

ХІМІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ (Pb, Cd, Zn, Cu, Al, Ca, Mg, Mn, Fe) В ТОРФЯНИХ ВІДКЛАДАХ ОЛІГОТРОФНОГО БОЛОТА МІШОК (РЕГІОНАЛЬНИЙ ЛАНДШАФТНИЙ ПАРК «НАДСЯНСЬКИЙ», УКРАЇНСЬКІ КАРПАТИ)

О. АНДРЕЄВА, О. МАРИСКЕВИЧ, В. КОЗЛОВСЬКИЙ

Інститут екології Карпат НАН України, вул. Козельницька, 4, Львів 79026

e-mail: vkozlovskyy@gmail.com

Досліджено елементний склад оліготрофного болота з шарами торфу, датованими радіовуглецевим методом, періодом від 1920 року н.е. до 300 року до н.е. Верхня частина торфовища збагачена Pb, Cd, Zn, Cu. Кореляція вмісту техногенних важких металів із зольністю, вмістом літофільних і біофільних елементів (Al, Ca, Mg, Mn, Fe), відсутність істотної різниці вмісту металів відносно давніших шарів, коли суттєвого антропогенного впливу ще не було, свідчить про формування торфяної товщі під впливом природних факторів. Достовірної різниці вмісту металів і зольності між шарами торфу, сформованими у теплі і холодні фази субатлантичного періоду голоцену, не виявлено. Зольність торфу тісно корелює з вмістом Al, що є наслідком впливу на елементний склад торфу алюмосилікатного матеріалу, привнесеного в процесі вивітрювання гірських порід. Підвищення зольності, вмісту Al, Fe, Mn у нижніх шарах торф'яного профілю спричинене, в першу чергу, близькістю мінерального дна (ложа) болота, збагаченого цими елементами.

Ключові слова: верхове болото, важкі метали, Українські Карпати.

Вступ. Верхові торфовища, завдяки особливостям свого розвитку, здатності фіксувати хімічні елементи, можливості датування шарів радіовуглецевим методом є хорошим об'єктом палеоботанічних досліджень й використовуються також для вивчення і ретроспективного відновлення геохімічного фону середовища починаючи з 90^x років минулого століття [12]. Визначення природної інтенсивності випадання хімічних елементів з атмосфери, інтенсифікація цього процесу під впливом антропогенних факторів і, відповідно, визначення ступеня забруднення атмосфери порівняно з природним геохімічним фоном минулого — ті завдання, які вирішуються під час аналізу розподілу хімічних елементів у розрізі оліготрофного торфовища.

Карпатські торфовища — це об'єкти, які віддалені від джерел забруднення, знаходяться на заповідних територіях і мінімально піддаються впливу людини, що не властиво для більшості існуючих болотних екосистем промислово розвинутої Західної Європи, де локальні джерела забруднення почали діяти ще з часів Римської імперії [11, 13]. Таке розташування може бути корисним для виявлення на регіональному рівні фонового стану природного середовища і його змін, як результату діяльності людини на сучасному етапі, так і в ретроспективі.

Метою роботи було встановити можливий вплив кліматичних змін та антропогенної діяль-

ності на елементний склад торф'яних відкладів оліготрофного болота Мішок, як унікального об'єкта відображення геохімічного стану середовища та його змін на регіональному рівні.

Об'єкти та методи досліджень. Болото “Мішок” розташоване на висоті близько 600 м над рівнем моря на території Регіонального ландшафтного парку “Надсянський”, займає площу понад сім гектарів (22°43' сх.д., 49°10' пн.ш.). За схемою геоботанічного районування Українських Карпат територія болота належить до району смереково-ялицево-букових і ялицево-смереково-букових лісів [4]. У сучасному рослинному покриві торфовища переважають ценози асоціації *Sphagnetum (magellanicum) eriophorosum (vaginatum)*, *Sphagnetum (fusci et rubelli) empetrosum (nigrae)*, які в центральній частині торфовища, де й був закладений розріз, представлені у найбільш чистому вигляді (проективно вкриття мохового ярусу 100%). У чагарничково-трав'яному ярусі трапляються *Ledum palustre*, *Eriophorum vaginatum*, *Empetrum nigrum*, *Oxycoccus palustre*. Деревний ярус сформований поодинокими, у т. ч. мертвими, особинами *Picea abies*, *Pinus sylvestris*, *Betula pendula*.

Сучасний видовий склад рослинних угруповань болота, низькі зольність і вміст кальцію та магнію (таблиця) свідчать про оліготрофне походження болота [3]. Загальна глибина торфовища від поверхні до ложа сягає за нашими даними 4 м.

Увесь розріз за вмістом хімічних елементів і зольністю можна розділити на дві частини: сапропель (нижче 3 м) і власне торфові відклади, які і є предметом нашого дослідження. Торф'яна товща болота Мішок більш-менш однорідна від поверхні до глибини 3.0 м зі ступенем розкладу від 2-3 (майже нерозкладений-слабо розкладений) до 5 (середньорозкладений) балів ступенем розкладу за 10 бальною шкалою вон Поста (von Post) [9].

Торф відбирали в центральній частині болота буром Гелера з довжиною робочої частини 50 см у трьох повторностях. Для аналізу на вміст хімічних елементів зразки висушували за 40°C і спалювали за 450°C. Золю розчиняли в суміші кислот $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ (1:1) при нагріванні (кінцева концентрація кислот у пробі – 2%). Pb, Cd, Zn, Fe, Mn, Cu визначали атомно-абсорбційним методом у полум'ї пропан-бутан-повітря, Al – колориметрично з алюміном [6], Ca та Mg – комплексонометрично з мурексидом і метилтиоловим синім [3]. Межа визначення методом ААС Pb – 2, Cu – 0,2, Mn – 1, Zn – 0,2, Cd – 0,1, Fe – 1 мкг/г; Al – 2 мкг/г; Ca і Mg – 0,1 мг/г. Визначення проводили у трьох повторностях. Відносна похибка визначення за $P=95\%$ не перевищувала 5%.

Для датування торфового профілю використовували як наші дані (345 см – 2312±80 [Ki-13544] – SA-1, 200 см – 1097±80 [Ki-13543] – SA-2, так і дані Безусько зі співавторами [5] (70 см – 470±50 [Ki-15390] – SA-3, 40 см – 280±50 [Ki-15389] – SA-3).

Результати та обговорення. Результати радіовуглецевого датування свідчать, що торфовище Мішок формувалося більше 2000 років. Цей проміжок часу охоплює практично весь субатлантичний період голоцену (0-2500 років тому). У межах субатлантичного періоду відбувалися значні кліматичні коливання, які впливали на рослинний світ і, відповідно, могли впливати на формування досліджуваного болота, на елементний склад, зокрема. Субатлантичний період почався від середини 1 тис. до н.е. завершенням похолодання залізного віку і початком римського кліматичного оптимуму, який тривав до початку 4 ст. н.е. (глибина 265-270 см і глибше). Наступний відносно короткий і слабо виражений холодний сухий період – кліматичний песимум раннього середньовіччя (шар 270-200 см). Після цього короткого песимуму від 800 до 1300 рр. (шар торфу 200-90 см) клімат знову потеплів (період середньовічного потепління) і середньорічна температура піднялася майже до рівня римського оптимуму. Далі, у період від початку 14 до початку 20 століття, потепління змінилося більш холодним песимумом, відомим як малий льодовиковий

період (шар торфу 90-10 см). Малий льодовиковий період на початку 20 століття змінився сучасним кліматичним оптимумом, підсиленим антропогенними факторами (парниковий ефект) (шар торфу 10-0 см, відсутній).

Історичні документи та палеопалінологічні матеріали свідчать, що заселення та ведення сільського господарства у верхніх долинах річки Сян розпочалося у 15–16 століттях [10]. Палеопалінологічні дослідження, проведені на болоті Мішок, також підтверджують, що, принаймні останні 500 років зміни рослинного покриву на території Регіонального ландшафтного парку “Надсянський” відбувалися як під впливом природних, так і антропогенних чинників [5].

Статистична обробка значень зольності і концентрацій досліджуваних елементів у шарах торфу (метод Холма) не виявила достовірної різниці вмісту металів і зольності між шарами, сформованими у теплі і холодні періоди субатлантичного періоду голоцену.

Зольність тісно корелює з вмістом алюмінію ($r=0.85$, $p=0,05$), що свідчить про вплив на зольність алюмосилікатного матеріалу привнесеного в процесі вивітрювання гірських порід. Підвищення зольності, вмісту алюмінію, заліза, марганцю у зоні близькій до глибини 270 см і нижче спричинене, в першу чергу, близькістю мінерального дна (ложа), збагаченого цими елементами.

Верхня частина торфовища (шар 10-60 см) збагачена практично всіма досліджуваними елементами, у тому числі можливого техногенного походження (Pb, Cd, Zn, Cu). Беручи до уваги, що кількість днів з вітрами західних румбів в Карпатах перевищує дві третини від загальної кількості [1; 7], то, гіпотетично, вміст важких металів у торфі міг би зростати з шарів, що відповідають середині IX століття (шар 10-20 см), коли у Західній Європі з розвитком промисловості відбулося різке збільшення кількості спаленого вугілля [8]. Однак, відсутність істотної різниці між шарами торфу 10-20 см і шарами 20-30, 50-60 см, коли суттєвого антропогенного впливу ще не було, не дає підстав стверджувати, що зазначене зростання промисловості у Західній Європі відобразилося на елементному складі болота Мішок. Крім того, підвищення вмісту Pb, Cd, Zn, Cu відбувається одночасно зі зростанням зольності та концентрації Ca, Mg, Mn – елементів-органогенів, що теж не дає змоги стверджувати про техногенне походження цих елементів. Значне зростання зольності та вмісту Ca, Mg, Mn паралельно із підвищенням концентрації Pb, Cd, Zn, Cu свідчить про вплив на елементний склад верхніх шарів торфу, передусім, природних факторів.

Табл.
Вміст хімічних елементів у торфі сфагнового бо-
лота Мішок (Регіональний ландшафтний парк
“Надсянський”, Українські Карпати, 2008 р.).

Tab.
The content of chemical elements in peat bog sphagnum
Bag (Regional landscape park "Nadsyansky " Ukraini-
an Carpathians, 2008).

Датування, ро- ки	Глибина, см	Ca	Mg	Zn	Cd	Fe	Mn	Pb	Cu	Al	Зольність, %
		мг/г		мкг/г							
	10-20	1,6	0,8	79,5	2,31	567	20,4	24,5	4,5	1428	4,84
	20-30	1,2	0,7	56,5	2,41	478	19,9	19,7	3,1	1110	5,10
1790-1725*	30-40	0,8	0,6	38,5	0,92	450	3,0	16,9	1,2	1192	3,25
	40-50	0,7	0,5	28,5	0,74	449	3,0	11,1	1,3	1176	3,09
	50-60	1,4	0,5	56,5	1,34	636	12,7	25,8	2,7	1099	3,76
1595-1530*	60-70	0,8	0,6	29,8	0,43	443	5,7	13,9	1,2	1082	3,33
	70-80	0,8	0,3	14,6	0,27	388	3,3	11,1	1,0	893	1,99
	80-90	1,0	0,7	11,7	0,30	348	2,9	11,1	1,3	875	1,91
	90-100	0,7	0,4	10,1	0,26	297	2,0	11,9	1,0	1127	3,05
	100-110	1,0	0,4	18,4	0,24	455	3,9	17,4	1,0	935	2,35
	110-120	0,8	0,5	14,2	0,21	427	2,8	13,6	0,6	938	2,65
	120-130	0,8	0,4	8,0	0,18	351	2,7	12,3	0,4	937	1,71
	130-140	0,8	0,4	10,3	0,19	393	4,7	10,2	0,6	644	1,64
	140-150	1,0	0,9	12,7	0,23	438	6,6	14,4	1,0	731	1,91
	150-160	1,0	0,4	11,3	0,25	416	8,0	13,7	1,1	705	1,87
	160-170	1,2	0,3	9,4	0,16	408	7,3	10,6	0,8	592	1,44
	170-180	1,5	0,4	8,6	0,21	478	11,8	12,3	0,7	529	1,35
	180-190	1,3	0,5	8,1	0,14	627	13,5	9,4	0,6	533	1,25
-900 р. н.е.**	190-200	1,3	0,5	8,4	0,20	724	16,6	8,8	0,7	639	1,59
	200-210	1,4	0,4	9,0	0,19	630	15,1	12,9	1,1	618	1,41
	210-220	1,8	0,5	9,1	0,26	1040	25,8	7,6	1,6	698	1,66
	220-230	1,1	0,3	5,8	0,08	819	18,5	4,6	1,3	503	1,08
	230-240	1,4	0,4	6,0	0,25	1112	24,2	3,9	2,0	499	1,58
	240-250	2,4	0,3	7,6	0,11	1376	56,9	3,3	1,7	551	1,74
	250-260	2,4	0,4	12,8	0,21	1371	65,0	4,5	1,5	612	1,86
	265-270	2,0	0,3	13,9	0,25	1064	76,5	8,8	2,0	719	1,96
	270-280	1,5	0,2	3,8	0,08	2524	38,2	0,9	1,8	992	3,25
	280-290	2,1	0,2	4,4	0,10	3528	49,2	1,9	2,1	1099	2,82
	315-325	2,0	0,3	4,5	0,09	5618	70,7	2,8	3,5	2687	11,72
300 р. до н.е.**	325-345	2,7	0,4	7,1	0,16	7463	88,1	3,4	2,7	5196	27,57
	350-370	1,3	0,3	3,6	0,04	3026	38,1	1,7	2,7	1350	4,93

Примітка: *датування відповідно до [Безусько, 2009]; ** - наші дані.

Висновки. Верхня частина торфовища, порівняно із давніше сформованими шарами, збагачена досліджуваними елементами, однак підстав для твердження про техногенне походження цих елементів недостатньо – кореляція вмісту важких металів із вмістом елементів-біофілів та зольністю, відсутність істотної різниці вмісту металів відносно давніших шарів, коли суттєвого антропогенного впливу ще не було свідчить про формування торф'яної товщі під впливом природних факторів.

Достовірної різниці вмісту металів і зольності між шарами торфу, сформованими у теплі і холодні періоди субатлантичного періоду голоцену, не виявлено. Зольність торфу тісно корелює з вмістом Al ($r=0.85$, $p=0.05$), що є наслідком впливу на елементний склад торфу алюмосилікатного матеріалу привнесеного в процесі вивітрювання гірських порід. Підвищення зольності, вмісту Al, Fe, Mn у зоні торфових відкладів близькій до глибини 270 см і нижче спричинене, в першу чергу, близькістю мінерального дна (лож) болота, збагаченого цими елементами.

Список літератури

1. Алісов Б.П. Климатические области и районы СССР. М.: ОГИЗ, 1947. 210 с.
2. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М.: МГУ, 1970. 488 с.
3. Геохимия озерно-болотного литогенеза. Под ред. акад. К.И. Лукашева. Минск: Наука и техника, 1971. 284 с.
4. Голубець М.А., Малиновський К.А. Рослинність. Природа Українських Карпат. Львів: Львівський ун-т, 1968. С. 125-155.
5. Безусько А. Г., Ярема І. В., Безусько Л. Г., Тасєнkevич Л. О., Данилюк К. М., Ковалюх М. М. Палінологічні та радіохронологічні характеристики відкладів пізнього голоцену сфагнового болота Мішок (Львів-

ська область, Україна). Наукові записки. Біологія та екологія. Національний університет "Києво-Могилянська академія", 2009; 93: 3-10.

6. Практикум по агрохімії. Под ред. В.Г. Минеева. М: МГУ, 1989. 304 с.

7. Украинские Карпаты. Природа. Под ред. М.А. Голубца и др. Киев: Наукова думка, 1988. 208 с.

8. Martin Novak, Yigal Erel, Leona Zemanova, Simon H. Bottrell, Marie Adamova. A comparison of lead pollution record in Sphagnum peat with known historical Pb emission rates in the British Isles and the Czech Republic. Atmospheric Environment, 2008; 42: 8997–9006.

9. McKeague J.A. Manual on soil sampling and methods of analysis. Second edition. Soil Research Institute, Agriculture Canada, Ont., 1978. 212 p.

10. Ralska-Jasiewiczowa M. Vegetational changes in the montane grassland zone of the High Bieszczady mountains (southeast Poland) during the last millennium – pollen records from deposits in hanging peat-bogs. Veget. Hist. Archaeobot, 2006; 15: 391–401.

11. Shotyk W., Cheburkin A. K., Appleby P. G., Fankhauser A., Kramers J.D. Two thousand years of atmospheric arsenic, antimony and lead deposition recorded in an ombrotrophic peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland. Earth Planet Sci Lett, 1996; 145: 1-7.

12. Weiss D., Shotyk W., Appleby P., Kramers J., Cheburkin A. Atmospheric Pb deposition since the Industrial Revolution recorded by five Swiss peat profiles: enrichment factors, fluxes, isotopic composition, and sources. Environmental Science & Technology, 1999; 33: 1340–1352.

13. Martínez Cortizas A., García-Rodeja E., Pontevedra Pombal X., Nóvoa Muñoz J.C., Weiss D., Cheburkin A. Atmospheric Pb deposition in Spain during the last 4600 years recorded by two ombrotrophic peat bogs and implications for the use of peat as archive. The Science of the Total Environment, 2002; 292: 33–44.

CHEMICAL ELEMENTS IN THE PROFILE OF SUBATLANTIC PERIOD OF HOLOCENE OF OLIGOTROPHIC BOG MISHOK (REGIONAL LANDSCAPE PARK NADSANSKY, UKRAINIAN CARPATHIANS)

Andriieva O., Maryshevych O., Kozlovskyy V.

Chemical elements composition of oligotrophic bog with peat layers dated by radiocarbon method to the period from 1920 to 300 BC was investigated. Distribution of Pb, Cd, Zn, Cu in peat slices increased considerably closer to the bog surface. Close correlation of technogenic heavy metals content with ash and Al, Ca, Mg, Mn, Fe (lithophilic and biophilic elements) content, no significant difference in metals content relatively to older layers, where significant human impact has not been evidence, indicates the formation of peat bog under the influence of natural factors. Changes in the ash content closely correlates with the aluminum content, what indicate a decisive influence of alumina-silicate material formed during local rock weathering processes on the chemical content of the peat profile. Increased ash, aluminum, iron and manganese content in the lower layers of peat profile is due to the proximity of mineral bottom enriched with these elements.

Key words: ombrotrophic peat bogs, heavy metals, Ukrainian Carpathians.

Одержано редакцією 07.02.2013