

ТЕХНОГЕННЕ ЗАБРУДНЕННЯ (МІКРОЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД) СНІГОВОГО ПОКРИВУ ГІРСЬКИХ ВЕРШИН КАРПАТСЬКОГО БІОСФЕРНОГО ЗАПОВІДНИКА

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

*1 — Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України
03142, просп. акад. Палладіна, 34, Київ, Україна*

*2 — Карпатський біосферний заповідник Міністерства екології та природних ресурсів України
90600, вул. Красне Плесо, 77, Рахів, Україна*

Визначено мікроелементний склад снігових опадів (талих вод) гірських вершин Мармароського, Чорногірського, Свидовецького, Кузій-Трибушанського (Кузійського) та Угольсько-Широколужанського заповідних масивів Карпатського біосферного заповідника у 2018—2019 рр. (метод мас-спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою — ICP-MS). Установлено перевищення вмісту (відносно фонового у 4—8 разів) хімічних елементів у снігу гірських вершин заповідних масивів: Чорногірський, урочище Перемичка — Zn, As; Угольсько-Широколужанський, гора Виднога — Hg, Bi, Sr та гора Плеша — Ag; Кузій-Трибушанський, полонина Стара — Zn, Sr та гора Стіг — Ag; Мармароський, гора Петрос Мармароський — Hg, As, Cd та гора Піп Іван — As, Cd, Hg, Pb. Установлено, що найбільш забрудненим є сніговий покрив гірських вершин Мармароського масиву (Hg, As, Cd, Pb). Проаналізовано діяльність і викиди стаціонарних джерел забруднення (промислових підприємств). З огляду на розташування поруч із Мармароським масивом кордону Румунії та переважання вітрів північного і північно-східного напрямів зроблено висновок про можливе транскордонне забруднення снігових опадів його гірських вершин.

Ключові слова: мікроелементний склад снігу, гірські вершини, Карпатський біосферний заповідник, стаціонарні джерела забруднення.

Вступ. У наш час, коли урбанізація територій набуває значного масштабу, необхідною умовою збереження природного середовища є встановлення регіональних фонових значень хімічних елементів в об'єктах довкілля (атмосфері, природних водах, ґрунтах, рослинах). Заповідні території є екологічно чистими еталонними ділянками для оцінювання еколого-геохімічного стану і змін у довкіллі. На території Закарпатської області найменш забрудненим є Карпатський біосферний заповідник (КБЗ). Найкращим індикатором для визначення техногенного впливу на довкілля є склад атмосферних опадів, зокрема снігу.

Актуальність роботи полягає у необхідності аналізу вмісту мікроелементів у снігових опадах

© Крюченко Н.О., Жовинський Е.Я.,
Папарига П.С., 2019

гірських вершин КБЗ і виявлення джерел їх надходження для прогнозування можливих змін у навколишньому середовищі.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. КБЗ — один із найбільших наукових та екологічно-освітніх центрів Карпатського регіону, він є природною лабораторією для вітчизняних та зарубіжних науково-дослідних установ. Але основну увагу в цій установі приділено вивченню макрокомпонентного складу вод і атмосферних опадів, що відображено у науковому періодичному виданні «Природа Карпат» [1], однак не організовано роботи з визначення мікроелементного складу ґрунтів, природних вод, рослин.

У 2012 та 2018 роках ми опублікували монографії щодо геохімічного стану об'єктів довкілля КБЗ: ґрунтів, підземних і поверхневих вод, рос-

линності, грибів та атмосферних опадів. У монографіях «Геохімія об'єктів довкілля Карпатського біосферного заповідника» (2012) [2] та «Рудні та техногенні геохімічні аномалії заповідних територій Українських Карпат (на прикладі Карпатського біосферного заповідника)» (2018) [3] викладено результати комплексного аналізу об'єктів довкілля. При цьому встановлено, що снігові опади гірських вершин заповідних масивів є не забрудненими, якщо порівнювати з ГДК. Зроблено висновок, що необхідно вивчити можливості транскордонного перенесення забруднюючих речовин та надходження цих речовин із території Румунії. Результатам такого дослідження і присвячена ця стаття.

Виділення невирішених раніше частин загальної проблеми. Забруднення в атмосферу надходять як від природних джерел (пилки рослин, лісових пожеж, пилу), так і від антропогенних. У зимовий час вплив природних джерел є незначним, основний внесок у забруднення атмосфери припадає на антропогенні джерела, зокрема промислові підприємства. Атмосферне забруднення разом зі сніговими опадами накопичується у сніговому покриві, який є зручним індикаторним об'єктом оцінювання стану природного середовища, відображаючи рівень забруднення приземних шарів атмосфери. На території КБЗ до цього часу не було проаналізовано викиди промислових підприємств України та Румунії, що можуть впливати на забруднення атмосфери. У статті вперше наведено характеристику діяльності стаціонарних джерел забруднення у межах досліджуваних масивів КБЗ та встановлено ряд характерних мікроелементів у снігових опадах гірських вершин у 2018 та 2019 рр.

Постановка завдання. Метою дослідження є визначення кількісного вмісту мікроелементів у снігу (талій воді) гірських вершин КБЗ — Мармароського, Чорногірського, Свидовецького, Кузій-Трибушанського (Кузійського) та Угольсько-Широколужанського заповідних масивів. Хімічна оцінка снігового покриву на території КБЗ необхідна для розуміння можливості та шляхів переносу потенційно небезпечних речовин в атмосфері на великі відстані, природного кругообігу хімічних елементів та антропогенного впливу на атмосферу. Відповідно з цим, проаналізовано хімічний склад викидів стаціонарних джерел забруднення (підприємств) на відстані до 50 км від об'єктів дослідження.

Об'єкт дослідження — снігові опади (талі води) гірських вершин Мармароського, Чорно-

гірського, Свидовецького, Кузій-Трибушанського та Угольсько-Широколужанського заповідних масивів КБЗ.

Предмет досліджень — мікрокомпонентний склад снігових вод гірських вершин КБЗ і виявлення стаціонарних джерел його забруднення.

Матеріали і методи. Пробовідбір снігу виконано у період березень—квітень 2018—2019 рр. за температури $-4 \dots -5$ °С методом конверта у межах Мармароського, Чорногірського, Свидовецького, Кузійського та Угольсько-Широколужанського заповідних масивів КБЗ. Усього відібрано 80 зразків снігу з 19 місць розташування. Проби відібрано у чисті поліетиленові пакети, танення снігу здійснено за температури 20 °С у пакетах, потім проби переливали в бутлі ємністю 2 дм³.

Вміст хімічних елементів у талій воді визначено за допомогою методу мас-спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-MS), межі становили 0,01—1000 мкг/дм³. Аналізування виконано в Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України. Математичну обробку результатів здійснено з використанням програми *Statistica Base*. Для визначення рН з отриманого фільтрату відбирали аліквоту 10 дм³ і міряли на іономірі ЕВ-74 (система скляний електрод ЕВЛ 1М 3,1 у парі з хлор-срібним електродом порівняння ЕВЛ 1М 5,1).

Одним із головних показників для оцінювання еколого-геохімічного стану території є коефіцієнт концентрації хімічних елементів (K_c), який розраховано за формулою C_i/C_ϕ , де C_i — концентрація i -го елементу в пробі снігу, а C_ϕ — фонова концентрація цього елементу [4].

Для виявлення техногенної складової, згідно з каталогом Укрпром за 2018 рік [5], було проаналізовано діяльність можливих стаціонарних джерел забруднення (промислових підприємств), відстань до яких від ділянок досліджень не перевищує 50 км. Для території досліджень визначено основні галузі промисловості та основні елементи забруднювачі атмосферного повітря, побудовано схему з зазначенням місць знаходження підприємств та ділянок досліджень.

Виклад основного матеріалу дослідження. Відбір снігу виконано на 19 гірських вершинах заповідних масивів КБЗ (табл. 1), місце їх знаходження показано на схемі (рис. 1).

Гірські вершини розташовані у різних висотних поясах — низько- та середньогірному, субальпійському та альпійському. Оскільки перевищення вмісту мікроелементів у снігових водах може

Таблиця 1. Характеристика місць відбору проб снігу з гірських вершин Карпатського біосферного заповідника

Номер проби	Місце відбору	Висота відбору, м	Висотний пояс
<i>Угольсько-Широколужанський масив</i>			
1	г. Шавна	1230	Середньогірний
2	г. Щербан	1205	
3	г. Менчул	1450	
4	г. Виднога	1295	
5	г. Вежа	937	Низькогірний
6	г. Плеша	1108	
<i>Свидовецький масив</i>			
7	г. Стіг (урочище Драгобрат)	1700	Субальпійський
8	Біля озера Драгобрацьке (урочище Драгобрат)	1240	Середньогірний
9	Полонина Стара	1450	
	(урочище Лазинці)		
<i>Чорногірський масив</i>			
10	Полонина Менчул Квасівський	1305	Середньогірний
11	Полонина Рогнеска	1450	
12	г. Копиця (підгір'я г.Петрос)	1650	
13	Полонина Кознеска (схил г. Говерла)	1680	Субальпійський
14	Урочище Перемичка	1540	
15	г. Говерла	2030	Альпійський
<i>Кузійський масив</i>			
9	г. Шоймол	1228	Середньогірний
11	г. Менчул	1380	
<i>Мармароський масив</i>			
18	г. Піп Іван	1936	Альпійський
19	г. Петрос	1780	

впливати на ґрунт, наведемо тут характеристику висотних поясів [1, 2, 6]. Низькогірний пояс (600–1200 м) складається з букових, ялицево- і смереково-букових лісів, ґрунти — бурі гірсько-лісові; середньогірний пояс (1200–1500 м) — смерекові, буково-смерекові та кедрово-смерекові ліси, ґрунти — світло-бурі; субальпійський пояс (1500–1700 м) — переважає гірська сосна та злакові трави, ґрунти — гірсько-лучні; альпійський пояс (вище 1700 м) — трав'янисті і чагарникові угруповання, ґрунти — гірсько-лучні. Загалом у гірсько-лісовому поясі сформувалися темно-бурі, бурі, світло-бурі опідзолені й неопідзолені ґрунти. Бурий колір ґрунтам надають водонерозчинні сполуки заліза, що осідають на поверхні їх мінеральних часточок. Хімічні сполуки, які потрапили в атмосферу, піддаються глибокому перетворенню. Значна частина розсіяних елементів переходить у форми і сполуки, здатні до подальшого розчинення, а наявність у ґрунтах глинистих часток чи органічної речовини призводить до сорбції хімічних елементів.

У межах Угольсько-Широколужанського масиву сніг відібрано (див. рис. 1) на шести гірських вершинах низькогірного та середньогірного висотних поясів (№ 1–6): гори Шавна, Щербан, Менчул, Виднога, Вежа, Плеша; Свидовецького масиву — на трьох гірських вершинах субальпійського та середньогірного висотних поясів (№ 7–9) — г. Стіг, урочища Драгобрат та Лазинці; Чорногірського масиву — на шести гірських вершинах середньогірного, субальпійського та альпійського поясів (№ 10–15) — гори Говерла та Копиця, урочище Перемичка, полонини — Менчул Квасівський, Рогнеска, Кознеска; Кузійського масиву — на двох гірських вершинах середньогірного поясу (№ 16, 17) — гори Шоймол та Менчул; Мармароського масиву — на двох гірських вершинах альпійського поясу (№ 18, 19) — гори Піп Іван та Петрос.

Велике значення має рН снігового покриву, бо за наявності викидів пилу, оксидів сірки, азоту, вуглецю відбувається техногенна трансформація хімічного складу снігових вод. Кислотність атмос-

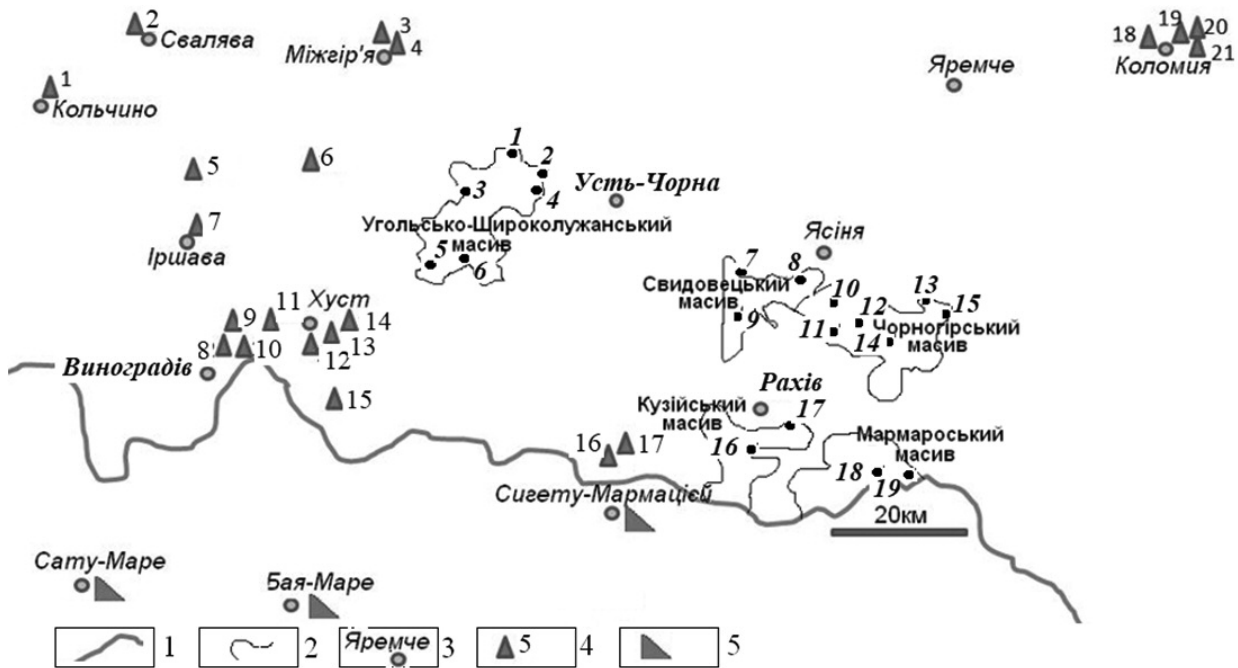


Рис. 1. Схема розташування місць відбору проб снігу з гірських вершин Карпатського біосферного заповідника: (крапки, номери див. табл. 1) та промислових підприємств (рівнобічні трикутники, номери проб див. табл. 3): 1 – границі України; 2 – границі заповідних масивів; 3 – населенні пункти та їх назви; промислові центри: 4 – в Україні, 5 – в Румунії

ферних опадів приблизно на 65 % визначена наявністю сірчаної кислоти (H_2SO_4), на 30 % – азотної (HNO_3) і на 5 % – соляної (HCl) [7]. У разі надходження великої кількості пилу в навколишнє середовище (цементна, будівельна промисловість, теплоенергетика, чорна металургія, виробництво аміаку) спостерігається підвищення лужності снігових вод до 8,5–9,5 і збільшення вмісту кальцію, магнію, гідрокарбонат-іонів за рахунок розчинення техногенних карбонатів, що містяться в пилу [8]. Постачання оксидів сірки (теплові станції на вугіллі, кольорова металургія, коксо-і нафтохімія) веде, навпаки, до підкиснення снігових вод.

Визначено, що рН снігу (талі води) становить 5,5–6,0 (фон регіону), снігові води гідрокарбонатно-натрієвого типу. Макрокомпонентний склад, мг/дм^3 : загальна мінералізація: 17–40; сульфати: 1–6; гідрокарбонати: 7–17; кальцій: 0,5–3; натрій і калій: 4–10 [9]. Мікроелементний склад снігу (36 хімічних елементів) визначали на ICP-MS у лабораторії Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України протягом восьми років, починаючи від 2010 р. Тому була можливість установити фоновий вміст хімічних елементів у сніговому покриві заповідних масивів КБЗ (табл. 2) [2, 10–13].

Необхідно відмітити, що вміст досліджуваних хімічних елементів у снігу гірських вершин не перевищує гранично допустимих значень (ГДК).

Розрахунки коефіцієнту концентрації хімічних елементів (K_c) у снігових пробах відносно фонового вмісту дали змогу визначити ступінь їх накопичення – Черногірський масив: полонина Рогнеска: $\text{Mo} (1,1) > \text{V}, \text{Cd} (1,2) > \text{Mn} (1,1)$; г. Говерла: $\text{Ni} (1,9) > \text{V}, \text{Cd} (1,2) > \text{Mn} (1,1)$; г. Копиця (підгір'я г. Петрос): $\text{Zn} (1,4)$; урочище Перемичка: $\text{Zn} (4,1) > \text{As} (3,1) > \text{Cu} (2) > \text{Pb} (1,2)$; полонина Кознеска (схил г. Говерла): $\text{Cu} (1,5) > \text{Pb} (1,3) > \text{Ni}, \text{V} (1,2)$; полонина Менчул Квасівський: $\text{Cu}, \text{V} (2,4) > \text{Mn}, \text{Pb} (1,5) > \text{As} (1,2)$; Угольсько-Широколужанський масив: г. Вежа: $\text{Cr} (1,2)$, г. Плеша: $\text{Ag} (5) > \text{Mo} (1,9) > \text{Hg}, \text{Cd} (1,6) > \text{As}, \text{Pb} (1,1)$, г. Щербан: $\text{Cr}, \text{Pb}, \text{Ni} (1,4) > \text{V}, \text{Zn} (1,1)$, г. Виднога: $\text{Hg}, \text{Bi} (6) > \text{Cr} (5) > \text{Zn}, \text{V} (1,5)$, г. Щавна: $\text{Mn} (2) > \text{As} (1,1)$, г. Менчул: $\text{Mo}, \text{Ni} (1,4)$; Кузійський масив – г. Шоймол: $\text{Mo}, \text{Ni} (1,4)$, г. Менчул: $\text{Cd} (1,9) > \text{Mo}, \text{Cr} (1,4) > \text{As} (1,2)$; Свидовецький масив – полонина Стара (урочище Лазинці): $\text{Zn} (4,1) > \text{Cd}, \text{Cu}, \text{Mo}, \text{Mn} (1,5) > \text{Pb}, \text{V} (1,2)$, г. Стіг: $\text{As} (3,2) > \text{Cu} (1,8) > \text{Mn} (1,4) > \text{Pb} (1,1)$; урочище Драгобрат: $\text{Cu} (1,6) > \text{Mo} (1,1)$; Мрамароський масив – г. Петрос Мрамароський: $\text{Hg} (6) > \text{As}, \text{Cd} (4) > \text{Pb} (2) > \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Mo}, \text{Mn} (1,5)$, г. Піп Іван: $\text{As} (8) > \text{Cd}, \text{Hg} (6) > \text{Pb} (4) > \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Mo}, \text{Mn} (1,5)$. Найбільш забрудненим є сніг на горах Петрос і Піп Іван, де виявлено однакові групи елементів-забруднювачів – $\text{Hg}, \text{As}, \text{Cd}, \text{Pb}$, перевищення вмісту яких над фоновим складає 4–8 разів (рис. 2).

Таблиця 2. Фоновий вміст хімічних елементів у сніговому покриві гірських вершин Карпатського біосферного заповідника, ррб

Хімічний елемент	Вміст	Хімічний елемент	Вміст	Хімічний елемент	Вміст	Хімічний елемент	Вміст
Mo	0,072	V	0,15	Hg	0,021	Ag	7,63
Sn	0,321	Cr	0,4	Zn	137,61	Cd	0,14
Sb	1,125	Mn	8,81	Dy	0,031	Cs	0,03
La	0,641	Fe	14,22	Ho	0,006	Ba	19,53
Ce	1,018	Co	0,23	Er	0,041	Pb	3,24
Pr	0,085	As	0,74	Tm	0,002	Bi	0,05
Nd	0,276	Se	0,09	Yb	0,011	Co	0,25
Sm	0,049	Rb	0,83	Lu	0,003	Ni	2,96
Eu	0,019	Sr	33,26	Au	0,006	Cu	14,34

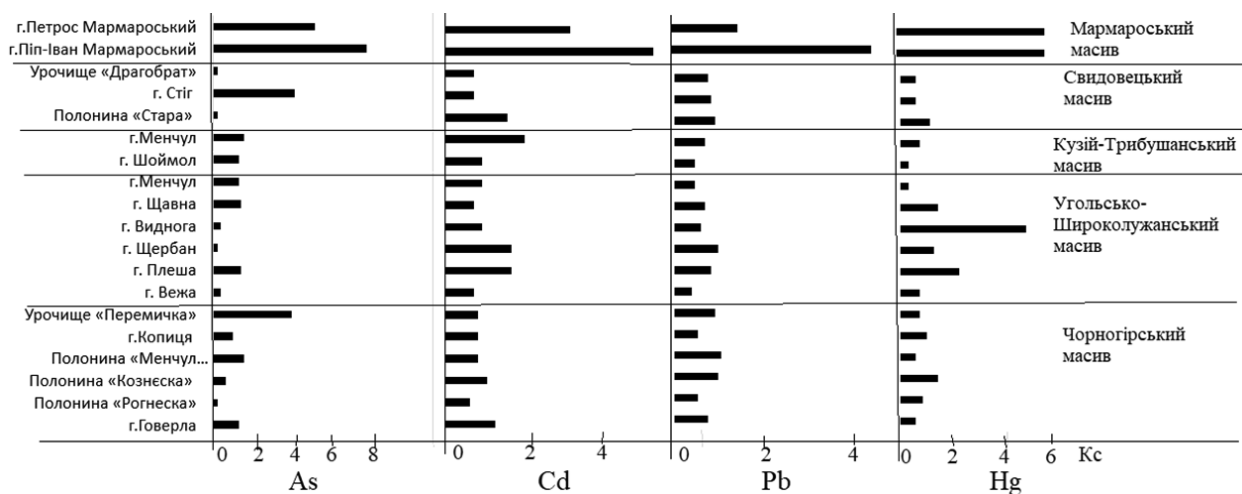


Рис. 2. Діаграми ступеня накопичення (Kc) As, Cd, Pb, Hg у снігу гірських вершин

Стан атмосферного повітря залежить, насамперед, від обсягів викидів забруднювальних речовин стаціонарних і пересувних джерел. Зважаючи на те, що на території КБЗ немає щільного руху транспорту, основну увагу приділено стаціонарним джерелам. Згідно з каталогом Укрпром за 2018 рік [5], виявлено 21 підприємство, розташоване на відстані до 50 км від об'єктів дослідження, яке може впливати на забруднення снігового покриву (див. рис. 1). Опис підприємств із зазначенням галузей промисловості, продукції, елементів-забруднювачів атмосферного повітря та їх місця знаходження наведено в табл. 3.

Основні галузі промисловості, що забруднюють повітря в межах досліджуваних масивів КБЗ, — деревообробна, електротехнічна, хімічна, машинобудування та приладобудування. Найпотужнішими є вісім підприємств: «Іршавський абразивний завод», ТОВ «Хустська фабрика фетрових головних уборів «Хуст-Фільц», ТОВ «Закарпатський металургійний завод» (єдиний виробник

в Україні фільтр-елементів на основі порошків титану, титану з вуглецем і хромом), ТОВ «ВЕТ Аутомотив Україна», ТОВ «Виноградівський завод пластмасових сантехвиробів», ПАТ «Техномаш», ПАТ «Ільницький завод механічного зварювального устаткування», ВАТ «Коломийський завод розподільних комплектних пристроїв».

За внеском у атмосферні викиди переважають промисловість: деревообробна — Cr, Fe, Cu, Mg, F, машинобудування та приладобудування — Cu, Al, Ag, Fe, Au, Li, Ti, Mn, Cr, Ni, P, Pb, легка — Zn, Cu, Fe, Pb, Ag, Cr та хімічна — Li, As, Hg, Fe, Cu, Zn, Pb. Деревообробна промисловість є основною галуззю на території Закарпаття. Саме речовини, що входять до складу клею (розчинники, наповнювачі, каталізатори, стабілізатори, дубителі — уротропін, формалін, мідні солі, антисептики — фенол, крезол, формалін, сульфонафтенові кислоти, фтористий натрій і важкі метали, пластифікатори) і знаходяться у викидах, що забруднюють повітря.

Техногенне забруднення снігового покриву гірських вершин Карпатського біосферного заповідника

Таблиця 3. Характеристика промислових підприємств, які можуть впливати на хімічний склад снігу гірських вершин Карпатського біосферного заповідника

Номер на схемі	Назва підприємства	Галузь промисловості	Спеціалізація	Елементи-забруднювачі атмосферного повітря	Розташування
1	ТОВ «ГлобалІмпекс»	Легка	Жіночий одяг	Zn, Cu, Fe, Pb, Ag, Cr	с. Кольчино
2	ТОВ «ІБЕРУС-ЛІС»	Дерево-обробна	Переробка деревини	Cr, Fe, Cu, Mg, F	м. Свалява
3	ТДВ «Міжгірський лісокомбінат»		Будиночки, лісоматеріал, пиломатеріал	Cu, F, Ti, Mg	с. Міжгір'я
4	ТОВ «Міжгірське будівельно-дерево-обробне підпр.»				
5	ПАТ «Ільницький завод механічного зварювального обладнання»	Машино-та приладобудування	Механічне зварювальне обладнання	Cu, Mn, P, S, Cr, Bi, Hg, Fe, Cu, Mg, F	м. Ільниця
6	Компанія «Прогроус»	Дерево-обробна	Деревообробне обладнання та лінії для гранулювання і брикетування	Cr, Fe, Cu, Mg, F	с. Довге
7	Підприємство «Іршавський абразивний завод»	Машино-та приладобудування	Виробництво абразивного інструменту на бакелітовій зв'язці	Mn, Cr, F, Se, Mg, Pb, Zn	м. Іршава
8	ТОВ «ВЕТ Аутомотив Україна»	Електротехнічна	Електронні системи підігріву сидінь для престижних марок легкових автомобілів відомих світових брендів	Cu, Zn, Al, Be, Fe, Ni, Sn, Pb, Ag, F, Mn, P, Li	м. Виноградів
9	Підприємство «StarStilleMebel»	Дерево-обробна	Виготовлення меблів ручної роботи з дерева; будинки, деталі інтер'єру	Cr, Fe, Cu, Mg, F	с. Букове
10	ТОВ «Виноградівський завод пластмасових виробів»	Хімічна	Пластмасові вироби	Li, As, Hg, Fe, Cu, Zn, Pb	м. Виноградів
11	ТОВ «Хуст-Фільц»	Легка	Фетрові головні убори	Zn, Cu, Fe, Pb, Ag, Cr	м. Хуст
12	ЗАТ «Старт»	Легка	Спортивні вироби; куртки утеплені; костюми вологовітрозахисні	Zn, Cu, Fe, Pb, Ag, Cr	м. Хуст
13	ТОВ «Енран-ЗЛК»	Дерево-обробна	Клеєні меблеві щити з деревини твердолистяних порід	Cr, Fe, Cu, Mg, F	м. Хуст
14	ПАТ «Техномаш»	Хімічна	Гальванічне обладнання	Li, Cr, Cu, Ni, Sn, Pb, Fe, Ag, Au	м. Хуст
15	ТОВ «Закарпатський-металургійний завод»		Титанові порошки та вироби з них, будівельні вироби на основі відходів металургійн. вироб-ва	Ti, Cr, Hg, Cd, Ag, Co, Bi	с. Вишково
16	ТОВ «БРУНО ЛТД»	Дерево-обробна	Лісопилне та стругальне виробництво; просочування деревини	Cr, Fe, Cu, Mg, F	с. Великий Бичків
17	«Закарпатський арматурний завод»	Машино-та приладобудування	Гідравлічне, пневматичне обладнання	Cu, Fe, Zn, Pb, Cr	п. Кобилецька Поляна
18	ПП «Оборудованіе+»		Обладнання для виготовлення: шлакоблоків, піноізолу, пресованої цегли, тротуарної плитки	Ag, Cu, Mo, F, Hg, Zn	м. Коломия
19	ВАТ «Коломиясельмаш»		Виготовлення навантажувачів; міні екскаваторів, рам лісопилних, розбризкувачів добрив, гідроциліндрів	Mn, Cr, Ni, Cu, P, Pb	м. Коломия
20	ВАТ «Коломийський завод розподільних комплексних пристроїв»	Електротехнічна	Комплектні розподільчі пристрої, щити електротехнічні	Cu, Zn, Al, Be, Fe, Ni, Sn, Pb, F, Mn, P, Li	м. Коломия
21	ПП «Прикарпаткабель»	Машино-та приладобудування	Кабельно-провідникова продукція	Cu, Al, Ag, Fe, Au, Li, Ti	м. Коломия

Однак необхідно врахувати і близькість заповідних масивів КБЗ до території Румунії з наявністю розвинених індустріальних центрів – міст Сату-Маре (Сатмар), Сіігету-Мармаціей та Бая-Маре. У місті Сату-Маре (27 км від кордону з Україною) налагоджено виробництво газових плит, текстилю, шкіряних виробів, меблів, гірського і транспортного устаткування. Викиди у атмосферу – Cr, Fe, Cu, Mg, F, Cr, As, Cd. Місто Сіігету-Мармаціей характеризується наявністю будівельної, текстильної, деревообробної та харчової промисловості. Зафіксовано забруднення атмосфери такими хімічними елементами – Zn, Hg, As, Cd, Cu, Fe, Pb, Ag, Cr, F, Ti, Mg. У місті Бая-Маре знаходиться найбільше у Східній Європі виробництво диванів *Italsofa* (у викидах – формальдегід, вуглець, сполуки важких металів), а також розташовані гірничодобувні підприємства.

Розглядаючи причини перевищення вмісту хімічних елементів у снігу заповідних зон необхідно враховувати хімічний склад викидів стаціонарних джерел. Так, у снігу урочища Перемичка Чорногірського масиву вміст Zn перевищує фоновий учетверо. На відстані 30 км від урочища розташовані підприємства ТОВ «БРУНО ЛТД» (с. Великий Бичків) та Закарпатський арматурний завод (с. Кобилецька Поляна). Викидами першого є Cr, Fe, Cu, Mg, F, а другого – Cu, Fe, Zn, Pb, Cr. Тобто Zn не є основним елементом у викидах підприємств, тоді як у м. Сігет-Мармароський (розташовано у 35 км від урочища) у викидах текстильної промисловості переважає Zn.

У снігу Угольсько-Ширококолужанського масиву встановлено перевищення вмісту таких хімічних елементів – г. Виднога (Hg, Bi, Cr у 5–6 разів), г. Плеша (Ag у п'ять разів). Забруднення снігу г. Виднога можуть спричиняти викиди ПАТ «Ільницький завод механічного зварювального обладнання» (відстань – 30 км), а снігу г. Плеша – ТОВ «Хуст-Фільц» або ООО «ВЕТ Аутомотив України» (відстань – 25–30 км). Річ у тому, що ці підприємства розташовані на північному сході від вершини гори, і за переважання південно-західного напрямку вітру джерело забруднення важко розрізнити.

Особливу увагу варто приділити забрудненню снігових вершин Мармароського масиву. Так, забруднення снігу г. Петрос Мармароський (Hg,

As та Cd) та г. Піп Іван (As, Cd, Hg, Pb) можна пов'язати з підприємствами на території м. Сігет-Мармароський (Румунія), що знаходиться на відстані 30 км від вершин, у викидах яких переважають вищезазначені елементи (на відстані понад 50 км немає підприємств із таким комплексом забруднювачів у викидах). З огляду на переважання північного та північно-східного напрямів вітрів можна припустити транскордонне перенесення елементів, що забруднюють сніг, із території Румунії.

Важкі метали належать до поширених і досить токсичних забруднювачів: у результаті накопичення в зовнішньому середовищі вони становлять небезпеку з точки зору біологічної активності. За збільшення вмісту деяких металів у снігу, а потім їх надходження у ґрунт знижується загальна біологічна активність ряду хімічних елементів (Cu, Zn, Cd та ін.). Це впливає на зростання і розвиток рослин, що є важливим для збереження біологічного різноманіття КБЗ.

Висновки. 1. Визначено характерні мікроелементи-забруднювачі снігового покриву гірських вершин Мармароського, Чорногірського, Свидовецького, Кузій-Трибушанського (Кузійського) та Угольсько-Ширококолужанського заповідних масивів КБЗ у 2018–2019 рр., а саме: Чорногірський масив: урочище Перемичка – Zn, As; Угольсько-Ширококолужанський масив: г. Виднога – Hg, Bi, Cr, г. Плеша – Ag; Кузій-Трибушанський масив: полонина Стара – Zn, Cr, г. Стіг – Ag; Мармароський масив: г. Петрос Мармароський – Hg, As, Cd; г. Піп Іван – As, Cd, Hg, Pb.

2. Уперше проаналізовано викиди стаціонарних джерел – промислових підприємств та їхній внесок у забруднення атмосфери КБЗ з боку України і Румунії. Виявлено 21 підприємство, викиди яких можуть впливати на забруднення атмосфери в межах КБЗ.

3. Установлено, що найбільш забрудненим сніговий покрив (Hg, As, Cd, Pb) є на території Мармароського масиву, гірські вершини якого розташовані поблизу кордону з Румунією. З огляду на переважний північний і північно-східний напрямки вітрів можна припустити наявність транскордонного забруднення. Однак для одно-значного вирішення цього питання потрібні спеціальні спільні двосторонні міжнародні дослідження.

Література

1. Карпатський біосферний заповідник. URL: <http://cbr.nature.org.ua/ukrainian.htm> (дата звернення: 10.05.2019).
2. Жовинський Е.Я., Крюченко Н.О., Папарига П.С. Геохімія об'єктів довкілля карпатського біосферного заповідника. Київ: Інтерсервіс, 2012. 100 с.
3. Крюченко Н.О., Жовинський Е.Я., Папарига П.С. Рудні та техногенні геохімічні аномалії заповідних територій Українських Карпат (на прикладі Карпатського біосферного заповідника). Київ: Інтерсервіс, 2018. 148 с.
4. Алексеенко В.А. Экологическая геохимия. М.: Логос, 2000. 627 с.
5. Каталог промышленных предприятий Украины (Укрпром). 2018. URL: <http://www.ukr-prom.com> (дата звернення: 15.06.2019).
6. Сущик Ю.Я. Геохимия зоны гипергенеза Украинских Карпат. Київ: Наук. думка, 1978. 210 с.
7. Суркова Г.В. Химия атмосферы. М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 2002. 210 с.
8. Энергетика: история, настоящее и будущее. URL: <http://energetika.in.ua/ru/books> (дата звернення: 17.07.2019)
9. Піпаш Л.І., Папарига П.С. Моніторинг гідрохімічного складу атмосферних опадів у Карпатському біосферному заповіднику. *Природа Карпат*. 2016. № 1. С. 95–100.
10. Жовинський Е.Я., Крюченко Н.О., Папарига П.С. Важкі метали в об'єктах довкілля Свидовецького масиву Українських Карпат. *Геохімія та рудоутворення*. 2011. Вип. 30. С. 84–89.
11. Крюченко Н.О., Жовинський Е.Я., Папарига П.С. Сніговий покрив високогір'я Українських Карпат — індикатор забруднення довкілля. *Геохімія та рудоутворення*. 2011. Вип. 29. С. 89–93.
12. Крюченко Н.О., Жовинський Е.Я., Папарига П.С. Геоекологічний моніторинг снігового покриву субальпійського та середньогірного висотних поясів Карпатського біосферного заповідника. *Пошукова та екологічна геохімія*. 2014. № 1 (14). С. 27–35.
13. Жовинський Е.Я., Крюченко Н.О., Папарига П. С. Важкі метали у ґрунтах та рослинності Чорногірської ландшафтно-геохімічної зони на прикладі Карпатського біосферного заповідника. *Пошукова та екологічна геохімія*. 2008. № 1 (8). С. 13–22.

References

1. Karpatskij biosfernij zapovidnik. URL: <http://cbr.nature.org.ua/ukrainian.htm> [in Ukrainian].
2. Zhovinskij E.Ya., Kryuchenko N.O., Papariga P.S. (2012). Geohimiya ob'ektiv dovkilliya karpatskogo biosferного zapovidnika. Kyiv: Interservis, 100 p. [in Ukrainian].
3. Kryuchenko N.O., Zhovinskij E.Ya., Papariga P.S. (2018) Rudni ta tehnogenni geohimichni anomaliji zapovidnih teritorij Ukrayinskih Karpat (na prikladi Karpatskogo biosferного zapovidnika). Kyiv: Interservis, 148 p. [in Ukrainian].
4. Alekseenko V.A. (2000). Ekologicheskaya geohimiya. Moscow: Logos, 627 p. [in Russian].
5. Katalog promyshlennyh predpriyatij Ukrainy (Ukrprom). 2018. URL: <http://www.ukr-prom.com>
6. Sushik Yu.Ya. (1978). Geohimiya zony gipergeneza Ukrainskih Karpat. Kyiv: Naukova dumka. 210 p. [in Ukrainian].
7. Surkova G.V. (2002). Himiya atmosfery. Moscow: Izdatelstvo Moskovskogo universiteta. 210 p. [in Russian].
8. Energetika: istoriya, nastoyashee i budushee. URL: <http://energetika.in.ua/ru/books>
9. Pipash L.I., Papariga P.S. (2016). Monitoring gidrohimichnogo skladu atmosfernih opadiv u Karpatskomu biosfernomu zapovidniku. *Priroda Karpat*. No. 1, pp. 95-100. [in Ukrainian].
10. Zhovinskij E.Ya., Kryuchenko N.O., Papariga P.S. (2011). Vazhki metali v ob'yektah dovkilliya Svidoveckogo masivu Ukrayinskih Karpat. *Geohimiya ta rudoutvorenniya*. 30. pp. 84–89. [in Ukrainian].
11. Kryuchenko N.O., Zhovinskij E.Ya., Papariga P.S. (2011). Snigovij pokriv visokogir'ya Ukrayinskih Karpat – indikator zabrudnennya dovkilliya. *Geohimiya ta rudoutvorenniya*. 29. pp.89-93. [in Ukrainian].
12. Kryuchenko N.O., Zhovinskij E.Ya., Papariga P.S. (2014). Geoekologichnij monitoring snigovogo pokrivu subalpijskogo ta serednogirnogo visotnih poyasiv Karpatskogo biosferного zapovidnika. *Poshukova ta ekologichna geohimiya*. 2014. No. 1 (14). pp. 27-35. [in Ukrainian].
13. Zhovinskij E. Ya., Kryuchenko N.O., Papariga, P. S. (2008).Vazhki metali u gruntah ta roslinnosti Chornogirskoyi landshaftno-geohimichnoyi zoni na prikladi Karpatskogo biosferного zapovidnika. *Poshukova ta ekologichna geohimiya*. 2008. No. 1 (8). pp. 13-22. [in Ukrainian].

Н.О. Крюченко¹, Э.Я. Жовинский¹, П.С. Папарига²

¹ — Інститут геохімії, мінералогії та рудообрання імені Н.П. Семененка НАН України
03142, просп. акад. Палладина, 34, Київ, Україна

² — Карпатський біосферний заповідник Міністерства екології та природних ресурсів України
90600, ул. Краснэ Пласо, 77, Рахов, Україна

Техногенное загрязнение (микроэлементный состав) снежного покрова горных вершин Карпатского биосферного заповедника

Определен микроэлементный состав снежных осадков (талых вод) горных вершин Мармарошского, Черногорского, Свидовецкого, Кузий-Трибушанского (Кузийского) и Угольско-Широколужанского заповедных массивов Карпатского биосферного заповедника в 2018–2019 гг. (метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой ICP-MS). Установлено превышение (относительно фонового в 4–8 раз) содержания химических элементов в снеге горных вершин заповедных массивов: Черногорский, урочище Перемычка — Zn, As;

Угольско-Широколужанский, гора Виднога — Hg, Bi, Cr и гора Плеша — Ag; Кузий-Трибушанский, горная долина Стара — Zn, Cr и гора Стог — Ag; Мармарошский, гора Петрос Мармарошский — Hg, As, Cd и гора Поп Иван — As, Cd, Hg, Pb. Определено, что наиболее загрязнен снежный покров горных вершин Мармарошского массива (Hg, As, Cd, Pb). Проанализирована деятельность и выбросы стационарных источников загрязнения (промышленных предприятий). С учетом близости расположения массива с границей Румынии и преобладание северного и северо-восточного направления ветров сделан вывод о возможном трансграничном загрязнении снега Мармарошского массива.

Ключевые слова: микроэлементный состав снега, горные вершины, Карпатский биосферный заповедник, стационарные источники загрязнения.

N.O. Kryuchenko¹, E.Ya. Zhovinsky¹, P.S. Paparyha²

*1 — M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation 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, Krasne Pleso Str., Rakhiv, Ukraine, 90600*

**Technogenic pollution (micro-element composition) of the snow cover
of mountain tops of the Carpathian Biosphere Reserve**

The microelement composition of snowfall (meltwater) of the mountain peaks of Marmarosh, Montenegrin, Svidovets, Kuziy-Tribushan (Kuziy) and Ugol-Shirokoluzhan reserve massifs of the Carpathian Biosphere Reserve (CBR) for 2018-2019 was determined (inductively coupled plasma mass spectrometry method — ICP-MS). The excess of the content (relative to the background by 4-8 times) of chemical elements in the snow of the mountain peaks of the protected massifs was established: Chornogora, Peremichka tract — Zn, As; Ugol-Shirokoluzhan, Vidnoga mountain — Hg, Bi, Cr and Plesha mountain — Ag; Kuziy-Tribushan, the mountain valley of Stara — Zn, Cr and Mount Stog — Ag; Marmarosh, Mount Petros Marmarosh — Hg, As, Cd and Pop Ivan — As, Cd, Hg, Pb. The activity and emissions of stationary pollution sources (industrial enterprises) are analyzed and it is established that the snow cover of the mountain peaks of the Marmarosh massif is most polluted — Hg, As, Cd, Pb. Considering the proximity of the massif to the Romanian border and the prevailing north and north-east direction of the winds, a conclusion is drawn about the possible transboundary pollution of snow of the Marmarosh massif.

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

Надійшла 16.09.2019.