

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.46.02.085>
УДК 550.4 (477.87)

Н.О. Крюченко¹, д-р геол. наук, проф., зав. від.

E-mail: nataliya.kryuchenko@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-8774-9089>

Е.Я. Жовинський¹, д-р геол.-мін. наук, проф., чл.-кор. НАН України

E-mail: zhovinsky@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0003-1601-5998>

П.С. Папарига², канд. геол. наук, старш. наук. співроб., зав. лаб.

E-mail: paparyga.ps@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0002-4021-0809>

Т.А. Попенко¹, інженер I категорії

E-mail: tanya_simple@ukr.net; <https://orcid.org/0009-0001-7524-8065>

¹ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, просп. Акад. Палладіна, 34

² Карпатський біосферний заповідник, Міністерство захисту довкілля
та природних ресурсів України
90600, м. Рахів, Україна, вул. Красне Плесо, 77

РОЗПОДІЛ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ У ҐРУНТАХ ВИСОТНИХ ПОЯСІВ ГОРИ ВЕЛИКА БЛИЗНИЦЯ (СВИДОВЕЦЬКИЙ МАСИВ КАРПАТСЬКОГО БІОСФЕРНОГО ЗАПОВІДНИКА)

Представлено результати досліджень валового вмісту мікроелементів (Mn, Co, Si, Zn, Pb, V, Cr, Ba, F) і значень рН у буроземних ґрунтах різних висотних поясів (від субальпійського до низькогірського поясу) південного і північного схилів гори Велика Близниця Свидовецького масиву (ґрунтоутворювальними є флішеві породи) Карпатського біосферного заповідника. Аналізи виконано за допомогою методу маспектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS) та атомноемісійного аналізу. За результатами статистичної обробки мікроелементного складу ґрунтів встановлено фоновий вміст, значення рН, визначено кореляційні зв'язки та коефіцієнти концентрації. Виявлено, що значення рН ґрунтів підвищується від субальпійського до низькогірського поясу (від 3,1 до 4,5), а вміст мікроелементів більший (у 1,2–2 рази) у ґрунтах південного схилу (північний схил крутіший ніж південний і температура повітря там на 2–3 °С нижча). Встановлено, що у субальпійському поясі південного схилу відбувається збіднення гірсько-лучних буроземів під моховою рослинністю на мікроелементи Mn, Co, Si, Zn, Pb, V, Ba, що пояснюється підвищенням кислотності і рухомості металів, винятком є Cr, який перебуває в нерозчинному стані і накопичується у ґрунтах. На північному схилі середньогірського поясу у торф'яних ґрунтах під ялівцем сибірським накопичуються Zn, Co, Mn, V і частково Si, що можна пояснити утворенням комплексних сполук з органічною речовиною. Виявлено загальну тенденцію накопичення Si і F у ґрунтах під шпильковими рослинами (ялівець сибірський, ялинково-смерекові ліси). Щорічне надходження у ґрунт збагаченого елементами опаду шпилькових рослин спричинює ефект "вторинного забруднення" верхніх горизонтів ґрунтів. З'ясовано, що F інертний до органічної речовини. Визначено кореляційну залежність F — Si (наявність шпилькових дерев) у ґрунтах південного схилу та F — Ba — Pb (глиниста складова) — північного.

Ключові слова: ґрунт, мікроелементний склад, валовий вміст, висотний пояс, гора Велика Близниця, Українські Карпати.

Цитування: Крюченко Н.О., Жовинський Е.Я., Папарига П.С., Попенко Т.А. Розподіл мікроелементів у ґрунтах висотних поясів гори Велика Близниця (Свидовецький масив Карпатського біосферного заповідника). *Мінерал. журн.* 2024. 46, № 2. С. 85—99. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.46.02.085>

© Видавець ВД "Академперіодика" НАН України, 2024. Стаття опублікована на умовах відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

Вступ. Відомості про розподіл хімічних елементів у висотних поясах (субальпійський, середньогірський, низькогірський) території Карпатського біосферного заповідника (КБЗ) дуже обмежені, що не дає змоги визначити нормативи для подальшого оцінювання ступеня екологічного ризику території.

Території заповідних масивів КБЗ є прикладом непорушених унаслідок антропогенного навантаження комплексних гірських екосистем і демонструють найповніші та довершені геохімічні закономірності і процеси, що характерні для умовно чистих територій навколишнього середовища. Своєрідність гірських екосистем, обумовлена характером рослинності, рельєфом, продуктами вивітрювання літологічно розвинутих порід, кліматичних особливостей, проявлена в характері ґрунтоутворення. Буроземи заповідних масивів є еталонними в геохімічному сенсі ґрунтами. На формування ґрунтового покриву впливають такі природні чинники: деревостан і трав'яна рослинність, особливості кліматичних умов, різноманітність гірського рельєфу, ґрунтоутворювальні породи, що і розглянуто у статті. На прикладі ґрунтового покриву гори Велика Близниця Свидовецького масиву КБЗ проаналізовано зміни його рН хімічного складу (Mn, Co, Cu, Zn, Pb, V, Cr, Ba, F) від субальпійського до низькогірського поясу.

Головною метою дослідження було встановлення закономірностей розподілу мікроелементів (Mn, Co, Cu, Zn, Pb, V, Cr, Ba, F) та значень рН у ґрунтах південного та північного схилу гори Велика Близниця Свидовецького масиву КБЗ різних висотних поясів (від субальпійського до низькогірського).

Об'єкт дослідження — ґрунти різних висотних поясів південного і північного схилу гори Велика Близниця Свидовецького масиву КБЗ.

Предмет дослідження — вміст мікроелементів (Mn, Co, Cu, Zn, Pb, V, Cr, Ba, F) та значень рН у ґрунтах різних висотних поясів гори Велика Близниця.

Історія досліджень. Однією з перших робіт із визначення загальних даних щодо хімічного складу ґрунтів є монографія Ю.Я. Сушика (Sushchik, 1978), де висвітлено результати літо-, гідро- та біогеохімічних дослід-

жень. Після цього тривалий час робіт із визначення мікроелементного складу об'єктів довкілля Українських Карпат не було опубліковано.

2015 року завершено роботу країн Європейського Союзу із "Геохімічного картування сільськогосподарських та пасовищних земель Європи" (GEMAS) (Klos et al., 2012). Партію ґрунтів, відібраних на території України, було розчинено в "царській горілці" і проаналізовано на 53 хімічні елементи різними методами — маспектрометричним аналізом з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS) в лабораторії ACME (Канада, м. Ванкувер) і валовим рентгенофлюоресцентним аналізом (XRF) в лабораторії BGR (Німеччина, м. Ганновер). Це найповніше визначення хімічних елементів у ґрунтах, виконане на сучасному лабораторному обладнанні високої якості. Оскільки завданням цього проєкту було одержання інформації про найдодільніший метод визначення хімічних елементів у ґрунтах різного типу, то для цього на території Українських Карпат було відібрано лише п'ять проб ґрунтів (буроземи опідзолені, буроземно-підзолисті, лучно-буроземні), а на території КБЗ — лише одну пробу (без визначення типу ґрунту). Окрім того не вказано, які породи є ґрунтоутворювальними і який висотний пояс було обрано. Тому результати є лише загальними (табл. 1).

Починаючи з 2012 р. ми виконуємо комплексні геохімічні (літохімічні, гідрохімічні, біогеохімічні, атмохімічні) дослідження на території КБЗ (Zhovinsky, Kryuchenko, Paparyga, 2012). Це стосується геохімії об'єктів довкілля, виявлення рудних і техногенних аномалій, визначення геохімічної складової пралісів та інші дослідження екосистем (Kryuchenko, Zhovinsky, Paparyga, 2021).

Спеціальних досліджень із визначення та аналізу вмісту фтору у ґрунтах Закарпаття також не було. Завдяки роботам, виконаним на інших територіях, отримано дуже суперечливі відомості. Так, є достатньо даних, що в осадових породах не фіксується будь-яка залежність між рівнем фтору і вмістом органічних речовин (Yanin, 2007). Проте присутність фтору в бітумах та вугіллі вказує на існування певного зв'язку його з органікою (Yudovich, Curtis, Mertz, 1985). Інші дослід-

ники вважають, що фтор у ґрунтах знаходиться в основному в апатиті та слюдах (Vinogradov, 1957). Тому питання геохімічної природи фтору у ґрунтах потребує уточнень.

Матеріали та методи дослідження. У ході досліджень використано власні матеріали і напрацювання щодо хімічного складу ґрунтів і ґрунтоутворювальних порід; проаналізовано картографічні матеріали (Mitskiv et al., 2009; Rudenko et al., 2008), застосовано комплексний системний підхід для аналізу висотних поясів, оснований на систематизації ґрунтового та рослинного покриву. Висотна зональність на території Українських Карпат (Sushchik, 1978, Gerenchuk, 1981) така, м: альпійський пояс — понад 1800, субальпійський пояс — 1500—1800, середньогірський пояс — 800—1500, низькогірський пояс — 400—800, міжгірський пояс — до 400.

На південному і північному схилах г. Велика Близниця обрано для опробування ділянки, що відповідають певному висотному поясу, м: субальпійський — 1800; середньогірський — 1400, 1200; низькогірський — 800, 600.

Відбір проб поверхневих відкладів (ґрунтів) виконано з індикаторного горизонту за однаковою методикою: проби відібрано із верхнього шару 0—0,15 м методом "конверта" зі стороною квадрата 10 м, з подальшим об'єднанням п'яти точкових проб в одну загальною вагою 1,5—2,0 кг. Відібрані проби висушено до повітряно-сухого стану, роз-

терто й просіяно на капроновому ситі з розміром отворів 2 мм, потім квартовано і розділено на лабораторні наважки і дублікати.

Аналізи виконано за допомогою методу маспектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS) в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України та атомно-емісійного аналізу у Північному державному регіональному геологічному підприємстві "Північгеологія".

Для визначення статистичних і кількісних характеристик ми розраховали медіанне значення вмісту мікроелементів (що є фоновим) у ґрунтах і коефіцієнт концентрації (K_k), який дорівнює відношенню вмісту мікроелемента у ґрунті (C_i) до його фонового (медіанного) вмісту (C_m) (Alekseenko, 2000). Регіональний фон (C_r) отримали як середнє значення (від фонового) мікроелементів у ґрунтах південного і північного схилів. Статистичні розрахунки виконано за допомогою програми *Statistica 10*.

Природні умови території досліджень. Свидовецький заповідний масив розміщений на схилах Свидовецького хребта і його південних відрогах у інтервалі висот 600—1883 м (Свидовецько-Чорногірський фізико-географічний район Полонинсько-Чорногірської області підпровінції Східних Карпат) (Gerenchuk, 1981). Заповідний масив знаходиться в межах водозборів річок Чорна Тиса і Кісва (права притока Тиси), які густо порі-

Таблиця 1. Середній вміст (мг/кг) хімічних елементів у ґрунтах території КБЗ (Klos et al., 2012)

Table 1. Average content (mg/kg) of chemical elements in the soils of the KBR territory (Klos et al., 2012)

Chemical element	Contents	Chemical element	Contents	Chemical element	Contents	Chemical element	Contents
Re	0.0005	B	1.0	Li	13.4	Sr	96.0
Au	0.0014	Mo	1.0	Hf	14.0	F	250.0
Pd	0.005	Ge	1.7	Nb	18.0	Ba	387.0
In	0.01	Ta	2.5	S	20.0	Zr	452.0
Ag	0.03	W	2.5	Ni	23.0	P	585.0
Te	0.05	Sn	4.9	Pb	26.0	Mn	759.0
Hg	0.064	Yb	5.1	Cl	30.0	Ca	3416.0
Tl	0.12	Cs	6.0	Y	33.0	Mg	4583.0
Cd	0.21	As	9.0	La	35.0	Ti	5881.0
Bi	0.23	Sc	9.0	Zn	65.0	Na	6435.0
Sb	0.4	Co	10.3	Rb	69.0	K	12879.0
Se	0.4	Cu	11.0	Ce	72.0	Fe	27278.0
Be	0.7	Ga	12.0	V	80.0	Al	54883.0
U	0.9	Th	12.0	Cr	82.0	Si	346793.0

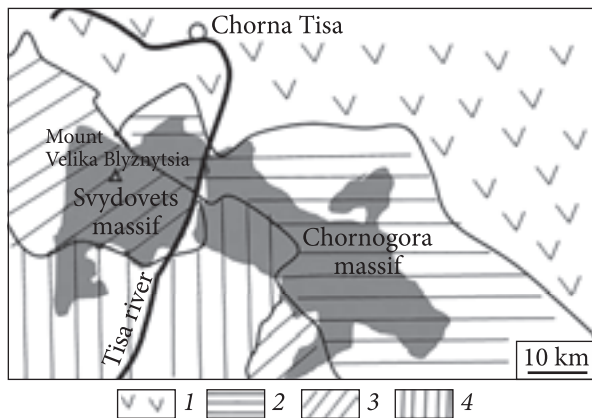


Рис. 1. Фрагмент тектонічної схеми ділянки досліджень (Mytskiv et al., 2009 зі змінами): 1 — Кросненська зона; 2 — Чорногірський покрив; 3 — Дуклянський покрив; 4 — Поркулецький покрив

Fig. 1. Fragment of the tectonic scheme of the research area (Mytskiv et al., 2009 with changes): 1 — Krosnensky zone; 2 — Chornohirsky cover; 3 — Duklyansky cover; 4 — Porkuletsky cover

зані сіткою дрібних водотоків. За тектонічним поділом (Mytskiv et al., 2009) г. Велика Близниця розташована в межах Дуклянського покриву (рис. 1), де у геологічній будові беруть участь флішові товщі крейдового і палеогенового віку з переважанням глин та алевролітів, трапляються вапняковисті пісковики.

Висота вищої, північної вершини г. Велика Близниця — 1883 м, південної — 1872 м. З півночі г. Велика Близниця обмежена горою Стіг (1704,3). Південні і західні схили пологі, східні круто обриваються у бік розширеного верхів'я долини — льодовикового кара із залишками морени та льодовикових озер. До висоти 1400 м переважають шпилькові та букові ліси, криволісся, вище — полонини.

Основною характерною особливістю ґрунтового покриву ділянки досліджень є переважання буроземного процесу ґрунтоутворення, високий вміст гумусу (зростає зі збільшенням абсолютної висоти), дуже висока кислотність, особливо гідролітична, обумовлена значним вмістом обмінного алюмінію, висока ненасиченість основами гумусових горизонтів. Буроземи формуються на породах осадового походження, збагачених Al_2O_3 , Fe_2O_3 , в умовах вологого і теплого клімату. У цій високогірній частині Карпат спостерігається чітка температурна диференціація між

схилами південної та північної експозиції, яка інколи досягає 5—7 °С (особливо навесні та восени). На ділянці дослідження північний схил крутіший за південний, температура повітря на 2—3 °С нижча. Клімат вологий, прохолодний і помірно холодний. Основну характеристику клімату подано за даними найближчого метеопоста, який функціонує останні 20 років на території Рахів-Берлібаського природоохоронного відділення КБЗ, орієнтовно на 15 км південніше від ділянки досліджень. Основні кліматичні (середні двадцятирічні показники такі: середня температура за період зими становить -1,7, весни — +18,4, літа — +17,9, осені — +8,57 °С, а середньорічний показник становить +8,6 °С. Температурна інверсія чітко простежується протягом майже всього холодного сезону (листопад — березень, інколи в жовтні). Температура повітря зменшується з висотою на 0,5 °С на кожні 100 м. Це явище характерно майже для всіх гірських територій, і наша ділянка досліджень не виняток.

Річна кількість опадів становить 1251 мм. Близько 75 % від загальної кількості опадів припадає на період вегетації, максимум їх спостерігається в червні-липні у вигляді злив із сильними грозами, проте найтипівішими є мрячі дощі. Від кількості опадів і температурного режиму залежить відносна вологість повітря, яка коливається у лісовому поясі в межах 70—85 %, на високогір'ї — 70—80 %.

У ґрунтовому покриві переважають кислі (дистрофічні) буроземи, що характерно для цього району з високою кількістю опадів. Дощ і сніг підвищують кількість вологи в ґрунті, і концентрація кальцію і магнію в ґрунтовому розчині знижується: їх іони з частинок ґрунту переходять у ґрунтовий розчин і з ним вимиваються з ґрунту. Їхнє місце на частинках ґрунту займають катіони H^+ , ґрунт підкислюється і кальцій постійно суттєво вимивається. Зовсім незначну частину, на скелях, займають примітивні та ініціальні ґрунти.

Результати та обговорення. Для аналізу геохімічної складової ґрунтів було побудовано узагальнену схему південного і північного схилу г. Велика Близниця з зазначенням типу ґрунту, його рН та переважним типом рослинності (рис. 2). На схемі видно, що на

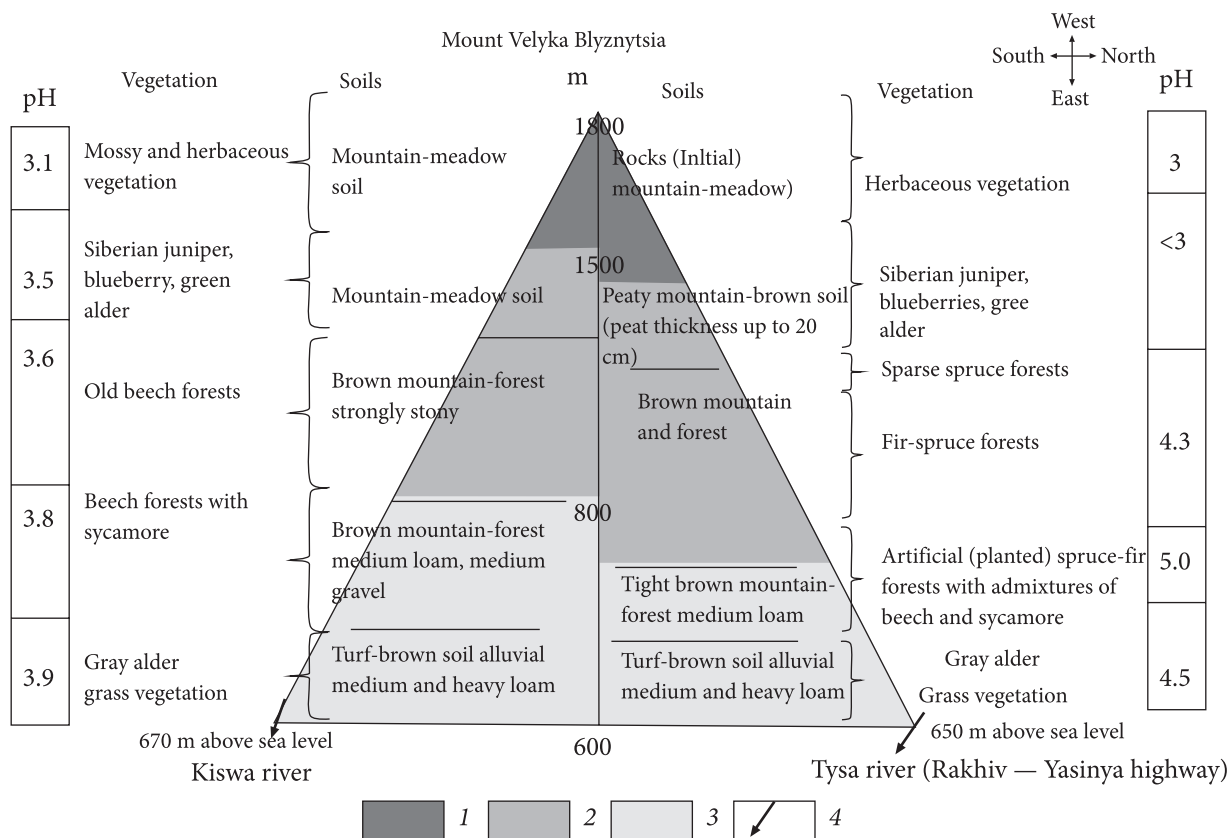


Рис. 2. Схема висотних поясів із зазначенням типу та pH ґрунтів панівної рослинності г. Велика Близниця. Висотні пояси: 1 — субальпійський, 2 — середньогірський, 3 — низькогірський; 4 — напрям руху річок

Fig. 2. Scheme of altitudinal zones, indicating the type and pH of soils, predominant vegetation of Velyka Blyznytisia mountain. Altitude zones: 1 — subalpine, 2 — mediummountain, 3 — lowmountain; 4 — direction of movement of rivers

південному схилі висотні пояси починаються на 50—100 м вище, ніж на північному, що пов'язано з температурним режимом.

Висотні пояси гори Велика Близниця.

Субальпійський ландшафтно-геохімічний пояс охоплює ярус гір 1500—1800 м. Головними факторами, що визначають умови гіпергенної міграції, є гумідність клімату (атмосферні опади 1200—1600 мм/рік) і слабка інтенсивність біологічного колообігу. Тут сформувались малопотужні гірсько-лучні ґрунти в комплексі з примітивними ґрунтами та виходами щільних порід на денну поверхню. Профіль примітивних ґрунтів на щільних породах (аргілітах, алевролітах, пісковиках і конгломератах) складається з гумусового горизонту, кам'янисто-щебенистого, що безпосередньо залягає на щільній породі. Ґрунти супіщаного та суглинистого типу насичені грубоуламковими продуктами руйнування гірських порід. Обмінна ємність ґрунтів на

70—90 % представлена іонами Al^{3+} та H^+ (Sushchik, 1978).

Середньогірський ландшафтно-геохімічний пояс розвинений на висоті 900—1500 м та характеризується гумідним кліматом (опадів 1100—1500 мм/рік). Тут характерно переважання темно-бурих гірсько-лісових слабопідзолистих ґрунтів. У складі гумусових речовин переважає фульвокислота. Зв'язування заліза та алюмінію в рухомі комплекси відбувається за допомогою органічної речовини, достатня кількість якої надходить на поверхню ґрунту у процесі біологічного колообігу.

Низькогірський ландшафтно-геохімічний пояс охоплює інтервал висот від 600 до 900 м, це переважна зона розвитку широколистяних лісів. Ґрунти утримують 25 % опадів. В умовах теплого клімату відбувається розкладання, мінералізація та вилуговування органічних залишків, що сприяє розвитку окис-

них умов. У складі органічної речовини переважають фульвокислоти. Низький вміст обмінних основ Ca^{2+} та Mg^{2+} пов'язаний з їх дефіцитом у материнських флішевих породах та особливостями вивітрювання.

Важливо враховувати ступінь змитості ґрунтів, що зростає зі збільшенням крутизни схилів. Змиті ґрунти відрізняються від незмитих не лише меншою потужністю профілю та власне гумусового горизонту, а й меншим вмістом гумусу.

Найбільші відмінності в механічному складі властиві дрібнозернистій складовій: у високогірському поясі переважають легкі суглинки і навіть супіски; в умовах гірсько-лісових ландшафтів у результаті руйнування

пісковиків формуються елювіально-делювіальні відклади середньосуглинистого складу, а глинистих сланців і аргілітів — важкосуглинистого. Важкі суглинки трапляються також у нижніх частинах гірського схилу.

Кислотність ґрунтів. Для геохімічного аналізу ґрунтів важливо враховувати їхню кислотність, яка змінюється тут від ультракислих до кислих, тому геохімічні процеси (міграція та концентрація мікроелементів) у ґрунтах різних поясів подібні. Ультракислі ґрунти ($\text{pH} < 3,5$) зафіксовано у субальпійському поясі (південний схил) та на ділянці розвитку торфуватих ґрунтів; дуже сильнокислі ($\text{pH} 3,5\text{—}4$) — всі ґрунти середньо- та низькогірського поясів південного схилу, ду-

Таблиця 2. Вміст мікроелементів у ґрунтах різних висотних поясів південного і північного схилу г. Велика Близниця, мг/кг

Table 2. The content of microelements in the soils of different altitudinal zones of the southern and northern slopes of Velyka Blyznytzia mountain, mg/kg

Height range, m	Soil type	Gross content of trace elements							
		Mn	Co	Cu	Zn	Pb	V	Cr	Ba
South slope									
s/a, 1800	brown mountain-meadow	<u>380—500</u> 400	<u>4—7</u> 6	<u>9—15</u> 12	<u>30—42</u> 40	<u>7—14</u> 10	<u>34—49</u> 45	<u>65—74</u> 70	<u>190—205</u> 200
m/m, 1400		<u>420—600</u> 560	<u>6—11</u> 9	<u>20—40</u> 32	<u>43—60</u> 55	<u>9—16</u> 13	<u>47—59</u> 53	<u>33—42</u> 40	<u>220—250</u> 240
m/m, 1200	brown mountain and forest	<u>630—800</u> 750	<u>10—16</u> 12	<u>12—17</u> 15	<u>70—105</u> 99	<u>18—25</u> 22	<u>60—77</u> 72	<u>73—88</u> 83	<u>320—380</u> 370
l/m, 800		<u>540—630</u> 600	<u>8—14</u> 10	<u>15—22</u> 19	<u>54—70</u> 64	<u>14—20</u> 17	<u>51—63</u> 59	<u>27—37</u> 31	<u>280—310</u> 300
l/m, 500	sod-brown heavy loamy	<u>400—800</u> 630	<u>10—13</u> 11.8	<u>19—24</u> 22	<u>55—60</u> 58	<u>16—23</u> 20	<u>65—72</u> 68	<u>70—80</u> 75	<u>300—330</u> 310
Background content (C _m)		600	10	19	58	17	59	70	300
North slope									
m/m, 1400	mountain-brown earth peaty	<u>780—870</u> 850	<u>15—22</u> 20	<u>30—37</u> 35	<u>80—107</u> 105	<u>5—10</u> 8	<u>77—90</u> 87	<u>26—41</u> 30	<u>87—105</u> 100
m/m, 1200	brown mountain and forest	<u>420—470</u> 460	<u>6—9</u> 7	<u>22—28</u> 25	<u>30—37</u> 35	<u>11—18</u> 15	<u>38—45</u> 43	<u>27—37</u> 30	<u>180—230</u> 200
l/m, 800		<u>470—540</u> 530	<u>6—10</u> 8	<u>14—17</u> 16	<u>38—47</u> 43	<u>12—18</u> 16	<u>40—52</u> 50	<u>33—41</u> 38	<u>270—290</u> 280
l/m, 500	sod-brown heavy loamy	<u>510—550</u> 540	<u>7—11</u> 9	<u>18—22</u> 20	<u>38—54</u> 44	<u>14—20</u> 17	<u>47—55</u> 51	<u>37—48</u> 40	<u>270—310</u> 280
Background content (C _m)		535	8.5	22.5	43.5	15.5	50.5	34	240
Regional content (C _r)		567.5	9.25	20.75	50.75	16.25	54.75	52	270

Примітка. s/a — субальпійський; m/m — середньогірський; l/m — низькогірський.

Note. s/a — subalpine; m/m — mediummountain; l/m — lowmountain.

же кислі (рН 4,1—4,5) — середньогірський та низькогірський пояси північного схилу), кислі рН (4,5—5,0) — низькогірський пояс північного схилу (штучно посаджені смерекові ліси на бурих ґрунтах). Загалом можна стверджувати про загальну тенденцію — значення рН підвищується від субальпійського до низькогірського поясу (від 3,1 до 4,5).

Геохімічні особливості розподілу мікроелементів Mn, Co, Cu, Zn, Pb, V, Cr, Ba у ґрунтах. Південний і північний схил відрізняються за типами ґрунтів і рослинністю. Для геохімічного аналізу ґрунтів ми обрали ділянки, належні до різних висотних поясів, м: 1700—1800 — субальпійський пояс, 1400 і 1200 — середньогірський пояс, 800 і 600 — низькогірський пояс (на північному схилі субальпійського поясу переважають скелі з ініціальними ґрунтами, тому проби відсутні).

У ґрунтах трапляються різні *форми металів* — водорозчинні, обмінні, важкорозчинні, комплексні металоорганічні сполуки та інші. Валовий вміст металів охоплює всі форми.

Після аналітичних визначень мікроелементів у пробах на обраних ділянках було розраховано фоновий вміст (медіанне значення) на північному та південному схилах, що відображено у табл. 2. Особливості розподілу вмісту мікроелементів у ґрунтах обумовлені характером їх геохімічної поведінки.

Марганець. Вміст марганцю у ґрунті змінюється від 400 мг/кг (буроземи гірсько-лучні південного схилу) до 850 мг/кг (гірсько-буроземні торфуваті ґрунти північного схилу). Середній вміст марганцю у ґрунтах південного та північного схилу — 600 та 567,5 мг/кг відповідно. У ґрунтах цей елемент трапляється у вигляді різних солей, оксидів, гідроксидів і комплексних іонів (Gilkes, McKenzie, 1988). Оксиди представлені переважно аморфними сполуками. Діяльність мікроорганізмів у ґрунті є одним із основних факторів, що переводить елемент у рухомий стан.

Кобальт. Вміст кобальту у ґрунті змінюється від 6 мг/кг (буроземи гірсько-лучні південного схилу) до 20 мг/кг (гірсько-буроземні торфуваті ґрунти та буроземи гірсько-лісові північного схилу). Середній вміст кобальту у ґрунтах південного та північного

схилу — 10 та 8,5 мг/кг відповідно. У природних середовищах має два стани окисненості: Co^{2+} і Co^{3+} , може також утворювати комплексний аніон $\text{Co}(\text{OH})_3^-$ (Srivastava et al., 2022a). Колювання концентрації кобальту у ґрунтах залежить від складу материнських порід, його сорбують глинисті мінерали (монтморилоніт, хлорит, каолініт), гумусові сполуки та оксиди заліза.

Мідь. Вміст міді у ґрунті від 12 мг/кг (буроземи гірсько-лучні південного схилу) до 35 мг/кг (гірсько-буроземні торфуваті ґрунти північного схилу). Середній вміст міді у ґрунтах південного та північного схилу приблизно однаковий — 19 та 22,5 мг/кг відповідно. Переважною формою міді є її двовалентний катіон Cu^{2+} , але є і аніонні: $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ та інші (Mengel et al., 2001). Оксиди заліза та марганцю, аморфні гідроксиди заліза та алюмінію, глинисті мінерали адсорбують мідь; комплексотворення з органічними сполуками впливає на рухомість міді у ґрунтах.

Цинк. Вміст цинку у ґрунтах змінюється від 35 мг/кг (буроземи гірсько-лісові північного схилу) до 105 мг/кг (гірсько-буроземні торфуваті ґрунти північного схилу). Середній вміст цинку в ґрунтах південного та північного схилу — 58 та 43 мг/кг відповідно. Переважною формою цинку в ґрунтах є двовалентний катіон Zn^{2+} , найбільш рухливий, також трапляються форми $[\text{ZnCl}_3]^-$, $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ (Lindsay, 1972). Розчинність цинку в ґрунтах залежить від вмісту глинистих мінералів і гідроксидів заліза та алюмінію, а також від величини рН середовища. Осадження цинку (на відміну від заліза і марганцю) у вигляді гідроксидів, карбонатів і сульфідів має дуже гаряче значення.

Свинець. Вміст свинцю у ґрунті змінюється від 8 мг/кг (гірсько-буроземні торфуваті ґрунти північного схилу) до 20 мг/кг (буроземи гірсько-лучні південного схилу). Свинець у ґрунтах знаходиться у вигляді міцно зв'язаних сполук або в органокомплексах. Переважна частина іонів свинцю сорбується глинистими частинками, гідроксидами та оксидами заліза, оксидами марганцю та органічною речовиною (Srivastava et al., 2022b).

Ванадій. Вміст ванадію у ґрунті змінюється від 43 мг/кг (буроземи гірсько-лісові пів-

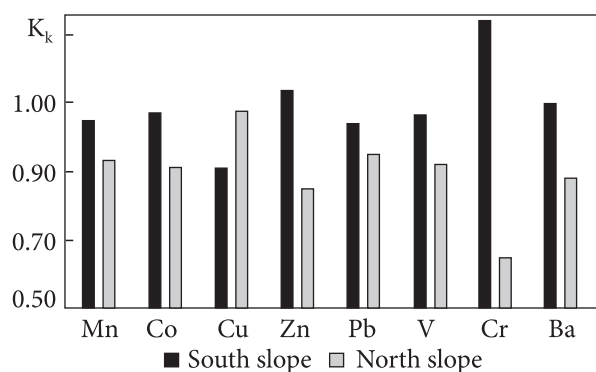


Рис. 3. Діаграма коефіцієнтів концентрації (K_k) мікроелементів у ґрунтах південного і північного схилу г. Велика Близниця

Fig. 3. Diagram of the concentration coefficients (K_k) of microelements in the soils of the southern and northern slopes of Velyka Blyznyt'sia mountain

нічного схилу) до 87 мг/кг гірсько-буроземні торфуваті ґрунти північного схилу). Ванадій сорбується органічною речовиною, а з киснем утворює кілька оксидів — VO , V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5 (Tsvetkova, Dubina, Tagunova, 2012). У ґрунтах виявляє сильний зв'язок з оксидами заліза і титану.

Хром. Вміст хрому у ґрунті змінюється від 30 мг/кг (гірсько-буроземні торфуваті ґрунти північного схилу) до 83 мг/кг (буроземні гірсько-лучні південного схилу). У ґрунтах більша частина хрому у вигляді Cr^{3+} входить до складу мінералів або утворює оксиди. В кислому середовищі Cr^{3+} інертний (за pH 5,5 він майже повністю випадає в осад), тоді як Cr^{6+} у край нестабільний і легко мобілізується у ґрунтах, де на його поведінку впливають органічні комплекси. Панівний вплив органічної речовини позначається на стимуляції відновлення Cr^{6+} (розчинний) до Cr^{3+} (нерозчинний), він слабо сорбується глинами та гідроксидами (Bakshi, Panigrahi, 2022).

Барій. Вміст барію у ґрунті змінюється від 100 мг/кг (гірсько-буроземні торфуваті ґрунти північного схилу) до 370 мг/кг (буроземні гірсько-лучні південного схилу). У природі цей елемент трапляється у вигляді сульфатів і карбонатів. Барій, що вивільняється під час вивітрювання, малорухливий, оскільки легко осідає у вигляді сульфатних і карбонатних солей, легко адсорбується глинами (Іванов, 1994).

Для порівняння концентрації вмісту мікроелементів у ґрунтах південного і північ-

ного схилів ми використали коефіцієнт концентрації (K_k), який дорівнює відношенню фонового вмісту (C_m) до регіонального (C_r). За результатами розрахунків побудовано діаграму (рис. 3).

Ґрунти південного і північного схилу гори характеризуються відносно постійним вмістом мікроелементів, що коливається біля певного рівня. Виявлено ділянки з підвищеним або зниженим вмістом мікроелементів, але за коефіцієнтом концентрації зміни незначні (K_k 0,8—1,2). Винятком є Cr: K_k 1,3 на південному схилі та K_k 0,6 на північному.

На південному схилі гори фіксується більший вміст мікроелементів, ніж на північному: Cr — удвічі (70 і 34 мг/кг); Zn — у 1,3 рази (58 і 43 мг/кг), вміст інших мікроелементів (Mn, Co, Pb, V, Ba) більше у 1,1—1,25 разів, вміст Cu дещо менший. Рельєф впливає на ґрунтоутворення безпосередньо, зумовлюючи переміщення ґрунтових мас по схилу в результаті ерозійних процесів, й опосередковано.

Можна дійти висновку, що загалом вміст мікроелементів у ґрунтах південного схилу вищий, ніж північного (окрім Cu). Мабуть це пов'язано з теплішим кліматом на південному схилі, через що процеси ґрунтоутворення йдуть швидше, частина мікроелементів вимивається атмосферними опадами униз, інші закріплюються у верхній частині породи або засвоюються новими поколіннями рослин. Гумус поступово накопичується у верхній частині породи, де можуть накопичуватись і мікроелементи.

Геохімічні особливості розподілу мікроелементів Mn, Co, Cu, Zn, Pb, V, Cr, Ba у ґрунтах різних висотних поясів. Для аналізу вмісту мікроелементів у висотних поясах проаналізовано їх розподіл на обраних ділянках.

Південний схил г. Велика Близниця. За результатами аналітичних досліджень вмісту мікроелементів з'ясовано їх розподіл у ґрунтах висотних поясів. Результати представлено на графіках (рис. 4).

У субальпійському поясі (1500—1800 м) переважає мохово-трав'яниста рослинність на буроземах гірсько-лучних. Це переважно піщані ґрунти, які піддаються постійному вивітрюванню. Коли були відібрані проби, то

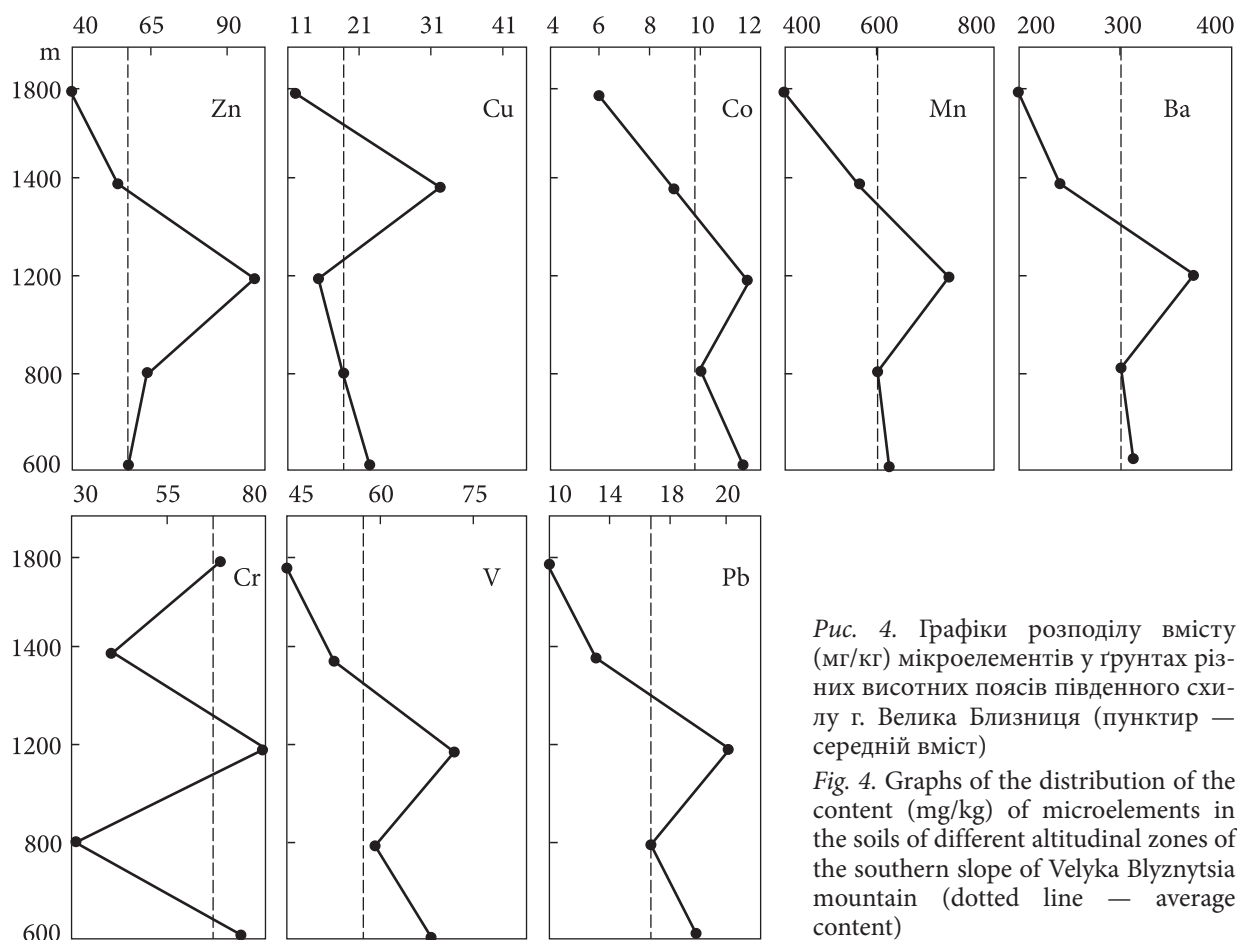


Рис. 4. Графіки розподілу вмісту (мг/кг) мікроелементів у ґрунтах різних висотних поясів південного схилу г. Велика Близниця (пунктир — середній вміст)

Fig. 4. Graphs of the distribution of the content (mg/kg) of microelements in the soils of different altitudinal zones of the southern slope of Velyka Blyznytsia mountain (dotted line — average content)

мох був вологим, тобто утримував найбільшу кількість металів, завдяки чому верхній шар ґрунтів був збіднений. Винятком є Cr, вміст якого, навпаки, збільшується. Збільшення водорозчинних форм міді фіксується за наявності вологого моху, тобто збіднення ґрунту. Раніше ми довели, що мохи є специфічними концентраторами певних мікроелементів (Kryuchenko et al., 2022). Мох на ґрунтах є геохімічним бар'єром, де відбувається зміна інтенсивності міграції мікроелементів, а розміри та морфогеохімічні особливості бар'єру визначені площею розвитку мохового покриву. Встановлено, що ґрунти під сухим мохом практично не збіднені на мікроелементи, але під час дощів він знову стає вологим і процес сорбції поновлюється. Ґрунтова кислотність, сформована за наявності вологого моху, сприяє мобілізації металів, що спричиняє зменшення валового вмісту.

Зважаючи на викладене, проводити літохімічні роботи з метою пошуку чи моніторин-

гу на ділянках, покритих мохом, треба дуже уважно, зважаючи на вологість моху, який має вибіркового іонного обміну.

Середньогірський пояс — 1000—1550 м поділяється на дві частини з різною рослинністю та різними типами ґрунтів, що суттєво впливає на вміст мікроелементів у них. На висотах 1350—1550 м переважають буроземи гірсько-лучні з рослинністю, представниками якої є переважно ялівець сибірський, чорничники, вільха зелена. На висоті 1400 м було відібрано проби з типової ділянки. Вміст Zn, Co, Mn, Ba, V, Pb поступово збільшується (відносно субальпійського поясу), вміст Cu збільшується утричі, тоді як вміст Cr, навпаки, знижується. Як відомо, рухомість міді збільшується в супіщаних ґрунтах, але зменшується в суглинистих (Dubina, Tsvetkova, 2009). Надґрунтовий шар з опалого листя, гілок і трав'яної рослинності, де поширений ялівець сибірський (*J. communis subsp. alpina*), спричиняє збільшення кислот-

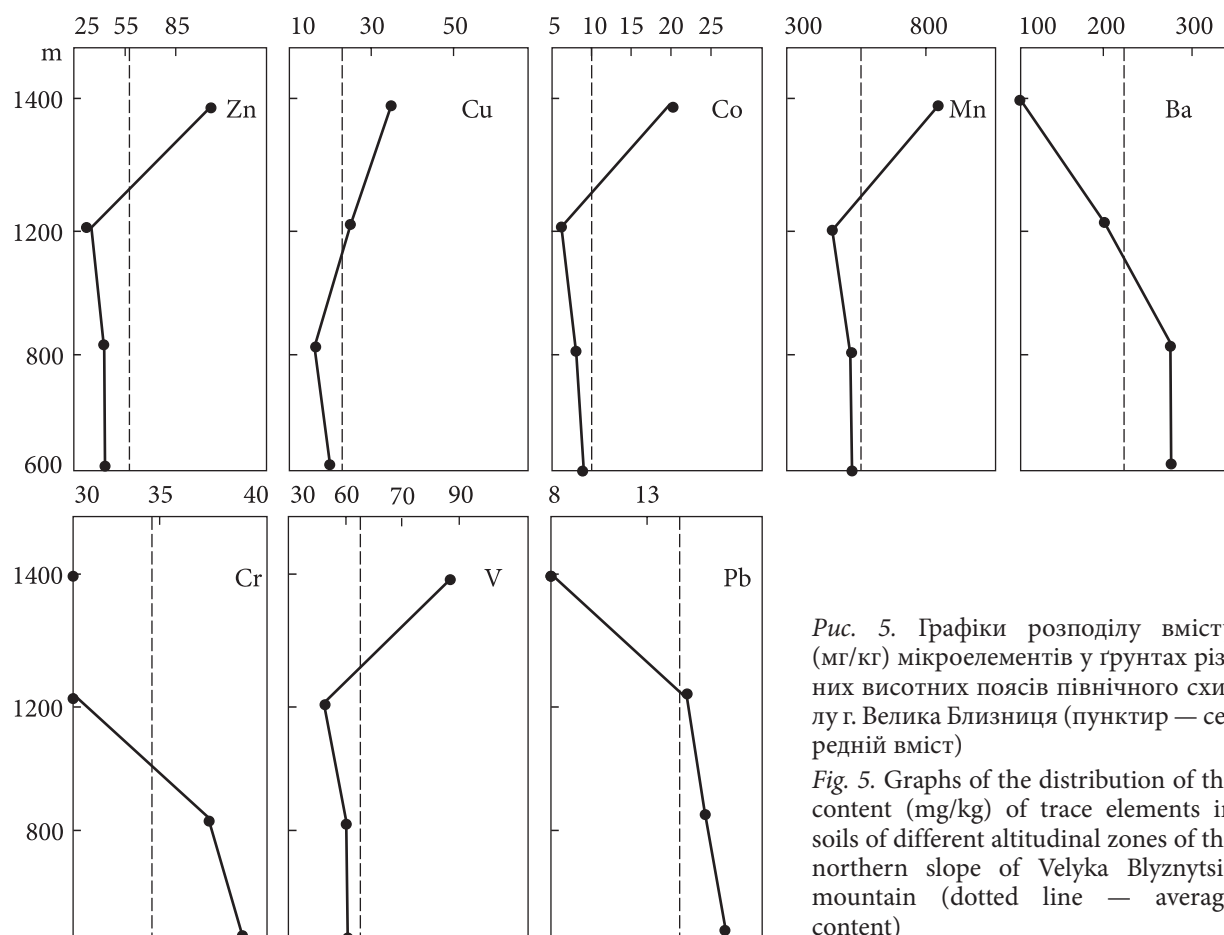


Рис. 5. Графіки розподілу вмісту (мг/кг) мікроелементів у ґрунтах різних висотних поясів північного схилу г. Велика Близниця (пунктир — середній вміст)

Fig. 5. Graphs of the distribution of the content (mg/kg) of trace elements in soils of different altitudinal zones of the northern slope of Velyka Blyznyt'sia mountain (dotted line — average content)

ності ґрунту. Мідь накопичується у шпильках, тож унаслідок їх опадання й відмирання, відбувається вторинне накопичення міді у верхньому горизонті ґрунтів, чим і пояснюється збільшення її валового вмісту.

На висоті 1200 м, де переважають чисті буккові праліси на кислих гірсько-лісових сильно кам'янистих ґрунтах, фіксуємо максимальний вміст Zn, Co, Mn, Ba, V, Pb, Cr і мінімальний вміст Cu. Мідь не є елементом із сильним біологічним накопиченням для бука, тому тут не відбувається її вторинного накопичення у верхніх шарах ґрунтів.

Низькогірський висотний пояс — 600—1000 м теж поділяється на дві частини: 700—1000 м — буккові ліси з участю явора на кислих бурих гірсько-лісових середньосуглинкових, середньоцебенистих ґрунтах, 600—700 м — прируслові ділянки річок і потоків та їхні тераси під трав'яною рослинністю післялісових лук і деревостани вільхи сірої на дерново-буроземних алювіальних середньо- та важкосуглиннистих ґрунтах.

На висоті 800 м вміст всіх мікроелементів поступово знижується, а на висоті 600 м підвищується: важкосуглинністі ґрунти дуже щільні, в'язкі, тому рухомість мікроелементів у них мінімальна.

За всіма висотними поясами визначено кореляційні залежності між вмістом Co, Mn, V, Cr; Zn та Ba і мікроелементи, які не корелюються з іншими, — Cu та Cr.

Північний схил представлено такими висотними поясами: субальпійський пояс (від 1500 до 1880 м) — рельєф із залишками слідів плейстоценового зледеніння (цирки, кари, морени, льодовикові озера та гряди скельних виступів). На бурих гірсько-лучних ґрунтах домінують зарості вільхи зеленої та ялівцю сибірського, на відкритих ділянках — чорничники та лучна трав'яна рослинність. У пониженнях ділянках рельєфу та місцях із надмірним зволоженням під мохово-трав'яною рослинністю сформувались ґрунти з різною потужністю торфового горизонту — гірсько-торфуваті буроземні ґрунти з по-

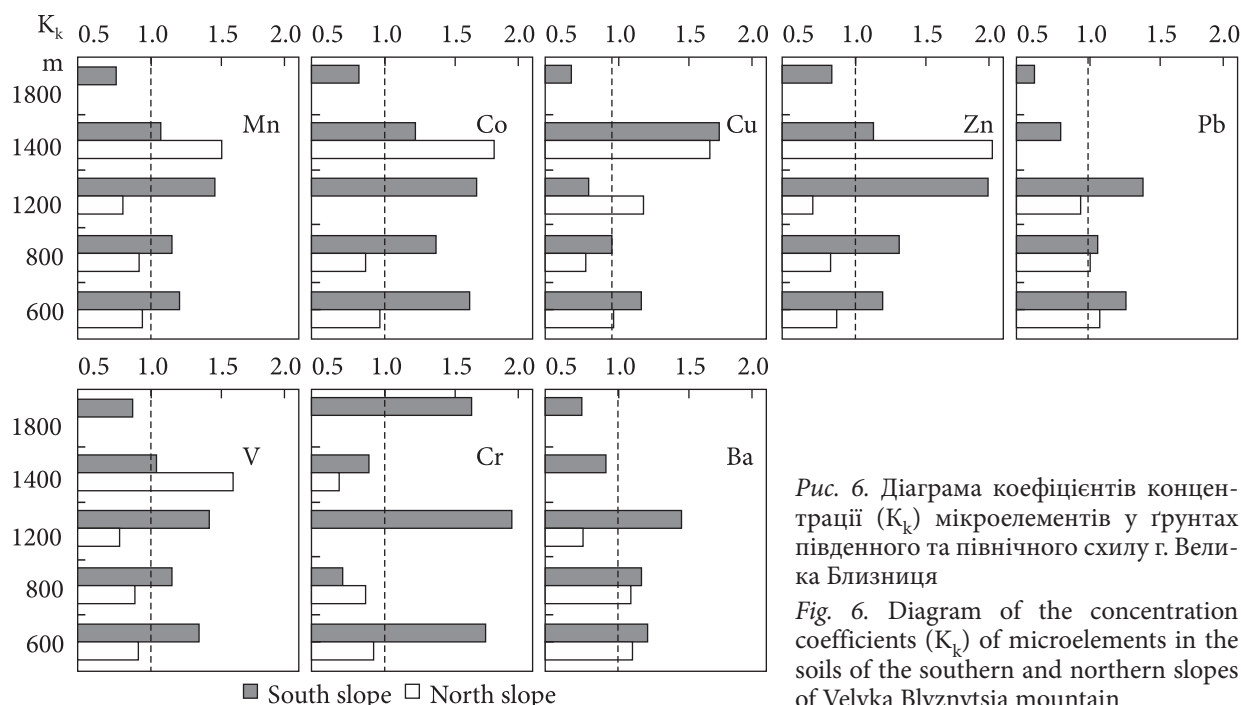


Рис. 6. Діаграма коефіцієнтів концентрації (K_k) мікроелементів у ґрунтах південного та північного схилу г. Велика Близниця

Fig. 6. Diagram of the concentration coefficients (K_k) of microelements in the soils of the southern and northern slopes of Velyka Blyznytzia mountain

тужністю шару високозольного торфу до 15–20 см.

Середньогірський пояс поділяється на дві частини: 1300–1500 м, де на гірсько-буроземних торфуватих ґрунтах зростає розріджене криволісся (смереки, ялівець сибірський, чорничники, вільха зелена); 900–1300 м — на кислих бурих гірсько-лісових ґрунтах зростають ялицево-смерекові ліси.

Низькогірський пояс (700–850 м) — на світло-бурих середньосуглинистих ґрунтах зростають штучні смереково-ялицеві ліси з домішками явора та 680–750 м — на дерново-буроземних алювіальних середньо- та важкосуглинистих ґрунтах зростають вільха сіра й трав'яна рослинність.

На обраних ділянках кожного висотного поясу відібрано ґрунти, виконано їх аналітичні дослідження, за результатами побудовано графіки (рис. 5). Як бачимо, вертикальний розподіл хімічних елементів не є рівномірним. Спостерігається кореляція по всьому профілю Zn, Co, Mn і V, а також Pb, Ba та Cu. Окремий статус міді зумовлений біогенним накопиченням елемента шпильковими деревами (Іванов, 2013) і вторинним забрудненням ґрунтів після опадання шпильок. Наявність міді є запорукою утримання від хвороб шпилькових дерев, тому вони концентрують цей мікроелемент.

Zn, Co, Mn, V і частково Cu накопичуються у торф'яних ґрунтах унаслідок утворення комплексних сполук. Ґрунти, багаті на органічну речовину, пов'язують ці елементи хемосорбційно. Переважна частина іонів Pb і Ba сорбується глинистими частинками, гідроксидами і оксидами заліза, оксидами марганцю.

Порівняння концентрацій мікроелементів південного і північного схилу. За коефіцієнтом концентрації K_k відносно регіонального фону мікроелементів у ґрунті, побудовано діаграми за висотними поясами південного і північного схилу (рис. 6). У ґрунтах усіх висотних поясів мікроелементи на південному схилі накопичуються більше, ніж на північному (винятком є висота 1400 м північного схилу, де переважають торфуваті ґрунти та накопичуються (K_k 1,5–2) Zn, Co, Mn, V). Справа в тому, що органічна речовина здатна зв'язувати ці елементи у стійкі форми, що призводить до їх накопичення в органічному горизонті торфуватих ґрунтів.

Фтор у ґрунтах висотних поясів. Найпоширенішою формою фтору у ґрунтах вважають фторapatит. У ґрунтах є також Ca_2F , AlF_3 та інші фториди, алюмосилікати (наприклад, $(\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_2$ тощо), комплексні іони фтору з алюмінієм (Tandelov, 1997). Валовий вміст фтору пов'язаний із тонкою фракцією ґрун-

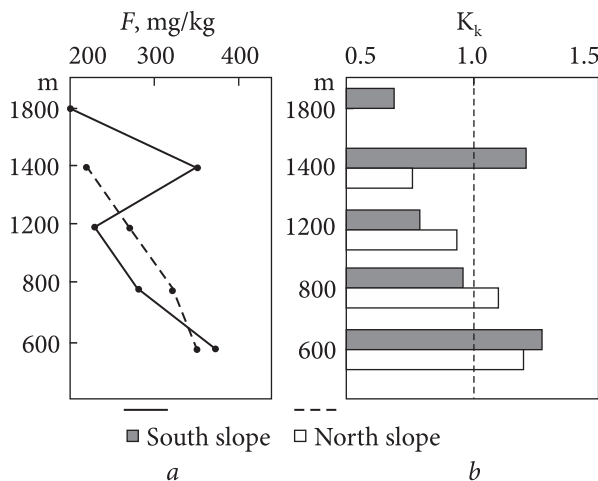


Рис. 7. Графіки розподілу фтору (а) та діаграма коефіцієнтів концентрації (K_k) (b) у ґрунтах висотних поясів південного і північного схилу

Fig. 7. Graphs of the distribution of fluorine content (a) and the diagram of concentration coefficients (K_k) (b) in the soils of the altitude zones of the southern and northern slopes

тів. Розчинні форми фтору становлять малу частину з його валового вмісту. Основними агентами поглинання фтор-іона в ґрунтах є силікати та вільні оксиди алюмінію і заліза. Можливі механізми поглинання: пряме заміщення фтор-іонами гідроксил-іонів кремнію, вільних гідроксидів алюмінію, адсорбованих на мінералах поглинання фтору глинистими частинками (Yanin, 2007).

Ми відібрали проби ґрунту з обраних висотних ділянок північного і південного схилів і проаналізували вміст фтору (рис. 7). Він змінюється від 200 мг/кг (субальпійський пояс південного схилу) до 370 мг/кг (низкогірський пояс південного схилу).

Південний схил. Субальпійський пояс. Буроземи гірсько-лучні під мохово-трав'яною рослинністю. Тут відбувається досить повільний процес вивітрювання гірських порід і уповільнюється ґрунтоутворення, зокрема мінералізація органічних решток. Вміст фтору 190—220 мг/кг, що є мінімальним значенням.

Середньогірський пояс. Буроземи гірсько-лучні під ялівцем сибірським (суглинистий склад) вміщують 300—350 мг/кг фтору. Ґрунти під шпильковими деревами сорбують фтор-іони, знижуючи вміст водорозчинних форм фторидів. Бурі гірсько-лісові сильно кам'янисті ґрунти під буковими пралісами

вміщують 220—260 мг/кг фтору. Буроземи гірсько-лісові середньосуглинисті під буковими лісами з участю явора вміщують 270—290 мг/кг фтору. Бук не росте на застійно зволжених та перезволжених ґрунтах, на легких піщаних ґрунтах та сухих схилах. Характерною рисою букових лісів є накопичення товстого шару підстилки (4—5 см і більше), яка повільно розкладається. Коли опадає листя бука, формуються аеробні умови, сприятливі до гниття опадів, що зумовлює перехід фтору в рухомий стан і зменшення валового вмісту.

Низкогірський пояс. Важкосуглинисті ґрунти вміщують найбільше фтору — 360—390 мг/кг, що доводить сорбційні можливості глинистих відкладів відносно нього.

Активна участь біогеохімічного фактору у процесі гіпергенної міграції мікроелементів визначена ємністю біологічного колообігу та швидкістю мінералізації опадів, а також складом органічної речовини ґрунту. Середній вміст органічної речовини в зразках ґрунту — 2,0—3,5 %. Фульво- та гумінові кислоти виконують протилежні геохімічні функції. Фульвокислоти підвищують міграційну здатність елементів у земній корі, а гумінові кислоти є геохімічним бар'єром, утворюючи з мікроелементами слабозчинні гумати. Склад ґрунтового покриву Карпат був визначений (Sushchik, 1978) у ході вивчення розподілу вуглецю гумінових (Сгк) і фульвокислот (Сфк). Визначено відношення Сгк до Сфк: високогірний пояс: гірсько-лугові дернові ґрунти — більше 1; гірсько-підзолисті буроземні ґрунти — 0,7—1; середньогірський пояс: темно-бурі лісові ґрунти — 0,6—0,8; світло-бурі лісові ґрунти — 0,4—0,6; міжгірський пояс: бурі оглеєні ґрунти — 0,4—0,6. Однак вплив фульвових чи гумінових кислот на міграцію фтору не встановлено.

Північний схил. Середньогірський пояс. Торфуваті ґрунти під чорничниками вміщують фтор — 210—220 мг/кг, гірсько-лісові ґрунти під смерекою — 260—290 мг/кг, гірсько-лісові ґрунти середньосуглинисті під смерекою — 310—330 мг/кг. Шпилькові рослини не вибагливі до ґрунту, добре ростуть як на супіщаних, суглинистих, так і на кам'янистих ділянках. Шпильки щільно прилягають одна до одної і утворюють шар із

утрудненою аерацією. Гниття шпилькової підстилки погіршується через смолистість шпильок і наявність воскового нальоту. На нашу думку, в таких умовах фіксується більше фтору у цих ґрунтах, ніж під буковими деревами, тому що тільки мала його частина може переходити в рухомий стан.

Низкогірський пояс. Важкосуглинисті ґрунти вміщують найбільше фтору — 340—360 мг/кг, що пов'язано з сорбцією фтору глинистими складовими. Виявлено, що на досліджуваній території фтор інертний до органічної речовини, головний акумулятор фтору — глиниста складова ґрунтів. Глинисті мінерали крейдових і палеогенових відкладів представлені групою гідрослюд із незначними домішками тонкодисперсного кварцу, хлориту і монтморилоніту. Обмінна ємність глинистих мінералів, як правило, змінюється у такій послідовності: монтморилоніт → хлорит → каолінит. Саме наявність цих глинистих мінералів і відповідає за вміст фтору у ґрунтах.

Підсумовуючи викладене, можна зазначити, що ґрунти під шпильковими деревами більше збагачені на фтор, ніж під буковими. Тобто надходження фторвмісних сполук у ґрунт відбувається не тільки з ґрунтоутворювальних порід із повітряними потоками, а й через рослини. Щорічне надходження у ґрунт збагаченого фтором опаду шпилькових рослин справляє ефект "вторинного забруднення", яке підтримує баланс фтору у верхніх горизонтах ґрунтів.

Аналізуючи вміст фтору та інших мікроелементів у висотних поясах, бачимо кореляційну залежність F — Cu (наявність шпилькових дерев) у ґрунтах південного схилу та F — Ba — Pb (глиниста складова) — північного.

Визначення вмісту фторвмісних сполук у ґрунтах КБЗ дасть можливість надалі використовувати ці показники для зонування заповідних територій і визначати можливий напрям техногенного впливу через атмосферне забруднення.

Висновки. Виконано аналіз валового вмісту мікроелементів (Mn, Co, Cu, Zn, Pb, V, Cr, Ba, F) і значень pH у буроземних ґрунтах різ-

них висотних поясів (від субальпійського до низькогірського поясу) південного і північного схилів гори Велика Близниця Свидовецького масиву КБЗ (ґрунтоутворювальними є флішеві породи). Установлено фоновий вміст, визначено кореляційні зв'язки та коефіцієнти концентрації мікроелементів у ґрунтах.

Виявлено, що значення pH ґрунтів підвищується від субальпійського до низькогірського поясу (від 3,1 до 4,5). Визначено, що вміст мікроелементів більший (у 1,2—2 рази) у ґрунтах південного схилу (північний схил більш крутий, ніж південний і температура повітря на 2—3 °C нижча). Установлено, що у субальпійському поясі південного схилу відбувається збіднення гірсько-лучних буроземів під моховою рослинністю на мікроелементи Mn, Co, Cu, Zn, Pb, V, Ba, що пояснюється підвищенням кислотності та рухомості металів і спричиняє зменшення валового вмісту. Винятком є Cr, який перебуває в нерозчинному стані і накопичується у ґрунтах. Визначено, що на північному схилі середньогірського поясу у торф'яних ґрунтах під ялівцем сибірським накопичуються Zn, Co, Mn, V і частково Cu, що можна пояснити утворенням комплексних сполук із органічною речовиною. Виявлено загальну тенденцію накопичення Cu і F у ґрунтах під шпильковими рослинами (ялівець сибірський, ялиново-смерекові ліси). Щорічне надходження у ґрунт збагаченого елементами опаду шпилькових рослин спричиняє "вторинне забруднення" верхніх горизонтів ґрунтів. З'ясовано, що F інертний до органічної речовини. Аналізуючи вміст фтору та інших мікроелементів у висотних поясах, бачимо кореляційну залежність F — Cu (наявність шпилькових дерев) у ґрунтах південного схилу та F — Ba — Pb (глиниста складова) — північного.

Одержані результати вивчення розподілу мікроелементів у ґрунтах дадуть можливість використовувати ці показники для зонування заповідних територій і оперативно визначати геохімічні аномалії під час еколого-геохімічних досліджень.

REFERENCES / ЛІТЕРАТУРА

- Alekseenko, V.A. (2000), *Environmental geochemistry*, Logos, Moscow [in Russian].
[Алексеевко, В.А. (2000), *Экологическая геохимия*. Москва: Логос.]
- Bakshi, A. and Panigrahi, A. (2022), in: *Advances in Bioremediation and Phytoremediation for Sustainable Soil Management*, pp. 229-248.
- Dubina, A.A. and Tsvetkova, N.N. (2009), *Visnyk Dnipropetr. Univ. Biology. Ecology*, Vol. 17, No. 1, Dnipropetrovsk, pp. 57-64 [in Russian].
[Дубина, А.А., Цветкова, Н.Н. (2009), *Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Біологія. Екологія*. Вип. 17, № 1. С. 57—64.]
- Gerenchuk, K.I. (ed.) (1981), *Nature of the Transcarpathian region*, Vyshcha shkola, Lviv [in Ukrainian].
[Геренчук, К.І. (ред.) (1981), *Природа Закарпатської області*. Львів: Вища шк.]
- Gilkes, R.J. and McKenzie, R.M. (1988), *Proc. Int. Sympos. on "Manganese in Soils and Plants" held at the Waite Agricultural Research Institute*, The Univ. of Adelaide, Glen Osmond, South Australia, Aug. 22-26, pp. 23-35.
- Ivanov, V.V. (1994), *Ecological geochemistry of elements*, Vol. 4, Nedra, Moscow [in Russian].
[Иванов, В.В. (1994), *Экологическая геохимия элементов*. Т. 4. Москва: Недра.]
- Ivanov, Yu.V. (2013), *Bull. Tomsk State Univ. Biology*. No. 1(21), Tomsk, pp. 103-117 [in Russian].
[Иванов, Ю.В. (2013), *Вест. Томск. гос. ун-та. Биология*. № 1(21). С. 103—117.]
- Kryuchenko, N.O., Zhovinsky, E.Ya. and Paparyga, P.S. (2021), *Geochemical aspects of monitoring studies of the Carpathian Biosphere Reserve*, FOP Kravchenko, Ya.O., Kyiv [in Ukrainian].
[Крюченко, Н.О., Жовинський, Е.Я., Папарига, П.С. (2021). *Геохімічні аспекти моніторингових досліджень Карпатського біосферного заповідника*. Київ: ФОП Кравченко, Я.О.]
- Kryuchenko, N.O., Zhovinsky, E.Ya., Paparyga, P.S., Zhuk, O.A. and Kuhar, M.V. (2022), *Geochemistry and Ore Formation*, Vol. 43, Kyiv, pp. 107-113 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/gof.2023.44.028>
[Крюченко, Н.О., Жовинський, Е.Я., Папарига, П.С., Жук, О.А., Кухар, М.В. (2022), *Геохімія та рудоутворення*. Вип. 43. С. 107—113.]
- Mengel, K. and Kirkby, E.A. (2001), *Principles of Plant Nutrition*, pp. 599-611. <https://doi.org/10.1093/aob/mch063>
- Klos, V.R., Birke, M., Zhovinsky, E.Ya., Akinfiev, G.O., Amashukeli, Yu.A. and Klamens, R. (2012), *Exploration and ecological geochemistry*, No. 1, pp. 51-66 [in Ukrainian]. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Pteg_2012_1_9
[Клос, В.Р., Бірке, М., Жовинський, Е.Я., Акініф'єв, Г.О., Амашукелі, Ю.А., Кламенс, Р. (2012), *Пошукова та екологічна геохімія*. № 1. С. 51—66.]
- Lindsay, W.L. (1972), *Advances in Agronomy*, Vol. 24, pp. 147-186.
- Mytskiv, B.V. et al. (2009), *State geological map of Ukraine at a scale of 1:200 000, Sheets M-34-XXXVI (Khust), L-34-VI (Baia-Mare), M-35-XXXI (Nadvirna), L-35-I (Visheu-De-Sus), Carpathian series*. Explanatory note, UkrDGRI, Kyiv [in Ukrainian].
[Мицьків, Б.В. та ін. (2009), *Державна геологічна карта України м-бу 1 : 200 000, аркуші М-34-XXXVI (Хуст), Л-34-VI (Бая-Маре), М-35-XXXI (Надвірна), Л-35-I (Вишеу-Де-Сус), Карпатська серія*. Поясн. записка. Київ: УкрДГРІ.]
- Tandelov, Yu.P. (1997), *Fluorine in the soil - plant system*, Moscow State Univ., Moscow [in Russian].
[Танделов, Ю.П. (1997), *Фтор в системі ґрунт — рослина*. Москва: Моск. гос. ун-т.]
- Rudenko, L.G. et al. (2008), *Natsionalnyi atlas Ukrainy*, GNPP Kartografiya, Kyiv [in Ukrainian].
[Руденко, Л.Г. та ін. (2008), *Національний атлас України*. Київ: ГНПП Картографія.]
- Srivastava, P., Bolan, N., Casagrande, V., Benjamin, J., Adejumo, S.A., Sabir, M., Zia-ur-Rehman Farooqi, Saifullah (2022a), *Appraisal of metal (loids) in the Ecosystem*, pp. 81-104. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85621-8.00007-8>
- Srivastava, P., Bolan, N., Casagrande, V., Benjamin, J., Adejumo, S.A., Sabir, M., Zia-ur-Rehman Farooqi, Saifullah Sarkar, A. (2022b), *Appraisal of metal (loids) in the Ecosystem*, pp. 331-360. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85621-8.00005-4>
- Sushchik, Yu.Ya. (1978), *Geochemistry of the hypergenesis zone of the Ukrainian Carpathians*, Nauk. dumka, Kyiv [in Russian].
[Сушич, Ю.Я. (1978), *Геохимия зоны гипергенеза Украинских Карпат*. Киев: Наук. думка.]
- Tsvetkova, N.N., Dubina, A.A. and Tagunova, E.O. (2012), *Visnyk Dnipropetr. Univ. Biology. Ecology*, Vol. 2, Iss. 20, pp. 95-100 [in Russian].
[Цветкова, Н.Н., Дубина, А.А., Тагунова, Е.О. (2012), *Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Біологія. Екологія*. 2, Вип. 20. С. 95—100.]
- Vinogradov, A.P. (1957), *Geochemistry of rare and trace chemical elements in soils*, Acad. Sci. USSR, Moscow [in Russian].
[Виноградов, А.П. (1957), *Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах*. Москва: АН СССР.]
- Yanin, E.P. (2007), *Ecological Expertise*, No. 4, pp. 2-98 [in Russian].
[Янин, Е.П. (2007), *Экологическая экспертиза*. № 4. С. 2—98.]
- Yudovich, Ya.E., Curtis, M.P. and Mertz, A.V. (1985), *Trace elements in fossil coals*, Nauka, Leningrad [in Russian].

[Юдович, Я.Э., Кертис, М.П., Мерц, А.В. (1985), *Элементы-примеси в ископаемых углях*. Ленинград: Наука.]

Zhovinsky, E.Ya., Kryuchenko, N.O. and Paparyga, P.S. (2012), *Geochemistry of environmental objects of the Carpathian Biosphere Reserve*, Interservice, Kyiv.

Received 02.02.2024

N.O. Kryuchenko¹, DrSc (Geology), Prof., Head of Department

E-mail: nataliya.kryuchenko@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-8774-9089>

E.Ya. Zhovinsky¹, DrSc (Geology and Mineralogy), Prof., Corresp. Member of NAS of Ukraine

E-mail: zhovinsky@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0003-1601-5998>

P.S. Paparyga², PhD (Geology), Senior Research Fellow, Head of the Laboratory

E-mail: paparyga.ps@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0002-4021-0809>

T.A. Popenko¹, Engineer I category

E-mail: tanya_simple@ukr.net; <https://orcid.org/0009-0001-7524-8065>

¹ M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine

34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

² Carpathian Biosphere Reserve of the Ministry of Ecology and Natural Resources of Ukraine

77, Red Pleso Str., Rakhiv, Ukraine, 90600

DISTRIBUTION OF MICROELEMENTS IN THE SOILS OF THE HIGH-ALTITUDE MOUNTAINS OF VELYKA BLYZNYTSIA (SVYDOVETSKY MASSIF OF THE CARPATHIAN BIOSPHERE RESERVE)

The results of studies of the gross content of trace elements (Mn, Co, Cu, Zn, Pb, V, Cr, Ba, F) and pH values in brown earth soils of different altitude zones (from the subalpine to the low mountain zone) of the southern and northern slopes of the Velyka Blyznytisia mountain of the Svydovetsky massif are presented. (soil-forming rocks are flysch) of the Carpathian Biosphere Reserve (KBR). Analyzes were carried out using the method of mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS) and atomic emission analysis. Based on the results of statistical processing of the trace element composition of soils, background content was established, pH values, correlations and concentration coefficients were determined. It was found that the pH value of soils increases from the subalpine to the low mountain zone (from 3.1 to 4.5). It was determined that the content of trace elements is higher (by 1.2-2 times) in the soils of the southern slope (the northern slope is steeper than the southern one and the air temperature is 2-3 °C lower). It was established that in the subalpine belt of the southern slope, the impoverishment of mountain-meadow soil undermossy vegetation occurs in microelements — Mn, Co, Cu, Zn, Pb, V, Ba, which is explained by the increase in acidity and mobility of metals, the exception being Cr, which is in insoluble state and accumulates in soils. It was determined that Zn, Co, Mn, V and partly Cu accumulate in peat soils under the Siberian juniper on the northern slope of the mid-mountain belt, which is explained by the formation of complex compounds with organicmatter. A general trend of Cu and F accumulation in soils under coniferous plants (Siberian juniper, fir-spruce forests) was revealed. The annual entry into the soil of element-enriched precipitation of pinnate plants creates the effect of the so-called "secondary pollution" of the upper soil horizons. It was found that F is inert to organicmatter. The correlation dependence of F-Cu (presence of pine trees) in the soils of the southern slope and F-Ba-Pb (clay component) in the soils of the northern slope was established.

Keywords: soil, trace element composition, gross content, altitudinal zones, Velyka Blyznytisia mountain, Ukrainian Carpathian Mountains.