

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.41.04.050>

УДК 550.42 (477.87)

Н.О. Крюченко<sup>1</sup>, Е.Я. Жовинський<sup>1</sup>, П.С. Папарига<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення  
ім. М.П. Семененка НАН України  
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34  
E-mail: nataliya.kryuchenko@gmail.com

<sup>2</sup> Карпатський біосферний заповідник  
Міністерства охорони навколишнього природного середовища України  
90600, м. Рахів, Україна, вул. Красне Плесо, 77

## ГЕОХІМІЯ ҐРУНТІВ ДОЛИНИ НАРЦИСІВ ТА УРОЧИЩА СПІВАКОВЕ (ЗАКАРПАТТЯ)

Уперше виконано геохімічні дослідження екосистем нарциса вузьколистого (*Narcissus angustifolius* subsp. *Radiiflorus*, далі *N. angustifolius*) заповідних масивів Карпатського біосферного заповідника — Долини нарцисів (рівнинна частина) та урочище Співакове (низькогір'я). Визначено мікроелементний склад (Li, Be, Al, Cd, Sb, V, Cr, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Hg, Sr, Co, As, Sn, Se, Rb, Nb, Cs, Ba, Pb, Bi, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) ґрунтів та частин *N. angustifolius* (корені, цибулини, листя, квіти) (за даними ICP-MS). Складено ряди біологічного поглинання хімічних елементів *N. angustifolius*, завдяки чому виокремлено групи елементів: біологічного накопичення (Mn, Cu, Zn, Mo, Cd, Hg, Sn, Sb, Sr, Rb) та біологічного захоплення різними частинами *N. angustifolius*. Установлено, у *N. angustifolius* масиву Долина нарцисів максимальне накопичення мікроелементів відбувається у корінні і листі, а урочища Співакове — у квітах. Порівняння отриманих даних *N. angustifolius*, дало змогу виділити групу елементів енергійного накопичення ( $A_x$ ): масив Долина нарцисів — Sn (23), Cd (6), Sb (5), урочище Співакове — Sn (16), Sr (13), Zn (5), Rb (2). Проаналізовано надходження кожного елемента у *N. angustifolius* та встановлено їх необхідність для існування екосистеми. На основі аналізу хімічного складу ґрунтовірних порід, ґрунтів та *N. angustifolius* припущено, що їхнє щільне зростання у масиві Долина нарцисів пов'язано з наявністю вигорлат-гутинських ефузивів (андезитів, базальтів та їхніх туфів), суглинисто-супіщаних буроземних ґрунтів, які є оптимальними за геохімічним складом для зростання нарцисів.

**Ключові слова:** геохімія довкілля, нарцис вузьколистий (*N. angustifolius*), масив Долина нарцисів, урочище Співакове, мікроелементний склад, біологічне накопичення, біологічне захоплення.

**Вступ.** Дослідження геохімічних особливостей умов зростання нарциса вузьколистого (*Narcissus angustifolius* subsp. *Radiiflorus*, далі *N. angustifolius*) у природних умовах мають велике значення для вирішення питань їх збереження та відновлення. У статті розглянуто дві території зростання — рівнинний ландшафт (масив Долина нарцисів) та низькогірний (урочище Співакове) Карпатського біосферного заповідника (КБЗ).

Популяція *N. angustifolius* масиву Долина нарцисів, унікальна тим, що знаходиться не в

горах, а на рівнині 180—200 м над рівнем моря (н. р. м.) — єдине місце у світі, де нарциси ростуть у природних рівнинних умовах. Нарциси занесені до Червоної книги як види рослин, що зникають. Після приєднання до складу КБЗ (1979) Долину нарцисів включено до зони регульованого заповідного режиму [14].

Подібні природні об'єкти збереглися в Альпах, гірських районах Румунії та деяких Балканських країнах, але вони менші за площею і розташовані на висоті понад 1000 м н. р. м. Донині прикладів комплексного дослідження (біологічного, геохімічного) ареалів поширення нарцисів не виконували. Лучні угруповання масиву Долини нарцисів були сформовані під

© Н.О. КРЮЧЕНКО, Е.Я. ЖОВИНСЬКИЙ,  
П.С. ПАПАРИГА, 2019

впливом багатівікового антропогенного навантаження. Протягом століть тут здійснювали деякі види традиційного господарювання: сінокосіння, випас худоби, вирубку деревно-чагарникової рослинності тощо [2, 9]. Нами вперше застосовано комплексний біо- та геосистемний підхід до вивчення *N. angustifolius*, одного з найрідкісніших представників природної флори, що трапляється в Україні лише на території Закарпаття.

На сьогодні актуальним є питання переходу від природних до природно-антропогенних геосистем шляхом геохімічних змін. Тому окрім біологічних особливостей зростання *N. angustifolius* необхідно визначити геохімічні особливості довкілля. Отримані результати складуть основу подальших еколого-геохімічних моніторингових досліджень.

Для досягнення поставленої мети виконано такі завдання: проаналізовано геологічні, ландшафтно-геохімічні умови територій досліджень; виконано польові маршрути, відібрано проби ґрунту та *N. angustifolius* для визначення хімічних елементів на різних ділянках досліджень; виконано аналітичні лабораторні роботи з визначенням вмісту хімічних елементів; здійснено комп'ютерну обробку отриманих результатів; розраховано коефіцієнти біологічного поглинання хімічних елементів різними частинами *N. angustifolius*; встановлено асоціації елементів енергійного біологічного накопичення *N. angustifolius* кожної ділянки, зроблено припущення щодо умов щільного зростання нарцисів.

**Об'єктом досліджень** є геохімія об'єктів довкілля екосистем *N. angustifolius* (ґрунти, *N. angustifolius*), мікроелементний склад *N. angustifolius* та його частин (коренів, цибулин, листя, квітів) на трьох ділянках Закарпаття — рівнинній: масив Долина нарцисів (урочище Кіреши та Долина нарцисів) та низькогірній — урочище Співакове.

**Характеристика території досліджень.** Територія досліджень охоплює три ділянки — дві у межах масиву Долина нарцисів (урочище Кіреши — 300 м на схід від границі с. Кіреши, не охороняється КБЗ, та Долина нарцисів — 800 м на південний захід від першої ділянки (рис. 1), охороняється КБЗ) і урочище Співакове (Рахівський масив) КБЗ.

Заповідний масив Долина нарцисів розташований в урочищі Кіреші, в 4 км від м. Хуст і належить до складу Карпатського біосферного

заповідника. Масив займає передгірну частину на висоті 170—180 м н. р. м. у західній частині Хустсько-Солотвинської долини на стародавній терасі Тиси. Заповідна територія займає площу 256,2 га у межах рівнинної ділянки заплави р. Хустець, однак суцільна площа цвітіння нарцисів близько 60 га. На території заповідника зростають 500 різновидів рослин, 22 з них занесені до Червоної книги України [10, 14].

Урочище Співакове розташоване на 1200—1400 м від м. Рахів угору за потоком Кам'яний (ліва частина водозбірного басейну). Місце зростання нарцисів (3—5 соток) — природний ареал на висоті 800—900 м н. р. м.

**Наукова гіпотеза зростання *N. angustifolius* у Долині нарцисів.** Вважається, що батьківщиною *N. angustifolius* були гірські луки європейських, середземноморських і широколистяних областей: в Альпах від Провансу до Нижньої Австрії, а також у Карпатських горах.

Існує багато легенд про його появу на цьому місці. Науково обґрунтована гіпотеза щодо міграції *N. angustifolius* у плейстоцені з високогірних районів Українських Карпат на Середньодунайську низовину, де він зберігся на сьогодні в рефугіумах льодовикового періоду (рис. 2). Свідченням на користь цієї гіпотези є багато палеоботанічних і палеонтологічних знахідок. Учені припускають [11, 16], що унаслідок певних геологічних катаклізмів льодовик, сповзаючи з гір, захопив цілий пласт родючих порід з гірськими рослинами, серед яких були нарциси. На сьогодні Долина нарцисів є найчастіше відвідуваним заповідним масивом КБЗ. Цвітіння в Долині нарцисів починається у першій половині травня та триває близько двох тижнів.

**Геологічна позиція.** Ділянки досліджень розташовані у Закарпатському неогеновому прогині, на південному заході від Карпатської гірської споруди. Це накладена структура, що залягає на різновікових (палеозойських, мезозойських та палеогенових) утвореннях. Донеогеновий комплекс представлений різнофациальними палеозойськими та мезозой-кайнозойськими породами складної блоково-насувної будови [3, 17].

Ділянки досліджень розташовані у межах Великобичківської (ур. Співакове) та Лесарненської (Кіреши, Долина нарцисів) зон [3, 6].

Великобичківська зона (ур. Співакове) — міоценовий комплекс, що незгідно залягає безпосередньо на утвореннях палеогенового флішу. Ця зона характеризується тим, що з-під

флішу виступають кристалічні сланці і мармури протерозою. Фліш представлено перешаруванням пісковиків, аргілітів, алевролітів, що відіграють неоднакову роль у побудові різноманітних структурно-фаціальних елементів. До складу нижньокрейдового флішу входять конгломерати, вапняки і мергелі. Фліш товщиною понад 1000 м — це ритмічне перешарування зеленкувато-сірих та червоних аргілітів, алевролітів, пісковиків і мергелів із поодинокими горизонтами або пластами зеленкувато-білих туфів [13]. Стратиграфічно вище залягає олігоценний комплекс, представлений у нижній частині товщею чорних аргілітів з прошарками алевролітів, пісковиків і мергелів, а у верхній — переважно сірими пісковиками. Тут утворились бурі гірсько-лісові щебенюваті ґрунти, на яких зростають буково-ялицеві ліси (рис. 3).

Лесарненська зона (масив Долина нарцисів). У геологічному фундаменті поширені вигорлат-гутинські ефузиви — вулканічні породи, переважно андезити, базальти та їх туфи. Характерні гірські акумулятивно-денудаційні ландшафти на палеогеново-крейдовому фліші і неогенових вулканічних породах [3].

Ландшафти середньо- і високотерасові суглинисто-супіщано-галечникові з буроземно-

підзолистими ґрунтами і буковими дібровами. На всій території Закарпаття ці ґрунти поширені лише на ділянці від м. Хуст до м. Тячів та південніше м. Мукачево [7].

**Методика опробування.** Спостереження та збір матеріалу було виконано протягом 2014—2018 рр. на модельних популяціях *N. angustifolius*: двох ділянок — Долина нарцисів і Кіреши, — розташованих у рівнинній (180 м н. р. м) та низькогірній (800 м н. р. м.) зонах Українських Карпат. Всього відібрано 30 особин квітів та 60 проб ґрунту. У процесі виконання роботи застосовано стаціонарні, напівстаціонарні, маршрутні і лабораторні методи дослідження.

Для комплексного вивчення хімічного складу нарцисів виконано літо- та біогеохімічне випробування. Відбір проб поверхневих відкладів (ґрунтів) виконано з глибини 0—8 см у місцях відбору фітопроб. Під час фітовипробування *N. Angustifolius* відібрано квіти, листя (разом із стеблом), цибулини і корені. Відібрані проби висушували до повітряно-сухого стану, розтирали та просіювали на капроновому ситі з розміром отворів 2 мм, потім квартували та розділяли на лабораторні наважки і дублікати.

Пробопідготовка відбувалась так: до 0,5 г проби додавали 0,5 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O та 10 см<sup>3</sup> концен-

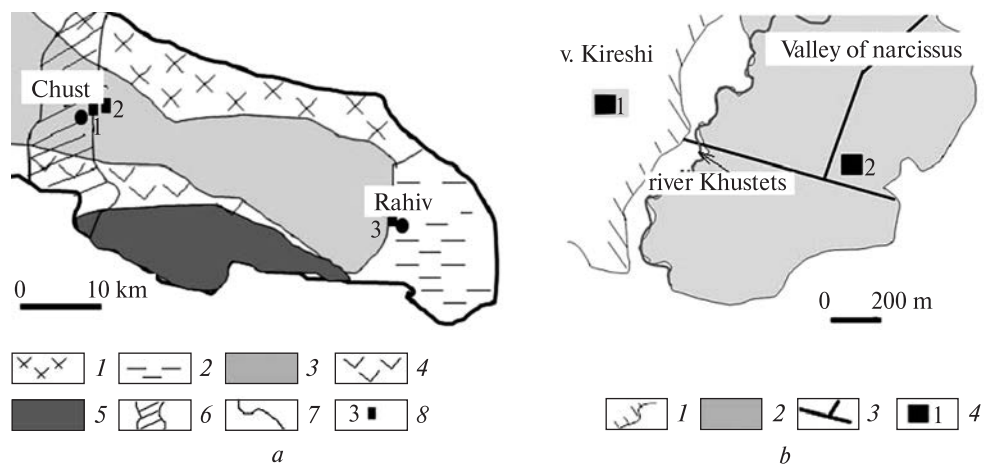


Рис. 1. Схема структурно-фаціального районування фундаменту Закарпатського прогину (за даними [5]) з розташуванням ділянок досліджень: а — структурно-фаціальні зони: 1 — П'єнінська, 2 — Великочичківська, 3 — Лесарненська, 4 — Сокирницька, 5 — Шаянська; б — границя поширення вигорлат-гутинських ефузивів; 7 — межі зон; 8 — ділянки досліджень та їх номери: 1 — Кіреши, 2 — Долина нарцисів, 3 — ур. Співакове; б — знаходження ділянок досліджень Долини нарцисів: 1 — границі масиву КБЗ "Долина нарцисів", 2 — територія масиву КБЗ "Долина нарцисів", 3 — дороги, 4 — ділянки досліджень та їх номери: 1 — Кіреши, 2 — Долина нарцисів

Fig. 1. Scheme of structural-facial zoning of the Transcarpathian basement (according to [5]) with the location of the studied sites (a): structural and facial zones: 1 — Pienin, 2 — Velykobyckiv, 3 — Lesarnensk, 4 — Sokyrynysk, 5 — Shayansk; 6 — border of distribution of Vyorlat-Hutyn effusives; 7 — zone boundaries; 8 — studied sites and their numbers: 1 — Kireshi, 2 — Narcissus Valley, 3 — Spivakove tract; b — location of the Narcissus Valley studied sites: 1 — boundaries of the Narcissus Valley of Carpathian Biosphere Reserve (CBR), 2 — territory of the Narcissus Valley massif of CBR, 3 — roads, 4 — studied sites and their numbers: 1 — Kireshi, 2 — Narcissus Valley

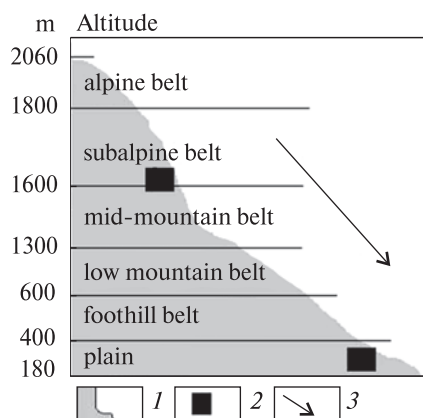


Рис. 2. Схема гіпотетичних шляхів міграції нарцису із високогір'я на рівнину в льодовиковий період (за даними [11]): 1 — гірський схил, 2 — розташування *N. angustifolius* до льодовика і після, 3 — напрям міграції *N. angustifolius*

Fig. 2. The scheme of hypothetical ways of migration of narcissus from the highlands to the plain in the Ice Age (according to [11]): 1 — mountain slope, 2 — location of *N. angustifolius* before and after glacier, 3 — direction of migration of *N. angustifolius*

трованого розчину  $\text{HNO}_3$ . За температури  $80^\circ\text{C}$  нагрівали дві години, 15 хв охолоджували та додавали  $\text{H}_2\text{O}_2$ , після чого нагрівали 1 годину, фільтрували і додавали  $\text{H}_2\text{O}$  до  $50\text{ cm}^3$ . Проби здавали в лабораторію для аналітичних досліджень.

Проби було підготовлено за загальноприйнятими методиками, аналітичні визначення виконано за допомогою методу мас-спектрометричного аналізу з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS), який є сучасним високочутливим (до  $10^{-10}\%$ ) методом визначення концентрацій елементів у різних об'єктах (Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення (ІГМР) ім. М.П. Семененка НАН України). Отримано дані про хімічний склад рослин і ґрунтів (41 хімічний елемент).

Вміст рухомих форм хімічних елементів визначено за допомогою атомно-абсорбційного методу у відділі пошукової та екологічної геохімії ІГМР НАН України. Фізико-хімічний аналіз проб об'єктів довкілля виконано у лабораторії екологічного моніторингу Карпатського біосферного заповідника. Отримані дані оброблено статистичними методами.

У ході обробки аналітичних даних рослинності використано важливий показник — коефіцієнт біологічного поглинання ( $A_x$ ) [8]. Інтенсивність поглинання характеризується відношенням вмісту елемента в золі рослин до його вмісту у ґрунті (гірській породі):  $A_x = I_x/n_x$ ,

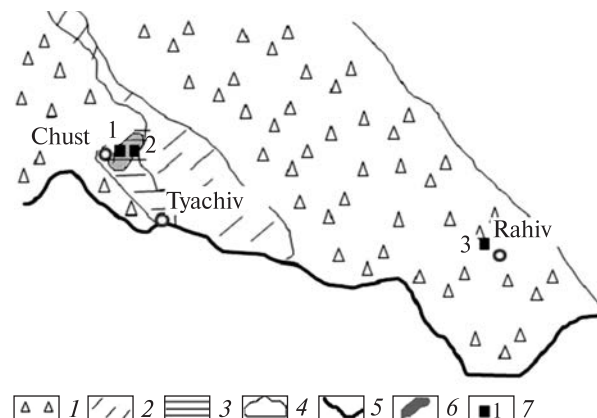


Рис. 3. Схема ландшафтного районування ділянок досліджень (за даними [7]): 1 — середньогір'я з елювіально-делювіальними відкладами на палеогено-крейдовому фліші, 2 — низькогір'я з елювіально-делювіальними відкладами на неогеново-палеогеновому фліші, бурі гірсько-лісові щебенюваті ґрунти, смереково-ялицеві бучини і вторинні луки; 3 — гірські акумулятивно-денудаційні ландшафтні місцевості на палеогеново-крейдовому фліші і неогенових вулканічних породах, середньо- і високотерасові суглинисто-супіщано-галечникові поверхні з буроземно-підзолистими ґрунтами, буковими дібровами, 4 — границі ландшафтів, 5 — границя України, 6 — заповідний масив КБЗ "Долина нарцисів", 7 — ділянки досліджень та їхні номери (див. рис. 1, а)

Fig. 3. Scheme of landscape zoning of studied sites (according to [7]): 1 — middle mountains with eluvial-delluvial deposits on the Paleogene-Cretaceous flysch, 2 — low mountains with eluvial-delluvial deposits on the Neogene-Paleogene flysch, brown mountain-forest gravelly soils, spruce-beech and lime-leaves; 3 — mountain accumulation-denudation landscapes on Paleogene-Cretaceous flysch and Neogene volcanic rocks, medium- and high-terraced loamy-sandy-gravelly surfaces with brownish-podzolic soils, beech-woods, 4 — borders of landscapes, 5 — the border of Ukraine, 6 — Narcissus Valley protected massif of Carpathian Biosphere Reserve, 7 — sites and their numbers (see Fig. 1, a)

де  $I_x$  — вміст елемента в золі рослин,  $n_x$  — у ґрунті, на якому росте ця рослина.

Для кількісного виразу загальної здатності частин рослин до концентрування мікроелементів використано показник "біогеохімічна активність виду" (БХА, англ. *BCA*), що визначається як сума коефіцієнтів біологічного поглинання окремих елементів:  $BCA = \sum A_x$  [1].

**Морфологічні характеристики *N. angustifolius***  
Проаналізовано морфологічні характеристики *N. angustifolius* із заповідного масиву Долина нарцисів та ур. Співакове відповідно: цибулина — довжина 3,7:2,8 см, ширина 1,9:1,5 см, вага 6,7:3,4 г; листя — довжина 39:25 см, ширина 0,8:0,6 см; стебло — висота 49:35 см,



квітка — діаметр 7:6 см. Тобто *N. angustifolius* заповідного масиву Долина нарцисів більші, ніж в ур. Співакове. Окрім того, популяція нарцисів масиву Долина нарцисів дуже щільна, а в ур. Співакове зростають поодинокі квіти. Під час відбору проб в ур. Співакове було помічено підмерзання цибулин, що пов'язано з наявністю бурих гірських щебенюватих ґрунтів із великою кількістю супіщанистої складової, а ґрунти масиву Долина нарцисів — алювіальні дерново-буроземні глейові, переважно середньо- та легкоглинистого гранулометричного складу на сучасному алювії, що є оптимальним для зростання *N. angustifolius*. Після закінчення цвітіння (друга половина травня) нарциси потребують багато вологи, як у Долині нарцисів, а в ур. Співакове вологи набагато менше.

За даними біологів, є велика різниця між *N. angustifolius*, що зростають в умовах низовини (масив Долина Нарцисів) і вище (ур. Співакове): в умовах низовини переважає насінневе поновлення популяцій, а в низькогірному та високогірному поясі — вегетативне [16].

**Результати та обговорення.** Розглядаючи питання поширення *N. angustifolius* ми проаналізували ґрунт на кислотність і вміст основних елементів (азот, фосфор, калій). Найбільше *N. angustifolius* потребують фосфору і калію в ґрунті [15]. Калій потрібний для вироблення рослиною крохмалю і цукру. Зростання коренів в основному стимулюється наявністю фосфору, він же відповідає за цвітіння. Азот є основним елементом, який сприяє зростанню рослин. У твердій фазі ґрунту завжди присутні, в порівняно невеликій кількості, важкорозчинні солі фосфорної кислоти (фосфати кальцію, магнію, заліза і алюмінію), а в деяких ґрунтах значною може бути кількість малорозчинних карбонатів кальцію, магнію і сульфату кальцію [7, 15]. У ґрунті постійно тривають процеси перетворення важкорозчинних сполук на легкорозчинні, більш доступні рослинам. Одночасно відбуваються і зворотні процеси. Азот практично повністю міститься в органічній частині ґрунту, вуглець, фосфор, сірка, кисень і водень — як у мінеральній, так і в органічній, а всі інші з зазначених вище елементів — в мінеральній частині [12].

Для ґрунтів ур. Співакове (рН 5,5—6,8) ґрунтоутвірною породою є алювій-делювій флішу кристалічних порід Рахівського масиву. У процесі вивітрювання цих порід утворюються переважно суглинисті відклади, лише з крупно-

зернистих пісковиків рахівської світи формуються супіски та піски. Гірські породи, на яких утворюються бурі гірсько-лісові ґрунти, дуже бідні на сполуки кальцію та багаті на поживні речовини, особливо фосфор (0,1 %); вміст азоту — 0,002 %, калію — 1,3 % [12]. Однак незадовільні фізико-хімічні властивості ґрунту зумовлюють низьку рухомість елементів і доступність їх для рослин. Висока обмінна кислотність буроземів пов'язана зі значною кількістю рухомого алюмінію у поглинальному комплексі ґрунту (від 1,5 до 15,0 мг-екв на 100 г ґрунту). Рухомий алюміній токсичний для багатьох рослин і призводить до зменшення їх кількості [15]. Цим можна пояснити нещільне зростання *N. angustifolius*.

Для ґрунтів масиву Долина нарцисів (рН 5,0—6,5) материнськими є магматичні породи, переважно середні (андезити та ін.) Вигорлат-Гутинського хребта.

ґрунти — суглинисто-супіщано-галечникові буроземно-підзолисті, що мають підвищену родючість. Вони містять понад 5 % гумусу, є слабкислими (рН 5,5—6,5), вміст поглинених катіонів кальцію — 12,4—14,8, а магнію — 1,6—2,4 мг-екв/100 г ґрунту; відносно багаті на азот (0,13—0,29 %) та калій (1,9—2,69 %), вміст фосфору — 0,13 % [11—13].

За високого вмісту гумусу утворюються органометалеві комплекси з різним ступенем рухомості. Інтенсивний промивний режим і низькі значення рН призводять до того, що сполуки важких металів розчиняються і переходять в іонну форму. Тобто для *N. angustifolius*, які зростають на суглинисто-супіщаних ґрунтах масиву Долина нарцисів, умови кращі, ніж на піщаних ур. Співакове. Це можна пояснити так: до складу дрібнодисперсної мулистій фракції входять переважно первинні і вторинні алюмосилікатні мінерали, тому в ній більше заліза, кальцію, магнію, калію, натрію, фосфору та інших елементів живлення (масив Долина нарцисів). У зв'язку з цим суглинистий ґрунт багатший на елементи живлення, ніж піщаний і супіщаний. Дрібнодисперсні мінерали ґрунту (глинисті), разом із органічною речовиною обумовлюють його поглинальну здатність. Отже, механічний склад ґрунту істотно визначає багато важливих його властивостей — вміст елементів живлення (Ca, Mg, K, P, Fe, мікроелементів), поглинальну здатність, фізичні параметри (вологоємність, водопроникність, повітряний і тепловий режим).

Таблиця 1. Ряди біологічного поглинання хімічних елементів *N. angustifolius*  
 Table 1. The series of biological absorption of chemical elements by *N. angustifolius*

Частина рослини	Елементи біологічного накопичення				Елементи біологічного захоплення		
	енергійного		сильного		середнього		слабкого
	Коефіцієнти біологічного поглинання						
	>10,0	9,9—5,0	4,9—2,0	1,9—1,0	0,9—0,1		<0,1
<i>Кіреши</i>							
Квіти	Sn	—	Cd, Sb	—	Mn, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Hg, Sr	Li, Be, Al, V, Cr, Fe, Co, As, Se, Rb, Nb, Cs, Ba, Pb, Bi, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	
Листя	Sn	Cd, Sb	Ag, Sr	Zn	Mn, Ni, Cu, Rb, Nb, Ba, Hg	Li, Be, Al, V, Cr, Fe, Co, As, Se, Mo, Cs, Bi, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	
Цибулини	—	Sb	—	Cd, Sn, Se	Mn, Ni, Cu, Zn, As, Pb, Mo, Ag, Ba, Cr	Li, Co, Se, Cs, Nb, Pb, Bi, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	
Коріння	Cd, Sb	—	Cu	Mn, Co, Ni, Zn, Rb, Nb, Ag, Sn, Hg, Sr, Y	Li, Be, Al, V, Cr, Fe, As, Se, Mo, Cs, Ba, Nb, Bi, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	—	
<i>Долина нарцисів</i>							
Квіти	Sn	—	Cd, Sb	—	Mn, Ni, Cu, Zn, Rb, Mo, Ag, Sr	Li, Be, Al, V, Cr, Fe, Co, As, Se, Ba, Hg, Pb, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	
Листя	Sn	—	Cd, Sb, Sr	—	Mn, Ni, Cu, Zn, Rb, Mo, Ag, Ba, Hg	Li, Be, Al, V, Cr, Fe, Co, As, Se, Nb, Cs, Pb, Bi, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	
Цибулини	—	—	—	Ag, Cd, Sn, Sb	Mn, Ni, Cu, Zn, Rb, Mo, Ag, Ba, Hg, Sr	Li, Be, Al, V, Cr, Fe, Co, As, Se, Nb, Cs, Pb, Bi, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	
Коріння	Sb	Cd	Cu, Zn, Nb, Sn, Sr	Mn, Co, Ni, Rb, Ag	Li, Be, Al, V, Cr, Fe, As, Se, V, Cs, Ba, Bi, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	—	
<i>Уроцище Співакове</i>							
Квіти	Cd	Sn	Zn, Sr	Rb, Sb	Mn, Ni, Cu, Mo, Ag, Ba, Hg	Li, Be, Al, V, Cr, Fe, Co, As, Se, Pb, Bi, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	
Листя	—	Cd, Zn, Sr	—	Zn, Ag	Mn, Ni, Cu, Rb, Sb, Ba, Hg	Li, Be, Al, V, Cr, Fe, Co, As, Se, Nb, Mo, Cs, Pb, Bi, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	
Цибулини	—	Cd	Sb, Sr	Zn, Rb, Nb, Mo, Ag, Sn	Be, Mn, Co, V, Cu, As, Se, Ba, Hg, Pb, Bi	Li, Al, V, Cr, Fe, Cs, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	

Примітка. Прочерк — не встановлено.

Note. Dash — non-detected.

*Мікроелементний склад ґрунтів і нарцисів.*  
 Проаналізовано вміст мікроелементів у ґрунті (рН 5,0—6,8) на глибині 0—8 см. З метою визначення пріоритетних для зростання *N. angustifolius* елементів обчислено  $A_x$ , що дає змогу

виявити місцеві риси біологічного поглинання хімічних елементів частинами рослин (квіти, листя, цибулина, корінь) та їх біогеохімічну специфіку. Всі елементи за інтенсивністю біологічного поглинання було розділено на дві

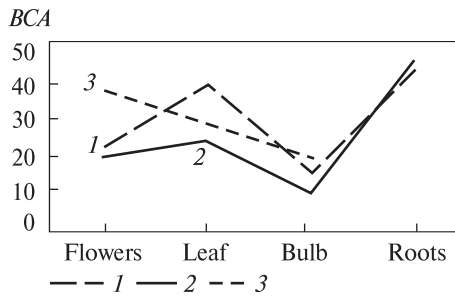


Рис. 4. Графік біогеохімічної активності виду (BCA) частин *N. angustifolius* досліджуваних ділянок: 1 — Кіреши, 2 — Долина нарцисів, 3 — ур. Співакове  
 Fig. 4. Graph of biogeochemical activity of the species (BCA) of parts of *N. angustifolius* of the studied areas: 1 — Kireshi, 2 — Narcissus Valley, 3 — Spivakove tract

групи — елементи біологічного накопичення та елементи біологічного захоплення. До першої належать ті, концентрація яких у золі більша, ніж у ґрунті ( $A_x > 1$ ), їх накопичує жива речовина (відбувається вибіркоче надходження елементів із ґрунту), до другої — ті, що є лише захопленими ( $A_x < 1$ ) [8].

Кожну групу поділено на підгрупи: накопичення енергійне ( $A_x$  — 5—10 та більше) і сильне ( $A_x$  — 4,9—1,0); захоплення середнє ( $A_x$  — 0,9—0,1) і слабке ( $A_x$  — <0,1). Розрахункові дані наведено у табл. 1, де вказано накопичення хіміч-

них елементів частинами *N. angustifolius* для досліджуваних ділянок.

За допомогою коефіцієнта БХА [1] ми виявили інтенсивність біогенної акумуляції елементів різними частинами *N. angustifolius* досліджуваних ділянок (рис. 4).

Для заповідного масиву Долина нарцисів виявлена одна тенденція — в корінні і листях *N. angustifolius* біогеохімічна активність вища, ніж у цибулинах та квітах. Однак на ділянці Кіреши показник БХА вищий, ніж на ділянці Долина нарцисів, і зменшується в ряду: коріння (48) — листя (40:22) — квіти (24:18) — цибулина (15:10).

*N. angustifolius* ур. Співакове мають інший характер біогеохімічної активності — вона зменшується в ряду: квіти (38) — листя (29) — цибулина — (19). Тобто, у *N. angustifolius* Долини нарцисів максимальна біогеохімічна активність коренів і листя, а в ур. Співакове — у квітів.

Цікаво було визначити ступінь надходження елементів до кожної частини рослини шляхом розрахунку коефіцієнтів біологічного поглинання ( $A_x$ ). Проаналізувавши мікроелементний склад *N. angustifolius* ми обрали групу елементів, де  $A_x$  від 0,1 та вище — Mn, Cu, Zn, Mo, Cd, Hg, Sn, Sb, Sr, Rb (табл. 2).

Таблиця 2. Коефіцієнти біологічного поглинання мікроелементів частинами *N. angustifolius*  
 Table 2. The coefficients of biological absorption of trace elements by parts of *N. angustifolius*

Об'єкт досліджень	Mn	Cu	Zn	Mo	Cd	Hg	Sn	Sb	Sr	Rb
<i>Кіреши</i>										
Квіти ( $A_x$ )	0,8	0,2	0,5	0,7	<b>2,1</b>	0,4	<b>1,0</b>	1,9	<b>3,4</b>	0,1
Листя ( $A_x$ )	0,5	0,7	<b>1,0</b>	0,0	<b>4,7</b>	0,4	<b>18,9</b>	<b>3,1</b>	<b>7,2</b>	0,3
Цибулини ( $A_x$ )	0,2	0,3	0,6	0,3	<b>1,7</b>	0,2	<b>1,0</b>	0,4	<b>2,4</b>	0,3
Коріння ( $A_x$ )	<b>1,2</b>	<b>2,1</b>	<b>1,5</b>	0,7	<b>5,4</b>	1,0	<b>15,6</b>	<b>3,0</b>	<b>4,0</b>	<b>1,0</b>
Ґрунт, мг/кг	176,2	2,95	12,93	0,18	0,07	0,022	2,56	0,007	8,415	26,5
<i>Долина нарцисів</i>										
Квіти ( $A_x$ )	0,9	0,4	0,6	0,5	<b>1,9</b>	0,1	<b>10,1</b>	<b>2,1</b>	0,6	0,3
Листя ( $A_x$ )	0,3	0,2	0,8	0,5	<b>3,4</b>	0,3	<b>11,9</b>	<b>2,0</b>	<b>3,0</b>	0,5
Цибулини ( $A_x$ )	0,1	0,6	0,5	0,5	<b>1,2</b>	0,3	<b>1,5</b>	<b>1,2</b>	0,7	0,7
Коріння ( $A_x$ )	<b>1,1</b>	<b>2,1</b>	<b>1,8</b>	0,7	<b>6,1</b>	0,9	<b>2,7</b>	<b>7,8</b>	<b>1,9</b>	<b>1,2</b>
Ґрунт, мг/кг	213,5	3,2	14,57	0,22	0,09	0,027	2,56	0,004	21,29	27,95
<i>Урочище Співакове</i>										
Квіти ( $A_x$ )	0,3	0,5	<b>2,1</b>	0,1	<b>18,5</b>	0,3	<b>8,2</b>	<b>1,0</b>	<b>3,5</b>	0,9
Листя ( $A_x$ )	0,1	0,2	<b>1,3</b>	0,0	<b>9,3</b>	0,3	<b>7,5</b>	<b>1,0</b>	<b>6,2</b>	0,6
Цибулини ( $A_x$ )	0,1	0,5	<b>1,4</b>	0,2	<b>4,9</b>	0,3	<b>1,0</b>	<b>3,0</b>	<b>3,8</b>	0,3
Ґрунт, мг/кг	272,1	6,31	12,98	0,32	0,11	0,035	2,56	0,01	12,04	18,97

Примітка. Жирним шрифтом наведено значення  $A_x > 1$ .

Note.  $A_x > 1$  value is shown in bold.

Установлено пріоритетні елементи накопичення *N. angustifolius* Долини нарцисів: коріння: Mn (1,1–1,2), Cu (2,1), Zn (1,5–1,8), Cd (5–9), Sb (3–7), Sr (4–2), Rb (1,0–1,2), листя — Sn (11–18), Sr (3–7), квіти і цибулини мають проміжне значення; ур. Співакове: *N. angustifolius* не накопичують Mn, Cu, квіти — Cd (18,5), Sn (8,2), Zn (2,1), листя — Sr (6,2), цибулини мають проміжні значення.

Тобто, корені *N. angustifolius* масиву Долина нарцисів енергійно накопичують Cd, Sb, Cu, Zn, Nb, Sn, Sr та сильно — Mn, Co, Ni, Zn, Rb, Nb, Ag, Sn, Hg, Sr, Y. Всі інші елементи входять до групи середнього біологічного захоплення. Цибулини сильно накопичують Sb, Cd, Sn, Se, Ag, листя — Sn, Cd, Sb, Ag, Sr, Zn, квіти — Sn, Cd, Sb. Тобто є група елементів, які енергійно та сильно накопичуються всіма частинами рослини — Cd, Sn, Sb, Cu.

На ділянці ур. Співакове не було відібрано коренів *N. angustifolius*, тому аналізувати довелося без цієї частини рослини: елементи сильного біологічного накопичення: цибулина — Cd, Sb, Sr, листя — Cd, Zn, Sr, квіти — Cd, Sn, Zn, Sr. Тут енергійно накопичуються у всіх частинах рослини Cd, Sb, Sr, Zn. Вміст Cu в ґрунті ділянки ур. Співакове удвічі вищий, ніж масиву Долина нарцисів, але він є елементом лише біологічного захоплення *N. angustifolius*, а не накопичення.

З рідкісних елементів елементом сильного біологічного накопичення та середнього захоплення ( $A_x$  0,1–1,2) є Rb — виявлено у всіх частинах *N. angustifolius* на всіх ділянках досліджень. Вміст рубідію в ґрунтах Долини нарцисів становить 27–28 мг/кг, а в ур. Співакове — 18 мг/кг. Різним є ряд накопичення елемента — Долина нарцисів: корені — цибулини — листя — квіти; ур. Співакове: квіти — листя — цибулини. Річ у тім, що рубідій може частково замішувати калій [12]. Як і інші одновалентні катіони, його легко поглинає *N. angustifolius*. За калійного дефіциту рубідій може стимулювати ріст *N. angustifolius*, сприяти підтримці водного балансу тканин і оптимізації всмоктувальної сили коренів [15].

Щоб зробити порівняльний аналіз ступеня біологічного поглинання ( $A_x$ ) хімічних елементів *N. angustifolius* ми використали сумарний показник — квіти, корені та цибулини (в ур. Співакове корені не відібрано). Результати приведено на рис. 5.

Установлено групу елементів максимально поглинання ( $A_x$ ) *N. angustifolius* — ур. Співа-

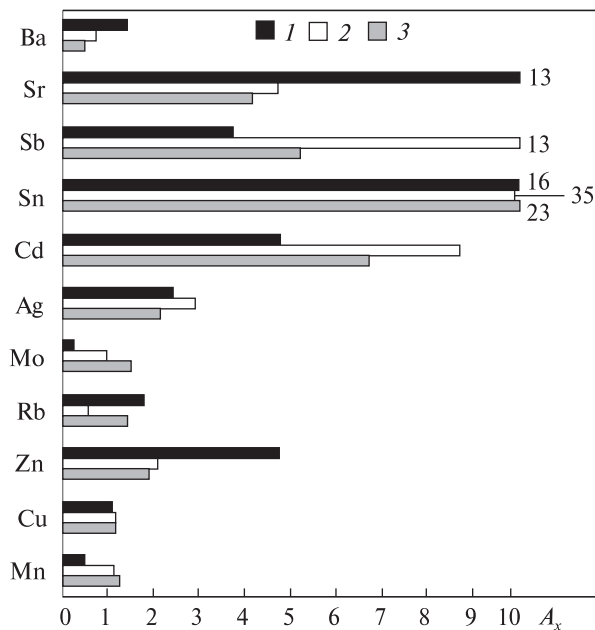


Рис. 5. Діаграма біологічного поглинання ( $A_x$ ) хімічних елементів *N. angustifolius* на ділянках досліджень: 1 — ур. Співакове, 2 — Кіреши, 3 — Долина нарцисів

Fig. 5. Diagram of biological absorption ( $A_x$ ) of chemical elements by *N. angustifolius* in the studied areas: 1 — Spivakove tract, 2 — Kireshe, 3 — Narcissus Valley

кове — Sn (16), Sr (13), Zn (4,8), Rb (2); Кіреши — Sn (35), Sb (13), Cd (8,8), Долина нарцисів — Sn (23), Cd (6,7) Sb (5.2). Тобто визначено групу елементів, які *N. angustifolius* інтенсивно вилучає з ґрунту, — масив Долина нарцисів — Sn, Sb, Cd, ур. Співакове — Sr, Sn, Zn, Rb.

Про механізми переходу важких металів до рослин відомо дуже мало. Рослини слабо засвоюють важкі метали через те, що вони існують у вигляді малорозчинних сполук. Наприклад, відомо, що за нестачі в рослинах заліза їхнє коріння виділяє у ґрунт фітосідерофори, які переводять у розчинний стан залізо-вмісні мінерали ґрунту [5]. Фітосідерофори сприяють і накопиченню в рослинах міді, цинку, марганцю. Доступність для рослин важких металів, пов'язаних із частинками ґрунту, підвищують ферменти редуктази (каталізують окиснювально-відновні процеси), які знаходяться в мембранах корневих клітин. У разі перенесення важких металів із коріння у надземні частини рослин зазвичай малорозчинні солі важких металів переміщуються судинною системою у вигляді комплексних сполук із органічними кислотами [5].

Вміст Sn у ґрунтах корелює з його вмістом у материнській породі, *N. angustifolius* легко



поглинають олово з ґрунтів. В умовах Карпат можна припустити, що Sn концентрується в біотитах. Мабуть, ступінь його накопичення *N. angustifolius* залежить від складу ґрунтів — вмісту піщаної або глинистої складових. З огляду на те, що вміст Sn в ґрунтах досліджуваних ділянок невеликий (2,56 мг/кг, кларк 10 мг/кг), надмірного його накопичення не відбувається. Sb є елементом сильного біологічного накопичення усіма частинами *N. angustifolius*, його розчинні форми активно надходять із ґрунту. За геохімічною поведінкою в *N. angustifolius* сурма подібна арсену: взаємодіє з головними групами білків і, можливо, бере участь у деяких ферментативних реакціях як конкурент життєво важливих метаболітів [12]. Так, у ґрунтах на ділянці Кіреші вміст Sb — 0,007 мг/кг (кларк 0,5 мг/кг), а в *N. angustifolius* — у 13 разів більше. Sn і Sb сприяють боротьбі з грибовими захворюваннями *N. angustifolius* [4].

Цинк є одним із найважливіших мікроелементів — він життєво необхідний для *N. angustifolius*, але потрібний у дуже малій кількості, оскільки пов'язаний із гормоном росту ауксином, низький рівень якого викликає затримку росту листя і пагонів [15]. Він відіграє важливу роль в утворенні і активності хлорофілу, бере участь у синтезі білка, важливий для вуглеводного обміну і поглинання вологи (рослини з нормальним рівнем цинку мають підвищену стійкість до посухи), окрім того елемент дає змогу переносити температурні перепади, допомагає перезимувати [12]. Вміст Zn в ґрунті досліджуваних ділянок — 12—15 мг/кг (кларк 50 мг/кг). Його інтенсивне поглинання *N. angustifolius* в ур. Співакове ( $A_x$  1,3—2,1) визначено необхідністю зберігати вологу у посушливих умовах.

Концентрація Cd залежить від рН ґрунтового розчину [12]: за кислішої реакції рослини

засвоюють кадмій краще, ніж за нейтральної або лужної. Так, ґрунти масиву Долина нарцисів мають рН 5,0—6,5, а в урочищі Кіреші рН 5,5—6,8. Вміст кадмію в ґрунтах Долини нарцисів становить 0,07—0,09 мг/кг (кларк 0,5 мг/кг), а накопичення ( $A_x$ ) *N. angustifolius* — 6,6—8,8, в урочищі Співакове — 4,8. Накопичення кадмію може бути пов'язано з необхідністю захисту від грибових захворювань [4], до яких схильні *N. angustifolius*.

**Висновки.** У ході комплексної (геолого-ландшафтна, біологічна, геохімічна) характеристики умов зростання *N. angustifolius* можна встановити декілька важливих факторів, які сприяють кращому зростанню: ґрунти масиву Долина нарцисів збагачені азотом, фосфором та калієм, порівняно з ґрунтами ур. Співакове; ґрунти масиву Долина нарцисів суглинисто-супіщані і сприяють накопиченню та утриманню необхідних мікроелементів, в ур. Співакове — піщані; кисліша реакція ґрунту (рН 5,0—6,5) Долини нарцисів забезпечує інтенсивніше надходження мікроелементів у рослини. Встановлено, що у *N. angustifolius* масиву Долина нарцисів максимальне накопичення мікроелементів відбувається у корінні і листі, а в урочищі Співакове — у квітах. Порівняння отриманих даних *N. angustifolius*, дало змогу виділити групу елементів енергійного накопичення ( $A_x$ ): масив Долина нарцисів — Sn (23), Cd (6,7), Sb (5,2), урочище Співакове — Sn (16), Sr (13), Zn (4,8), Rb (2). Проаналізовано надходження кожного елемента у *N. angustifolius* і встановлено їх необхідність для існування екосистеми. Одержані уперше результати геохімічних та біогеохімічних досліджень можуть скласти основу моніторингових досліджень для збереження унікальної та найбільшої на Європейському континенті рівнинної популяції рідкісного високогірного виду — нарцису вузьколистого (*Narcissus angustifolius* Curt.).

## ЛІТЕРАТУРА

1. Авессаломова И.А. Геохимические показатели при изучении ландшафтов. М.: Моск. гос. ун-т., 1978. 108 с.
2. Волощук М.І., Глеб Р.Ю., Кабаль М.В., Сухарюк Д.Д. Раритетні рослинні угруповання, що охороняються на території Карпатського біосферного заповідника. *Природа Карпат*. 2017. № 1. С. 28—36.
3. Габинет М.П., Кульчицкий Я.О., Матковский О.И. Геология и полезные ископаемые Украинских Карпат. Львов: Виша шк., 1976. Ч. 1. 200 с.
4. Гольшин Н.М. Фунгициды. М.: Колос, 1993. 319 с.
5. Душенков В., Раскин И. Фиторемедиация: зеленая революция в экологии. *Химия и жизнь — XXI век*. М.: Наука, 1999. 11. С. 48—49.
6. Лозиняк П., Місюра Я. Особливості геологічної будови донеогенового фундаменту Закарпатського прогину. *Геологія і геохімія горючих копалин*. 2010. № 3—4 (152—153). С. 73—84.
7. Національний атлас України. Відп. ред. Л.Г. Руденко. Київ: ДНВП Картографія, 2007. 440 с.

8. Перельман А.И. Геохимия. М.: Высшая шк., 1979. 423 с.
9. Покинчерета В.Ф., Волошук М.І., Піпаш Л.І., Папарига П.С. Актуальні проблеми збереження водно-болотних угідь Карпатського біосферного заповідника. *Природа Карпат*. 2016. № 1. С. 73—83.
10. Поп С.С. Природні ресурси Закарпаття. Ужгород: Ужгородський нац. ун-т, 2003. 296 с.
11. Природа Закарпатської області. Відп. ред. К.І. Геренчук. Львів: Вища шк., 1981. 156 с.
12. Справочник химика. Отв. Ред. Б.В. Никольский. М.: Химия, 1966. 1072 с.
13. Сушик Ю.Я. Геохимия зоны гипергенеза Украинских Карпат. Киев: Наук. думка, 1978. 210 с.
14. Устименко П.М., Дубина Д.В., Гамор Ф.Д. Рослинність заповідного масиву "Долина нарцисів": сучасний стан та динамічні тенденції. *Укр. ботаніч. журн.* 2007. **64**, № 2. С. 195—205.
15. Щербак А.П., Рудай И.Д. Плодородие почв, круговорот и баланс питательных веществ. М.: Колос, 1983. 189 с.
16. Kricsfalusi V.V., Komendar V.I. Ecological and biological features, ways of protection and regeneration of the natural area of *Narcissus angustifolius* Curt. in the basin of the Tisza river. *Tiscia an ecological journal*. Hungary: University of Szeged, 1985. **20**. С. 99—110.
17. Zhovinsky E.Ya., Kryuchenko N.O., Paparyha P.S. Geochemistry of Environmental Objects of the Carpathian Biosphere Reserve. Kyiv, 2013. 100 p.

Надійшла 15.10.2019

## REFERENCES

1. Avessalomova, I.A. (1978), *Geohimicheskie pokazateli pri izuchenii landshaftov*, Moskovskiy Gos. Univ., Moscow, RU, 108 p. [in Russian].
2. Voloshchuk, M.I., Gleb, R.Yu., Kabal, M.V. and Suharyuk, D.D. (2017), *Priroda Karpat*, No. 1, Rahiv, UA, pp. 28-36 [in Ukrainian].
3. Gabinet, M.P., Kulchitskii, Ya.O. and Matkovskii, O.I. (1976), *Geologiya i poleznye iskopaemye Ukrainskikh Karpat*, Vyscha shkola, Ch. 1, Lvov, UA, 200 p. [in Russian].
4. Golyshin, N.M. (1993), *Fungicydy*, Kolos, Moscow, RU, 319 p. [in Russian].
5. Dushenkov, V. and Raskin, I. (1999), *Himiya i zhyzn - XXI vek*, Vol. 11, Nauka, Moscow, RU, pp. 48-49 [in Russian].
6. Lozinyak, P. and Misyura, Y.A. (2010), *Geologiya i geohimiya goryuchyh kopalyn*, No. 3-4 (152-153), Lviv, UA, pp. 73-84 [in Ukrainian].
7. Rudenko, L.G. (ed.) (2007), *Nacionalniy atlas Ukrainy*, DNVP Kartografiya, Kyiv, UA, 440 p. [in Ukrainian].
8. Perelman, A.I. (1979), *Geohimiya*, Vysshaya shkola, Moscow, RU, 423 p. [in Russian].
9. Pokinchereta, V.F., Voloshchuk, M.I., Pipash, L.I. and Paparyha, P.S. (2016), *Priroda Karpat*, No. 1, Rahiv, UA, pp. 73-83 [in Ukrainian].
10. Pop, S.S. (2003), *Prirodni resursy Zakarpattya*, Uzhgorodskiy Nac. Univ., Uzhgorod, UA, 296 p. [in Ukrainian].
11. Gerenchuk, K.I. (eds) (1981), *Priroda Zakarpatskoiy oblasti*, Lviv Univ., Lviv, UA, 156 p. [in Ukrainian].
12. Nikol'skii, B.V. (ed.) (1966), *Spravochnik khimika*, Khimiia, Moscow, RU, 1072 p. [in Russian].
13. Sushchik, Yu.Ya. (1978), *Geohimiya zony gipergeneza Ukrainskikh Karpat*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 210 p. [in Russian].
14. Ustimenko, P.M., Dubina, D.V. and Gamor, F.D. (2007), *Ukrainskiy botanichniy zhurnal*, Vol. 64, No. 2. Kyiv, UA, pp. 195-205 [in Ukrainian].
15. Shcherbakov, A.P. and Rudaj, I.D. (1983), *Plodorodie pochv, krugovorot i balans pitatelnyh veshchestv*, Kolos, Moscow, RU, 189 p. [in Russian].
16. Kricsfalusi, V.V. and Komendar, V.I. (1985), *Tiscia an ecological journal*. University of Szeged, Hungary, **20**, pp. 99-110.
17. Zhovinsky, E.Ya., Kryuchenko, N.O. and Paparyha, P.S. (2013), *Geochemistry of environmental objects of the Carpathian biosphere reserve*, Nac. Acad. of Sci. of Ukraine, M.P. Semenenko Inst. of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation, Kyiv, UA, 100 p.

Received 15.10.2019

Н.О. Крюченко<sup>1</sup>, Э.Я. Жовинский<sup>1</sup>, П.С. Папарыга<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеновко НАН Украины  
03142, г. Киев, Украина, пр-т Акад. Палладина, 34  
E-mail: nataliya.kryuchenko@gmail.com

<sup>2</sup> Карпатский биосферный заповедник  
Министерства охраны окружающей природной среды Украины  
90600, г. Рахов, Украина, ул. Красное Плесо, 77

ГЕОХІМІЯ ПОЧВ ДОЛИНИ НАРЦІССОВ  
І УРОЧИЩА СПИВАКОВО (ЗАКАРПАТТЯ)

Впервые проведены геохимические исследования экосистем нарцисса узколистного (*Narcissus angustifolius* subsp. *Radiiflorus*, далее *N. angustifolius*) заповедных массивов Карпатского биосферного заповедника — Долина нарциссов (равнинная часть) и урочище Спиваково (низкогорье). Определен микроэлементный состав (Li, Be, Al, Cd, Sb, V, Cr, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Hg, Sr, Co, As, Sn, Se, Rb, Nb, Cs, Ba, Pb, Bi, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) почв и частей *N. angustifolius* (корни, луковички, листья, цветы) по данным ICP-MS. Составлены ряды биологического поглощения химических элементов *N. angustifolius*, благодаря чему выделена

группа элементов биологического накопления (Mn, Cu, Zn, Mo, Cd, Hg, Sn, Sb, Sr, Rb) и биологического захвата различными частями *N. angustifolius*. Установлено, что в *N. angustifolius* массива Долина нарциссов максимальное накопление микроэлементов происходит в корнях и листьях, а урочища Спиваково — в цветах. Сравнение полученных данных позволило выделить группу элементов энергичного накопления ( $A_x$ ): массив Долина нарциссов — Sn (23), Cd (6), Sb (5), урочище Спиваково — Sn (16), Sr (13), Zn (5), Rb (2). Проанализировано поступление каждого элемента в *N. angustifolius* и установлена их необходимость для существования экосистемы. На основе анализа химического состава почвообразующих пород, почв и *N. angustifolius* предполагается, что их густой рост в массиве Долина нарциссов связан с наличием выгорлат-гутинских эффузивов (андезитов, базальтов и их туфов) и суглинисто-супесчаных буроземных почв.

**Ключевые слова:** геохимия окружающей среды, нарцисс узколистый (*N. angustifolius*), Долина нарциссов, урочище Спиваково, микроэлементный состав, биологическое накопление, биологический захват.

*N.O. Kryuchenko*<sup>1</sup>, *E.Ya. Zhovinsky*<sup>1</sup>, *P.S. Paparyha*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine  
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142  
E-mail: nataliya.kryuchenko@gmail.com

<sup>2</sup> Carpathian Biosphere Reserve of the Ministry of Environmental Protection of Ukraine  
77, Red Pleso Str., Rakhiv, Ukraine, 90600

#### GEOCHEMISTRY OF SOIL OF NARCISSUS VALLEY AND SPIVAKOVE TRACT (TRANSCARPATHIA)

Geochemical studies of ecosystems of the narrow-leaved narcissus (*Narcissus angustifolius* subsp. *Radiiflorus*, hereinafter as *N. angustifolius*) of the protected areas of the Carpathian Biosphere Reserve — the Narcissus Valley of (plain part) and the Spivakove tract (low mountains) are carried out for the first time. The trace element composition (Li, Be, Al, Cd, Sb, V, Cr, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Hg, Sr, Co, As, Sn, Se, Rb, Nb, Cs, Ba, Pb, Bi, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) of soils and parts of *N. angustifolius* (roots, bulbs, leaves, flowers) is determined by ICP-MS. The series of biological absorption of the chemical elements by *N. angustifolius* are compiled. Which results in distinguishing groups of elements — biologically accumulated (Mn, Cu, Zn, Mo, Cd, Hg, Sn, Sb, Sr, Rb) and biologically captured by various parts of *N. angustifolius*. For the Narcissus Valley a maximum value of trace elements accumulation are registered in the roots and leaves *N. angustifolius*, with Spivakove tract these values are typical of flowers. Comparisons of data obtained for *N. angustifolius* makes it possible distinguish the group of elements of energetic accumulation: Narcissus Valley massif — Sn, Cd, Sb, Spivakovo tract — Sn, Sr, Zn, Rb. The income of each element in *N. angustifolius* was analyzed and their necessity for the existence of ecosystems is established. Based on an analysis of chemical composition of soil and rock, and *N. angustifolius* as well, it is supposed that their growth should be caused by the presence of effusive rocks (andesites, basalts and tuffs) and brown, loamy earth soils.

**Keywords:** environmental geochemistry, narrow-leaved narcissus (*N. angustifolius*), Narcissus Valley of massif, Spivakove tract, microelement composition, biological accumulation and capture.