2	1,4	0,2	0,5	0,1
9	1,4	0,2	0,2	0,9	0,5	1,0	0,3	1,0	0,9	0,6	0,4	0,2	1,4	0,2	0,5	0,1
10	1,2	1,9	0,7	0,8	0,6	0,5	0,2	0,8	0,8	0,7	0,6	0,2	0,8	0,7	1,4	0,0
11	1,5	0,9	0,5	0,7	1,4	0,7	0,7	1,2	1,9	0,9	0,3	0,7	1,0	0,6	0,4	0,0
12	0,2	0,2	0,5	0,8	0,8	2,0	0,5	3,1	0,8	1,2	0,1	0,5	0,9	2,0	4,1	0,0
13	1,6	0,2	0,8	1,2	0,8	1,4	0,2	0,2	1,5	1,2	0,3	0,2	1,0	1,6	1,4	0,2
14	0,8	0,2	1,0	1,1	0,9	0,9	0,2	0,5	1,0	1,3	0,2	0,2	1,2	1,5	0,6	0,0
15	0,7	0,4	0,4	2,3	0,5	1,5	0,2	1,2	0,8	1,4	0,1	0,2	0,8	2,4	0,8	0,0
16	0,6	0,2	0,4	0,5	0,6	1,4	0,2	3,2	0,7	1,1	0,1	0,2	0,8	1,8	0,6	0,0
17	1,1	0,2	0,4	0,8	0,8	0,9	0,1	0,2	0,7	1,0	0,1	0,1	0,5	1,6	0,8	0,0

Примітка: сірим кольором відмічено проби, відібрані у субальпійському висотному поясі.

за відношенням реального вмісту елементу в природному об'єкті (С) до його фонового рівня (Сф) в аналогічному об'єкті [4]: $K_c = C / C_f$ (інші показники не використовувалися, оскільки сніг практично не містить пилу). Результати розрахунків наведено в табл. 3.

Під час розрахунку K_c основну увагу було приділено елементам, які можуть бути показниками забруднення повітря – Mo, Hg, V, Cr, Mn, Co, As, Cd, Pb, Bi, Co, Ni, Cu, Zn. Оскільки територія Закарпаття є золотоносною провінцією, то було розраховано також K_c для Au та Ag.

Аналізуючи результати, наведені у табл. 3, увагу необхідно звернути на таке. У субальпійському поясі лише одна проба – № 12 (урочище Перемичка, Чорногірський масив) має K_c вищий від фонового – As (3,1), Zn (4,2) та Co (4,1).

У середньогірному поясі K_c вищий, ніж фоновий мають проби:

– № 3 (гора Плеша, Угольсько-Широколужанський масив) – Au (5,3), Ag (16,2). Фоновий вміст Ag у сніговому покриві становить 7,6 мг/дм³, а в цій пробі сягає 123,9 це ж саме стосується і вмісту Au – 0,03 за фонового вмісту 0,005 мг/дм³;

– № 6 (гора Виднога, Угольсько-Широколужанський масив) – Hg (6,4), Bi (12,5), Cr (5,1);

– № 15 (полонина Менчул-Квасівський, Чорногірський масив) – Cu (2,4);

– № 16 (гора Стіг, Свидовецький масив) – As (3,2).

K_c інших хімічних елементів у пробах не перевищує 2.

Також було розраховано сумарний показник забруднення, який дорівнює сумі коефіцієнтів концентрацій хімічних елементів, вміст яких перевищує фонові значення, і розраховується за формулою: $Z_c = \sum K_c - (n - 1)$, де n – число аномальних елементів, що враховуються.

Існує градація рівня забруднення хімічних елементів у сніговому покриві за сумарним показником забруднення (Z_c): низький – 32–64, середній – 64–128, високий – 128–256 і дуже високий – понад 256 [1, 2, 4]. Z_c розраховано за вмістом Hg, Bi, Cu, As, Co, Zn, Cr.

При розрахунку Z_c для різних висотних поясів КБЗ встановлено, що у середньогірному поясі $Z_c = 28,7$, у субальпійському поясі – 8,3. Знаючи, що низький Z_c для снігового покриву – 32–64, можна зробити висновок, що сніговий покрив КБЗ є незабрудненим і може слугувати еталоном для геохімічної оцінки опадів.

Для різних висотних зон можна скласти формулу сумарного показника забруднення (Z_c): для субальпійського поясу – $Z_{n_4-As_3-}$

(Cu–Mn)₂; для середньогірного поясу – Hg₆–Cr₅–Co₄–As₃–(Cu–Mn–Bi)₂.

У субальпійському поясі тільки в одній пробі (№ 12, урочище Перемичка) у сніговому покриві встановлено підвищений вміст Zn та As. У середньогірному поясі виявлено ширший спектр елементів з підвищеними концентраціями – Hg, Cr, Co, As (гора Виднога).

Висновки. Вивчення складу снігу дозволяє достатньо об'єктивно оцінити характер забруднення атмосферного повітря. За результатами опробування снігового покриву було розраховано коефіцієнти концентрації хімічних елементів, що дало можливість провести орієнтовну гігієнічну оцінку забруднення повітряного басейну території КБЗ. Концентрація всіх елементів не перевищує ГДК для повітря.

За розрахованим сумарним показником забруднення (*Zc* відносно фонового), для різних висотних поясів КБЗ встановлено, що у середньогірному поясі *Zc* становить 28,7, у субальпійському поясі – 8,3. Знаючи, що низький *Zc* для снігового покриву – 32–64 зроблено висновок, що сніговий покрив КБЗ є незабрудненим і може слугувати еталоном для геохімічної оцінки опадів. Для різних висотних зон складено формулу сумарного показника забруднення (*Zc*): для субальпійського поясу – Zn₄–As₃–(Cu–Mn)₂; для середньогірного поясу – Hg₆–Cr₅–Co₄–As₃–(Cu–Mn–Bi)₂. Отримані геохімічні дані свідчать, що елементів з підвищеними (відносно фонових) концентраціями більше у середньогірному висотному поясі.

Надійшла 05.09.2013

Література

1. Андросова Н.К. Геолого-экологические исследования и картографирование (Геоэкологическое картирование) : Учебное пособие. – М.: Изд-во РУДН, 2000. – 98 с.
2. Атмосфера : справочник / [под ред. Ю.С. Седунова]. – Л., 1991. – 510 с.
3. Жовинський Е.Я. Геохімія об'єктів довкілля Карпатського біосферного заповідника / Е.Я. Жовинський, Н.О. Крюченко, П.С. Папарига – К. : ТОВ НВП "Інтерсервіс", 2013. – 100 с.
4. Методические рекомендации по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населенных пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве (5174–90). – М. : ИМГРЭ, 1990. – 9 с.

Крюченко Н.О., Жовинський Е.Я., Папарига П.С. Микроэлементный состав снежного покрова субальпийского и среднегорного высотных поясов Карпатского биосферного заповедника. Проанализировано содержание микроэлементов в снежном покрове (март–апрель 2013 г.) Карпатского биосферного заповедника (КБЗ). Рассчитаны коэффициенты концентрации химических элементов, что дало возможность провести ориентировочную гигиеническую оценку загрязнения воздушного бассейна территории КБЗ. Концентрация всех элементов не превышает ГДК для воздуха. Рассчитан суммарный показатель загрязнения (относительно фонового) и сделан вывод, что снежный покров КБЗ незагрязнен и может служить эталоном для геохимической оценки влияния осадков. Для разных высотных зон составлена формула суммарного показателя загрязнения (*Zc*): для субальпийского пояса – Zn₄–As₃–(Cu–Mn)₂; для среднегорного пояса – Hg₆–Cr₅–Co₄–As₃–(Cu–Mn–Bi)₂. Полученные геохимические данные указывают на то, что в среднегорном высотном поясе спектр элементов с повышенными концентрациями шире.
Ключевые слова: микроэлементный состав, снежный покров, высотные пояса, показатель загрязнения.

Kryuchenko N.O., Zhovinsky E.Ya., Paparyga P.S. Microelement composition of snow cover of high mountain and middle mountain height belts of the Carpathians biosphere preserve. Maintenance of microelements in the snow cover (March–April 2013 year) of the Carpathians biosphere preserve (CBP) is analysed. The coefficients of concentration of chemical elements are calculated, that gave possibility to conduct the benchmark hygienical estimate of contamination of air pool of the maximum possible concentration (MPK) territory. Concentration of all elements does not exceed MPK for air. After the calculated total index of contamination (in relation to a background) a conclusion is done, that the snow cover CBP is unpolluted and can serve by a standard for geochemical estimation of precipitations. For different height areas the formula of total index of contamination is made: for a high mountain belt Zn₄–As₃–(Cu–Mn)₂; for a middle mountain belt – Hg₆–Cr₅–Co₄–As₃–(Cu–Mn–Bi)₂. Thus, the geochemical finding is indicated on more wide spectrum of elements (Hg, Cr, Co, As) with the promoted concentrations (in relation to a background) in a srednegornom height belt.
Keywords: trace-element composition, snow, high-altitude zones, the rate of pollution.