

<https://doi.org/10.15407/ggcm2023.191-192.045>

УДК 550.43:553.97

Мирослава ЯКОВЕНКО¹, Юрій ХОХА²

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів, Україна,
e-mail: ¹myroslavakoshil@ukr.net; ²kho_ha_yury@ukr.net

**ХАРАКТЕРИСТИКА РОЗПОДІЛУ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ
У ВЕРТИКАЛЬНОМУ РОЗРІЗІ ТОРФІВ
ЗА ДОПОМОГОЮ РЕНТГЕН-ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛІЗУ
(родовище Гончари, Львівська область)**

Розглянуто проблематику аналізу торфу за допомогою рентген-флуоресцентного аналізу (портативного ED-XRF) з метою вивчення їхнього якісного та кількісного елементного складу, зокрема і важких металів. Розподіл хімічних елементів є індикатором розмаїтих процесів у геохімічних та біологічних системах, які дозволяють відтворити палеоумови нагромадження. Тому цей аналіз є важливою складовою комплексного вивчення геохімії торфонагромадження, екологічності торфовидобутку, а також для визначення придатності торфу для промислового використання.

Порівняно вміст хімічних елементів, визначений за допомогою портативного рентген-флуоресцентного аналізу (Portable Energy Dispersive X-ray Fluorescence, PED-XRF) з середніми значеннями вмісту 21 хімічного елемента (Be, P, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, Mo, Ag, Sn, Ba, Yb, Pb), отриманими за результатами спектрального напівкількісного аналізу проб золи торфу, відібраних на глибинах 0,1–7 м у межах прилеглих досліджуваних ділянок Львівської області, які виокремлені як самостійні торфові родовища.

Оцінено можливість та ефективність використання портативного рентгенівського флуоресцентного спектрометра для аналізу макро- та мікроелементного складу торфів з різними показниками зольності.

Встановлено, що портативний рентген-флуоресцентний аналіз є потужним інструментом для швидкого та якісного елементного аналізу торфу, а спектр його застосування залежить від конкретних дослідницьких цілей і завдань.

Ключові слова: торф, рентген-флуоресцентна спектроскопія, XRF, мікроелементний склад, інтерпретація спектра.

Вступ. Концентрацію хімічних елементів у твердих природних середовищах і матеріалах (до прикладу – ґрунт, торф) здебільшого оцінюють традиційними лабораторними методами. В Україні найчастіше використовують атомно-абсорбційну спектрометрію (AAS), значне поширення отримали

фотометричні методи, засновані на реакціях утворення забарвлених сполук різних елементів та аналізу поглинання ними випромінювання певної частоти. Окремі лабораторії різного підпорядкування виконують дослідження з використанням атомно-емісійної спектроскопії (ICP-AES) і навіть мас-спектроскопії (ICP-MS).

Ми вважаємо, що методи безконтактного виявлення (проксимального зондування), насамперед рентгенівська флуоресцентна спектроскопія (X-ray fluorescence, XRF, РФА), є цінною альтернативою переліченим вище конвенціональним методам лабораторного аналізу, оскільки вони скорочують час і вартість аналізу, особливо на стадії пробопідготовки. Крім того, деякі моделі рентген-флуоресцентних сканерів є невибагливими до умов проведення дослідження і можуть використовуватися в польових умовах.

Дослідження торфу за допомогою рентген-флуоресцентного аналізу дозволяє швидко та неінвазивно отримувати інформацію про якісний та кількісний елементний склад, зокрема вміст важких металів. Такий аналіз можна використовувати для різних цілей, а саме:

- визначення походження та умов утворення торфу (генези торфових родовищ);

- визначення геохімічних властивостей (аналіз хімічного складу торфу, включаючи вміст важких металів та інших хімічних елементів, з метою оцінки екологічної якості торфу та його впливу на довкілля;

- оцінки якості торфу та визначення основних напрямів його використання (придатності торфу для конкретних застосувань (для оцінки екологічної якості торфу та його впливу на навколишнє середовище) чи в аграрно-сільськогосподарських секторах (виробництво добрив, вирощування рослин), а також для визначення вмісту поживних речовин та інших параметрів, важливих для сільського господарства).

Рентген-флуоресцентна спектроскопія – добре відомий інструментальний метод ідентифікації хімічних елементів у матеріалах, який дозволяє аналізувати елементний склад матеріалу шляхом вимірювання флуоресцентного випромінювання, яке виникає під дією рентгенівського випромінювання. Рентгенівські промені, що падають, збуджують атом, який згодом випромінює флуоресцентні (вторинні) рентгенівські промені з енергіями, характерними для цього конкретного елемента. Ці характеристичні рентгенівські промені реєструються сенсорами, відгук і чутливість яких помітно зросли впродовж останнього десятиріччя. Виявлення елементів за допомогою РФА також було вдосконалено протягом останніх двох десятиліть шляхом використання джерел рентгенівського випромінювання високої інтенсивності, таких як синхротрони, проте це громіздке обладнання, яке не може бути використано в польових умовах. Крім того, сфокусовані рентгенівські промені дають змогу мікроскопувати зразки і отримувати картину розподілу елементів на окремих ділянках. Межі виявлення хімічних елементів різняться залежно від технології РФА, джерела випромінювання, будови сенсора та застосованої пробопідготовки (Van Loon et al., 2019).

Загальна концепція рентгенівської флуоресцентної спектроскопії. Кожен елемент має власну характерну електронну структуру. Коли електрони внутрішньої оболонки викидаються з атома, електрони з оболонок з меншою

енергією зв'язку заповнюють вільні орбіталі та можуть вивільняти рентгеновське випромінювання, еквівалентне різниці в енергії між рівнем, з якого прийшли електрони, і тим, до якого вони пішли. Рентгеновське випромінювання, що виділяється під час цих переходів, є характерним для елемента і має конкретну енергію (± 2 eV) залежно від переходу, здійсненого всередині атома. Бомбардуючи зразок випромінюванням, що перевищує енергію зв'язку електронів в атомах, з яких складається матеріал, і реєструючи енергію та кількість результуючих характеристичних рентгеновських променів, що випромінюються кожним елементом, можна визначити склад і пропорційні концентрації цих елементів (Kaiser & Wright, 2008).

Рентген-флуоресцентну спектрометрію застосовують для виявлення елементів у речовині та визначенні кількості виявлених елементів. Кількість виявленого елемента визначають вимірюючи інтенсивності його характеристичних ліній, відтак РФ спектрометрія визначає елементний склад матеріалу.

Аналіз актуальних досліджень. Портативні рентгеновські флуоресцентні (Portable X-ray fluorescence, PXRF) спектрометри з трубковим джерелом рентгеновського випромінювання використовують для визначення елементного складу порід, мінералів, ґрунтів та інших геологічних твердих та рідких об'єктів у лабораторних і польових умовах.

Більшість досліджень з використанням PXRF проводили в основному на мінеральних ґрунтах, проте наявні також дослідження із застосуванням PXRF на органічних ґрунтах і торфах (Shand & Wendler, 2014).

Мета статті полягає в проведенні дослідження торфів за допомогою портативного рентген-флуоресцентного аналізу з метою вивчення їхнього якісного та кількісного елементного складу, зокрема і важких металів, та закономірностей їхньої зміни у вертикальному розрізі.

Для верифікації отриманих результатів ми плануємо порівняти їх з вмістом хімічних елементів, які отримані спектральним напівкількісним аналізом проб золи торфу, і на основі порівняння оцінити доцільність використання портативного спектрометра для дослідження, аналізу та характеристики торфу.

Відбір проб та методика досліджень (прилад, обладнання та програмне забезпечення). Торф досліджували за такою схемою:

1. *Відбір проб:* kern торфу відібрано з глибини 0–140 см (родовище Гончари, Львівська область) з інтервалами (см): 0–20, 20–40, 40–60, 60–80, 80–100, 100–120 та 120–140.

2. *Підготовка зразків:* аналітичні проби торфу з кожного інтервалу були висушені за кімнатної температури (досягли повітряної сухості), приготовлені та очищені від будь-яких забруднень або сторонніх матеріалів, подрібнені до розміру часток, що проходять крізь сито з отворами діаметром 5 мм, і розтерті в агатовій ступці з метою отримання репрезентативних зразків.

3. *Проведення вимірювання.* Для виконання досліджень використано рентген-флуоресцентний аналізатор Innov-X-Systems Alfa 2000 (серійний номер 9482, кремнієвий твердотільний детектор), призначений для кількісного неруйнівного аналізу вмісту хімічних речовин та елементів у зразках металів, сталей і сплавів, руд, ґрунтів та інших рідких та порошкових проб. Прилад забезпечує спектральний аналіз за допомогою вбудованого аналітичного

програмного забезпечення, а його висока чутливість дозволяє ідентифікувати елементи (до 30 елементів одночасно) в матриці зразка з пороговою чутливістю на рівні декількох ppm. Діапазон вимірювання масової частки хімічних елементів – від 0,001 до 100%. Похибка вимірювання становить 0,03–0,60 % масової частки. Діапазон вимірювання енергії – від 0 до 34 кеВ.

Після кожного запуску прилад калібрували стандартним зразком.

Для оцінки повторюваності зразки вимірювали декілька раз (від 4 до 10) протягом певного часу після ретельного перемішування. Значення характеристик похибки результатів вимірювань вмісту хімічних елементів у всіх досліджених зразках (із заданою ймовірністю $P = 0,95$) є в межах допустимих норм. У межах допустимих знаходиться і значення середнього квадратичного відхилення похибки результатів вимірювань, що характеризує відтворюваність результатів вимірювань.

4. *Аналіз та інтерпретація результатів*: отримані дані містили інформацію про елементний склад торфу і були використані для визначення вмісту різних елементів, а також важких металів у торфі.

Інтерпретацію/розшифрування спектрів (якісну інформацію про елементний склад) рентгенівської флуоресценції (XRF-аналізу) здійснено за допомогою програмної платформи *Peakaboо* з використанням фільтра Савицького–Голяя (Savitsky–Golay) для зменшення шуму та математичного фільтру Брукнер (Brukner) для зменшення фону. Peakaboо може розшифрувати піки з низькою інтенсивністю та спектри, що накладаються, для багатьох елементів (Van Loon et al., 2019).

Розшифрування спектрів елементів проведено для діапазону вимірювання енергії 0,92–34 кеВ.

Вклад основного матеріалу та результати досліджень. Перед початком обробки та інтерпретації результатів проведених аналізів досліджуваних зразків варто зазначити про основні важливі моменти.

Хімічні елементи об'єднуються в групи за XRF енергіями *K*- і *L*-ліній та межами їхнього виявлення:

- органічні елементи (H, C, N, O) не дають піків XRF; фотони флуоресценції від цих елементів мають надто низьку енергію, щоб передаватися через повітря, і фактично не реєструються за допомогою звичайних детекторів на основі Si;

- елементи з низькими *Z* (Cl, Ar, K, Ca) дають лише *K* піки; піки *L* від цих елементів мають занадто низьку енергію (ці фотони не передаються через повітря та не реєструються звичайними детекторами на основі Si);

- елементи з високими *Z* (Ba, Hg, Pb, U) дають лише *L*-лінії; піки *K* від цих елементів мають занадто високу енергію (ці електрони мають високу енергію зв'язку, і їх неможливо виокремити за допомогою обмеженої напруги, доступної в польових портативних аналізаторах);

- елементи з середніми *Z* (від Rh до I) можуть давати і лінії *K*, і *L*.

Основні характеристики *K*- і *L*-ліній:

Лінії *K*:

- спостерігаються для елементів із *Z* від низького до середнього (Cl, Fe, As);
- не спостерігаються в діапазоні 75,0 і 94,9 кеВ – надто висока енергія для збудження;

- пікові енергії $K\alpha$ і $K\beta$ часто близькі одна до одної;
- піки $K\alpha$ і $K\beta$ мають типове співвідношення ~ 5 до 1.

Лінії L :

- спостерігаються для елементів з високим Z (Hg, Pb, Th);
- не спостерігаються в діапазоні 1,28 і 1,32 кеВ – занадто низька енергія для збудження;
- пікові енергії $L\alpha$ та $L\beta$ часто розташовані далі одна від одної;
- піки $L\alpha$ і $L\beta$ мають типове співвідношення ~ 1 до 1.

У наших проведених дослідженнях з метою оцінки для хімічних елементів подано вміст за XRF енергіями K -ліній. Значення XRF енергії L -ліній Ва та Рв були нульовими, і лише L -лінії Sr в окремих пробах мали позитивні значення.

Результати обробки та інтерпретації проведених досліджень наведено на рис. 1, 2 та в табл. 1.

Розшифрування спектрів хімічних елементів на основі рентгенівської флуоресценції, побудованих як функції енергії (y кеВ) піків XRF (пікові енергії $K\alpha$ та $L\alpha$) здійснювали за допомогою програмного забезпечення *Peakaboo* (freeware software). Для оптимізації з метою зменшення шуму та фону використано програмні налаштування і математичні фільтри Савицького–Голя (Savitsky–Golay) та Брукнер (Brukner).

У процесі підгонки в програмі *Peakaboo* враховано всі можливі до розшифрування пікові структури від 1 кеВ до 34 кеВ.

Результати інтерпретації XRF спектрів (насамперед інтенсивності піків K -ліній, а також площі піків як другорядного показника) дають відносні кількісні значення вмісту хімічних елементів у торфі.

У торфі досліджуваного родовища максимальні концентрації хімічних елементів спостерігаються на глибинах (рис. 3):

- Cu, Zn, Zr: 0–20 см;
- Ti, Ni: 20–40 см;
- Ca, Co, Sr, L: 40–60 см;
- P, Cr, Sr K, Y, Mo, Cd: 60–80 см;
- Sc, Ga, Sn: 80–100 см;
- Mn, Fe, Zn: 100–120 см;
- V: 120–140 см.

Загалом у вертикальному розподілі мікроелементів вниз по профілю розрізу досліджуваного торф'яного родовища (за лініями тренду) виявлено такі закономірності:

- збільшується концентрація Fe, Mo;
- поступово зменшується концентрація елементів Ca, Zr, Cu, Ti, Ni, Co.

Для інших елементів певних закономірностей не виявлено, або концентрація елементів носить випадковий характер: Sr, Cd, P, Sn Y, Mn, Sc, Zn, Ga, V, Zn, Cr.

Статистичний аналіз. З метою встановлення загальних закономірностей розподілу двадцяти хімічних елементів у досліджених торфах проведено математико-статистичний аналіз отриманих даних за допомогою програмного забезпечення STATISTICA – розрахунок основних статистичних характеристик розподілів вмісту хімічних елементів (середнє, мінімальне, максимальне значення, медіана, дисперсія, коефіцієнт варіації та ін.) (див. табл. 2),

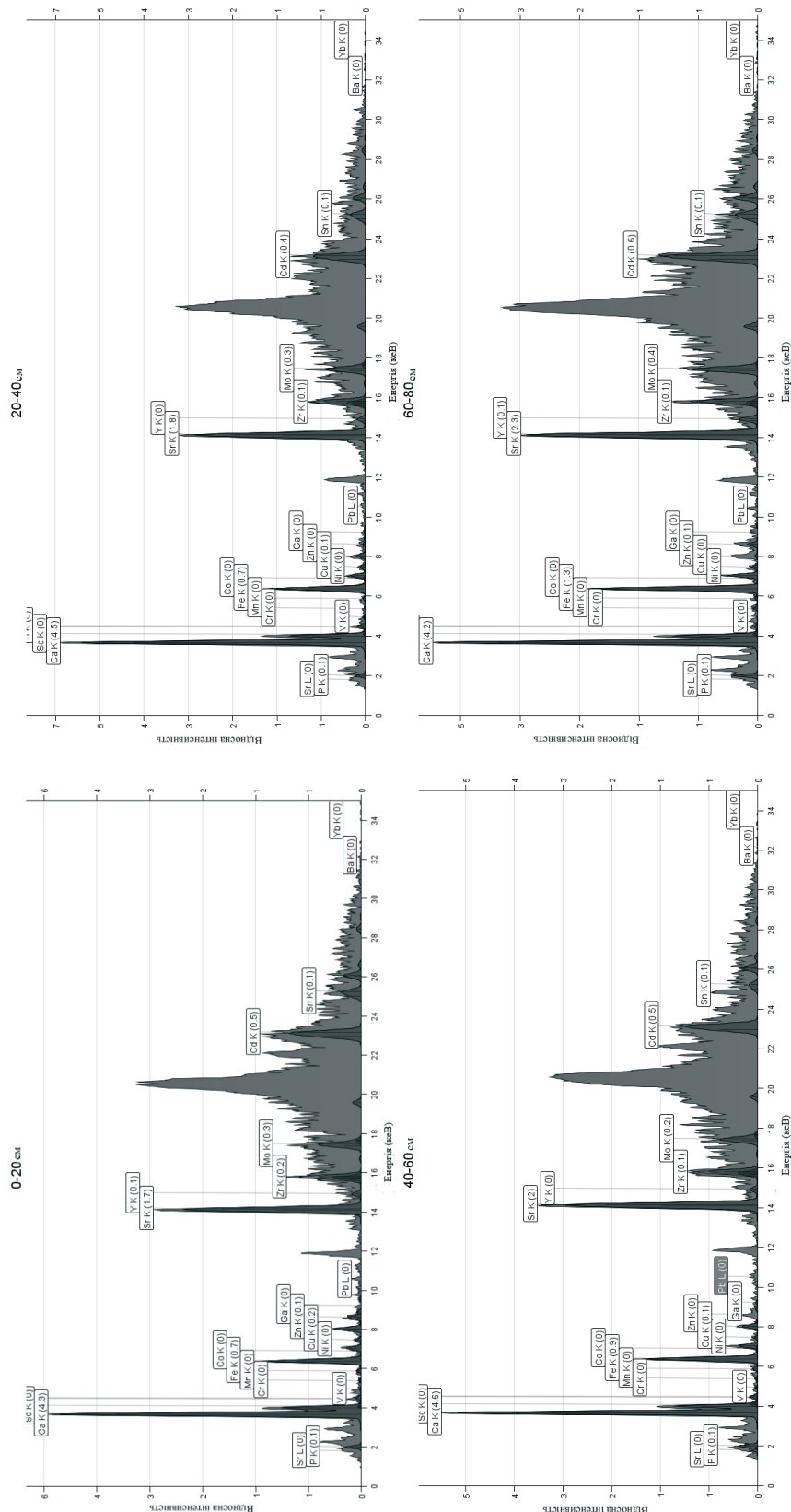


Рис. 1. XRF спектри хімічних елементів торфів ($h = 0-20, 20-40, 40-60, 60-80$ см; родовище Гончари, Львівська обл.)

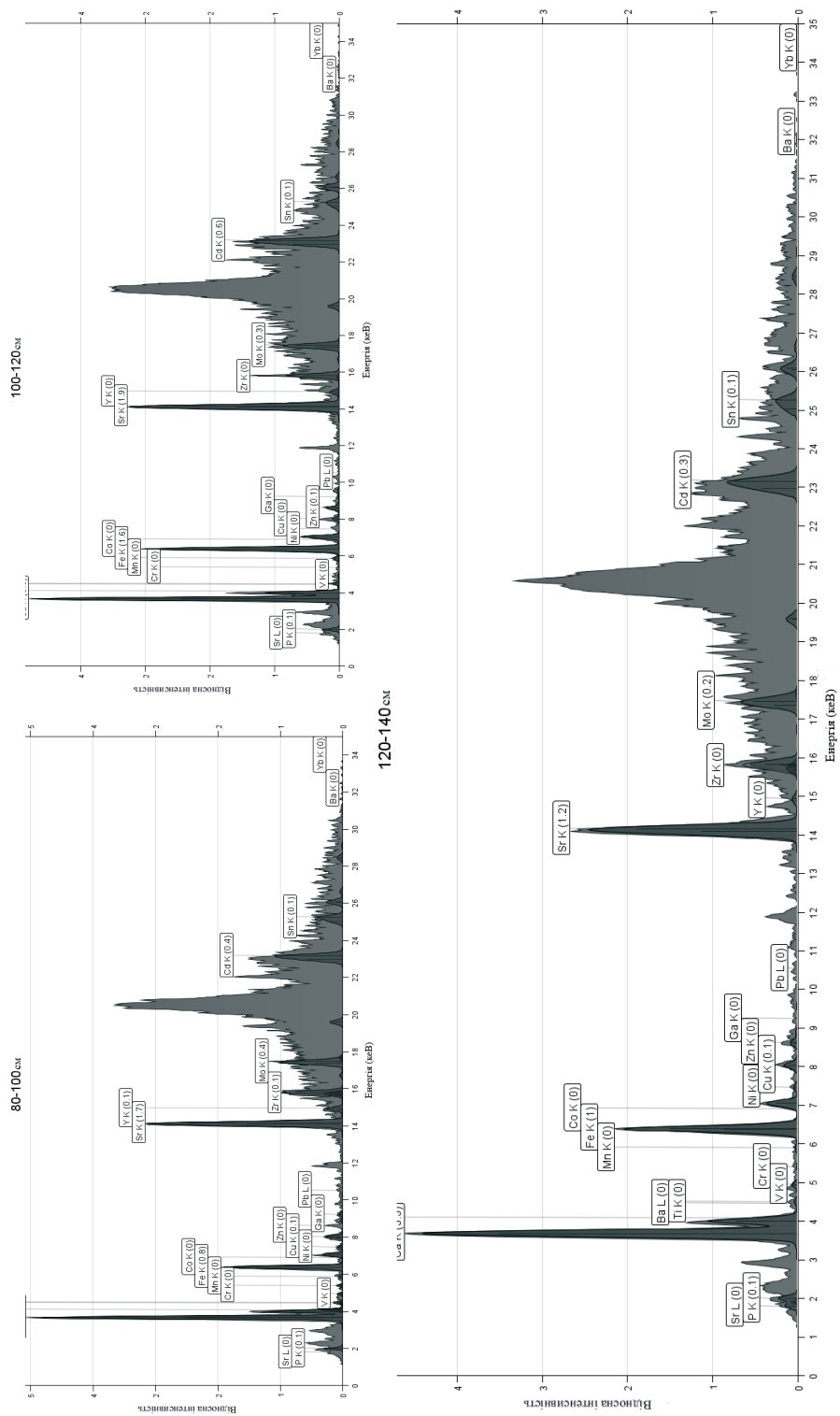


Рис. 2. XRF спектри хімічних елементів торфів ($h = 80-100, 100-120, 120-140$ см; родовище Гончари, Львівська обл.)

Таблиця 1. Результати інтерпретації XRF спектрів хімічних елементів торфу у вертикальному розрізі (родовище Гончари, Львівська обл.)

Хімічні елементи	0–20 см		20–40 см		40–60 см		60–80 см		80–100 см		100–120 см		120–140 см	
	Інтенсивність	Площа	Інтенсивність	Площа	Інтенсивність	Площа	Інтенсивність	Площа	Інтенсивність	Площа	Інтенсивність	Площа	Інтенсивність	Площа
P K	0,09	0,74	0,06	0,48	0,12	0,92	0,13	1,04	0,11	0,67	0,08	0,67	0,07	0,59
Ca K	4,26	40,30	4,40	42,49	4,59	43,41	4,17	39,38	3,67	28,10	3,58	33,84	3,25	30,77
Sc K	0,02	0,18	0,01	0,10	0,04	0,40	0,02	0,22	0,12	0,92	0	0	0	0
Ti K	0,03	0,30	0,05	0,44	0,03	0,33	0,01	0,12	0,03	0,24	0,03	0,32	0,01	0,10
V K	0,01	0,06	0,01	0,11	0,01	0,08	0	0	0,02	0,14	0	0,04	0,02	0,18
Cr K	0,01	0,09	0	0	0,01	0,10	0,02	0,20	0,02	0,19	0	0	0	0,01
Mn K	0,02	0,19	0,01	0,13	0,02	0,26	0,01	0,11	0,02	0,18	0,03	0,33	0,01	0,10
Fe K	0,66	7,06	0,70	7,54	0,86	9,22	1,26	13,55	0,84	7,68	1,65	17,66	0,96	10,25
Co K	0	0	0,01	0,11	0,01	0,13	0	0,02	0	0,04	0	0	0	0
Ni K	0,03	0,35	0,03	0,36	0,02	0,21	0,03	0,30	0,02	0,22	0	0	0,01	0,16
Cu K	0,16	1,81	0,06	0,64	0,09	1,03	0,01	0,15	0,09	0,88	0,04	0,41	0,05	0,62
Zn K	0,07	0,80	0,01	0,17	0	0	0,06	0,66	0	0	0,07	0,80	0,03	0,32
Ga K	0	0	0,01	0,10	0,01	0,12	0	0	0,02	0,19	0,01	0,07	0	0
Sr K	1,66	24,37	1,76	25,83	1,99	29,18	2,27	33,24	1,71	23,02	1,87	27,40	1,24	18,11
Sr L	0	0	0,00	0,00	0,05	0,46	0	0	0	0	0	0	0,05	0,45
Y K	0,05	0,79	0,05	0,72	0,04	0,68	0,10	1,50	0,09	1,20	0,05	0,76	0,02	0,30
Zr K	0,17	2,70	0,12	1,82	0,12	1,88	0,06	0,92	0,10	1,47	0,01	0,19	0,04	0,70
Mo K	0,26	4,46	0,27	4,58	0,24	4,04	0,40	6,71	0,37	5,98	0,33	5,53	0,24	4,13
Cd K	0,48	10,95	0,37	8,34	0,51	11,68	0,61	13,95	0,41	9,06	0,57	12,94	0,31	7,09
Sn K	0,12	2,93	0,09	2,32	0,05	1,29	0,12	3,01	0,13	3,19	0,07	1,74	0,09	2,22

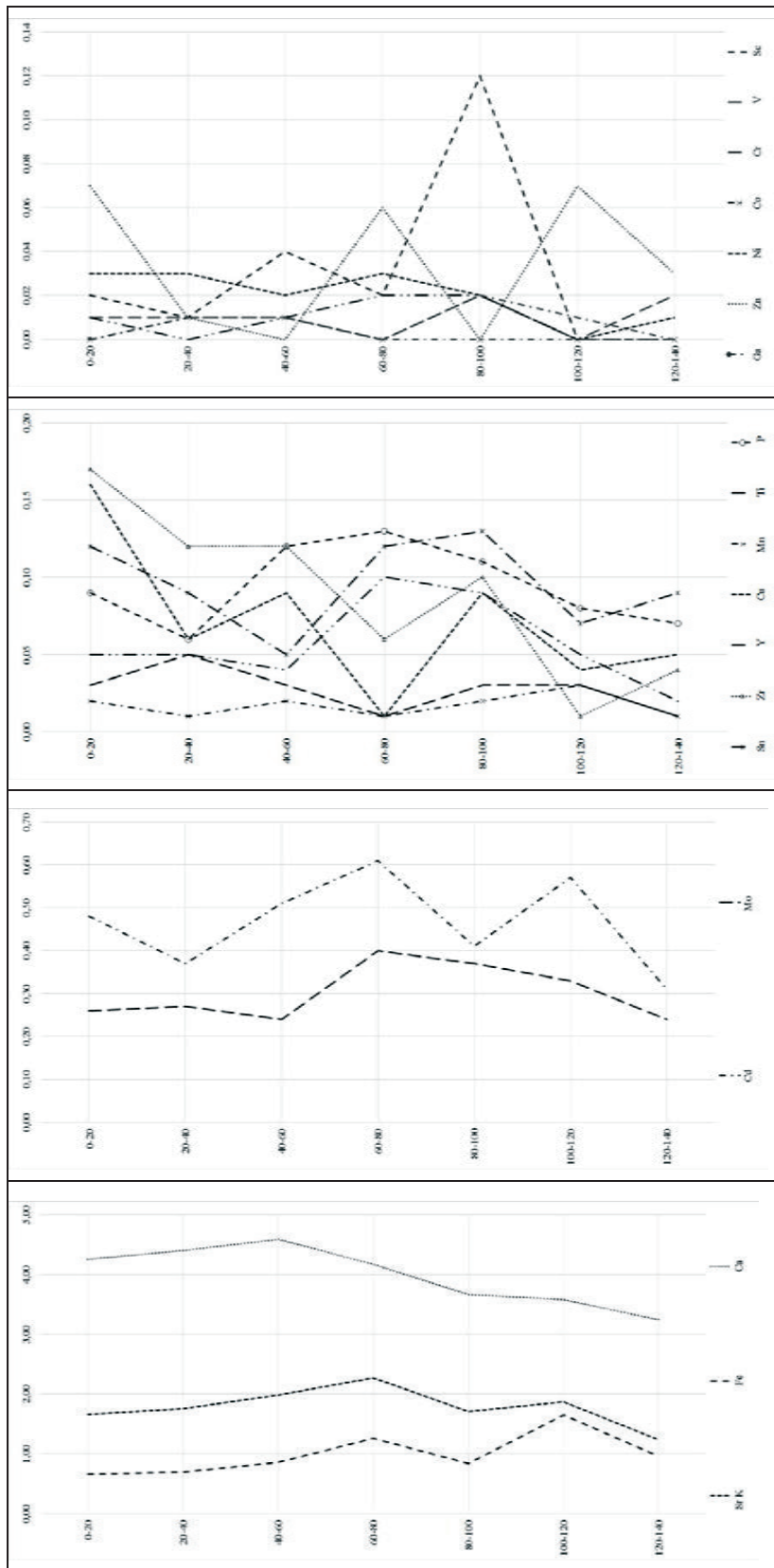


Рис. 3. Розподіл відносного вмісту хімічних елементів у досліджуваному торфі з глибиною (вісь абсцисс – глибина, $h = 80-100, 100-120, 120-140$ см; вісь ординат – відносний вміст хімічних елементів)

Таблиця 2. Статистичні параметри розподілу хімічних елементів у досліджуваних торфах

Хім. елемент	Середнє	Медіана	Min	Max	Дисперсія	Ст. відхил.	Коеф. варіац.	Асиметрія	Ексцес
P	0,09	0,09	0,06	0,13	0,001	0,03	27,97	0,11	-1,64
Ca	3,99	4,17	3,25	4,59	0,24	0,49	12,33	-0,37	-1,40
Sc	0,03	0,02	0	0,12	0,002	0,04	140,11	2,09	4,68
Ti	0,03	0,03	0,01	0,05	0,0002	0,01	50,85	0,17	0,34
V	0,01	0,01	0,00	0,02	0,0001	0,01	81,65	0,00	-1,20
Cr	0,01	0,01	0,00	0,02	0,0001	0,01	104,97	0,35	-1,82
Mn	0,02	0,02	0,01	0,03	0,0001	0,01	44,10	0,60	-0,35
Fe	0,99	0,86	0,66	1,65	0,12	0,35	35,52	1,29	1,16
Co	0,003	0,00	0	0,01	0,00002	0,005	170,78	1,23	-0,84
Ni	0,02	0,02	0	0,03	0,0001	0,01	57,74	-0,91	-0,15
Cu	0,07	0,06	0,01	0,16	0,002	0,05	67,35	0,91	1,33
Zn	0,03	0,03	0	0,07	0,001	0,03	93,54	0,09	-2,40
Ga	0,01	0,01	0	0,02	0,00006	0,01	105,83	0,60	-0,35
Sr	1,79	1,76	1,24	2,27	0,10	0,32	17,76	-0,31	1,33
Y	0,06	0,05	0,02	0,10	0,001	0,03	49,20	0,60	-0,52
Zr	0,09	0,10	0,01	0,17	0,003	0,05	61,99	-0,03	-0,76
Mo	0,30	0,27	0,24	0,40	0,004	0,07	21,62	0,62	-1,53
Cd	0,47	0,48	0,31	0,61	0,01	0,11	23,25	-0,11	-1,20
Sn	0,10	0,09	0,05	0,13	0,001	0,03	30,67	-0,41	-1,08

розрахунок кореляційних матриць, виокремлення типоморфних геохімічних асоціацій хімічних елементів для торфу досліджуваного регіону за допомогою кластерного та факторного аналізів.

Більшість хімічних елементів у досліджених торфах мають однорідний розподіл із глибиною, невелику дисперсію та незначну варіабельність (див. табл. 2): P, Ca, Ti, Mn, Fe, Sr, Y, Mo, Cd, Sn (коефіцієнт варіації до 50 %); нерівномірно розподілені Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Zr (коефіцієнт варіації 58–140 %), що говорить про відмінності в умовах їхнього надходження до торф'яного покладу, накопичення рослинами і закріплення на торф'яному біогеохімічному бар'єрі та пов'язано з дією багатьох чинників, основними з яких, очевидно, є диференціація хімічних елементів під час міграції, вплив гідрологічних і біогеохімічних процесів.

Характерна форма побудованих гістограм частотного розподілу випадкових даних, критерій Шапіро-Уїлка (W) і перевірка нерівностей асиметрії та ексцесу показали, що для всіх елементів дані розподілені нормально – тобто відповідають нормальному закону. У випадку функції нормального закону можна говорити про розсіяння вмісту елемента одночасно в декількох формах його знаходження в об'єкті.

За медіанною оцінкою концентраційний ряд хімічних елементів досліджуваних торфів має вигляд:

Ca > Sr > Fe > Cd > Mo > Zr > P, Sn > Cu > Y > Ti, Zn > Mn, Ni, Sc > V, Cr, Ga > Co.

Порівняння отриманого вмісту хімічних елементів за допомогою рентген-флуоресцентного аналізу з даними раніше проведених досліджень – середнім вмістом 21 хімічного елемента (Be, P, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, Mo, Ag, Sn, Ba, Yb, Pb), отриманим за результатами спектрального напівкількісного аналізу проб золи торфу, відібраних на глибинах 0,1–7 м в межах прилеглих досліджуваних ділянок Львівської області (Галенко и др., 1974; Яковенко та ін., 2022), показало, що ці дані добре корелюються з останніми.

Ca. Очевидно високі вмісти Кальцію в досліджуваних торфах зумовлені значним поширенням на території досліджень осадових порід з підвищеним вмістом Ca. Це і повсюдно розвинуті та приурочені до зон тектонічних порушень, розкриті долинами рік і глибокими балками відклади пізньокрейдяної епохи (K_2), які літологічно представлені мергелями з домішкою піщаного матеріалу та вмістом CaCO_3 до 60 %, і відклади неогенової системи N_1 – глини, гіпсоангідрити, вапняки хемогенні та метасоматичні тираської світи середнього міоцену (баденію) (N_1ts), у складі якої присутній карбонатний комплекс.

Sr. Підвищений вміст Стронцію в досліджуваних торфах визначається геолого-геохімічними умовами залягання торф'яних покладів та зумовлений:

– походженням, мінералогічним складом та поширенням осадових підстиляючих ґрунтотворних порід із проявами целестину та високим вмістом Sr (верхньокрейдяні відклади, K_2 – мергелі, алевроліти, пісковики, вапняки, гіпси, ангідрити; середньоміоценові (баденські тираської світи, N_1ts) відклади, зокрема і сірконосні – глини, гіпсоангідрити, вапняки хемогенні, вапняки метасоматичні);

– наносами мінеральних включень, руйнуванням в областях живлення басейнів седиментації порід та руд з високими концентраціями елемента, диференціацією під час міграції;

– впливом біогеохімічних і гідрологічних процесів, що відбуваються на досліджуваній території, особливостями водно-мінерального живлення торф'яних ґрунтів, наявністю підземних вод, водоносних горизонтів, збагачених Sr (верхньокрейдяний і нижньобаденський) (Яковенко, 2022; Яковенко та ін., 2022).

Fe. Щодо Заліза, то його відносно високий вміст пов'язуємо з рудними мінералами, що входять до складу порід баденського ярусу (N_1bd), які значно поширені на території досліджень. Це сульфіди та їхні аналоги, оксиди і гідроксиди Fe – пірит, марказит, рідше ільменіт, магнетит.

Zr, Ti. Відносно високий вміст Цирконію пов'язуємо з присутністю циркону, а Титану – з наявністю ільменіту, лейкоксену та рутилу, які трапляються серед мінералів важкої фракції розповсюджених на території досліджень верхньокрейдяних порід баденського ярусу (N_1bd).

Mo. Підвищений вміст Молібдену в досліджуваних торфах пов'язаний з наявністю сульфідної мінералізації (сфалерити, халькопірити глинистої товщі міоцену, стебниківська світа).

За допомогою кореляційного, факторного та кластерного аналізів встановлені типоморфні геохімічні асоціації мікроелементів у даному середовищі та ступінь залежності між змінними.

Кореляційний аналіз. Обробка отриманих даних методом кореляційного аналізу (табл. 3) дала змогу виявити значимі коефіцієнти кореляції – зв'язки між елементами, які певною мірою визначають зміну інших, а відтак причинні залежності.

Кореляція вважається достатньою, якщо віднайдений коефіцієнт кореляції перевищує критичний при 5 % рівні значимості для вибірки даної потужності.

Під час аналізу матриці (див. табл. 3) отримані «окремі групи»:

– з високими позитивними зв'язками:

I. Mo–Y – із силою зв'язку $\geq 0,9$;

II. C–P, Sr–Cd, Cr–Y, Cu–Zr – із силою зв'язку $\geq 0,8$;

III. Zr–Ni – із силою зв'язку $\geq 0,7$.

– з високими від'ємними зв'язками:

IV. V–Cd, Fe–Zr – із силою зв'язку $\geq -0,8$;

V. V–Sr – із силою зв'язку $\geq -0,7$.

Факторний аналіз (метод головних компонент). За допомогою використаного варимакс-факторного методу аналізу, при якому досягається максимізація дисперсії навантажень на фактори, була визначена типоморфна асоціація прямих ознак і вага кожної з них у встановлених варимакс-факторах.

Головний вклад факторів у спільну дисперсію (загальну мінливість системи) геохімічних даних торфів у межах Львівської області: F1 – 29,14 %, F2 – 25,36 %, F3 – 16,87 %. Результати факторного аналізу наведені в табл. 4.

На підставі аналізу розподілу параметрів у полях головних компонент можна дійти таких висновків.

Перший фактор, F1 («органічний фактор», або «біогенний»), відповідає за геохімічну спеціалізацію торфів, має визначальний вплив на нагромадження та характеризує спільний розподіл просторово і парагенетично пов'язаних елементів Cr_{0,95}, Y_{0,90}, Mo_{0,77}, (Sc, Sn)_{0,76}, P_{0,72}. Породи досліджуваного району збагачені органічною речовиною (карбонатні породи крейди), при розкладанні якої в поверхневі, ґрунтові і підземні води потрапляють мінеральні компоненти. Він вказує на важливу роль Mo і P органічного.

Другий фактор, F2 «природний» (літологічний), впливає на накопичення в торфах таких елементів, як: Ca_{0,90}, Zr_{0,86}, Co_{0,78}, Ni_{0,72}, та від'ємне навантаження для Fe_{-0,73}. Пояснюється особливостями літологічного складу порід досліджуваного району та природних ґрунтоутворних процесів геохімічних ландшафтів.

Третій фактор, F3, має визначальний вплив на ознаки генеральної сукупності і впливає на накопичення мікроелементів Cd_{0,92}, Sr_{0,86} та від'ємне навантаження для V_{-0,97}. Можливими є також і антропогенні джерела походження деяких з них (Cd, V).

Отже, факторний аналіз дозволив представити геохімічні дані у вигляді асоціацій хімічних елементів, які переважають, та виокремити два типи факторів, які є визначальними та впливають на нагромадження хімічних елементів у досліджуваних торфах: «органічний» та «природний» (літологічний) – визначальні, та можливий антропогенний – другорядний.

Висновки і перспективи досліджень.

1. Визначено закономірності зміни вмісту хімічних елементів у вертикальному розрізі торфу родовища Гончари (Львівська область) за допомогою

Таблиця 3. Кореляційна матриця елементного складу досліджуваних торфів

P	1,00																				
Ca	0,33	1,00																			
Sc	0,48	-0,01	1,00																		
Ti	-0,42	0,48	0,11	1,00																	
V	-0,23	-0,34	0,49	0,00	1,00																
Cr	0,87	0,23	0,71	-0,31	0,00	1,00															
Mn	0,07	-0,12	0,16	0,23	-0,27	-0,07	1,00														
Fe	0,12	-0,42	-0,31	-0,36	-0,64	-0,12	0,45	1,00													
Co	-0,11	0,70	-0,08	0,64	0,00	-0,27	-0,19	-0,41	1,00												
Ni	0,27	0,71	0,17	0,21	0,00	0,48	-0,57	-0,67	0,30	1,00											
Cu	-0,06	0,30	0,28	0,36	0,38	0,08	0,29	-0,67	0,05	0,30	1,00										
Zn	-0,05	-0,18	-0,56	-0,34	-0,64	-0,09	0,27	0,52	-0,62	-0,14	-0,05	1,00									
Ga	0,07	-0,01	0,73	0,55	0,27	0,18	0,42	-0,04	0,26	-0,19	0,06	-0,63	1,00								
Sr	0,69	0,60	0,08	0,03	-0,77	0,52	0,12	0,35	0,19	0,32	-0,32	0,16	0,08	1,00							
Y	0,65	0,15	0,55	-0,11	-0,29	0,84	-0,04	0,16	-0,30	0,41	-0,23	0,07	0,27	0,66	1,00						
Zr	0,10	0,70	0,29	0,48	0,26	0,27	-0,13	-0,86	0,39	0,76	0,81	-0,25	0,03	0,01	0,02	1,00					
Mo	0,52	-0,16	0,40	-0,25	-0,38	0,66	0,08	0,49	-0,49	0,07	-0,47	0,23	0,25	0,58	0,92	-0,35	1,00				
Cd	0,64	0,34	-0,10	-0,19	-0,87	0,40	0,43	0,60	-0,16	0,01	-0,21	0,54	-0,12	0,86	0,50	-0,16	0,53	1,00			
Sn	0,18	-0,17	0,43	-0,20	0,21	0,60	-0,29	-0,26	-0,60	0,49	0,17	0,20	-0,06	-0,04	0,65	0,24	0,55	-0,07	1,00		
	P	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Sr	Y	Zr	Mo	Cd	Sn		

Примітка: жирний шрифт – кореляція значуща за рівня $P < 0,05$.

Т а б л и ц я 4. Факторні навантаження для окремих хімічних елементів досліджуваних торфів

Хімічні елементи	Factor	Factor	Factor
	1	2	3
P	0,72	0,12	0,42
Ca	0,03	0,90	0,41
Sc	0,76	0,19	-0,37
Ti	-0,26	0,64	-0,07
V	0,08	0,06	-0,97
Cr	0,95	0,14	0,12
Mn	-0,09	-0,17	0,27
Fe	-0,08	-0,73	0,63
Co	-0,40	0,78	0,08
Ni	0,42	0,72	0,01
Cu	0,02	0,51	-0,40
Zn	-0,08	-0,46	0,50
Ga	0,27	0,18	-0,20
Sr	0,40	0,26	0,86
Y	0,90	0,00	0,33
Zr	0,16	0,86	-0,25
Mo	0,77	-0,36	0,39
Cd	0,28	-0,06	0,92
Sn	0,76	-0,11	-0,29
Expl. Var	4,75	4,44	4,37
Prp. Totl	0,25	0,23	0,23

рентген-флуоресцентного аналізу. Встановлено, що з глибиною збільшуються концентрації Fe, Mo; поступово зменшуються концентрації елементів Ca, Zr, Cu, Ti, Ni, Co.

У торфі досліджуваного родовища максимальні концентрації хімічних елементів спостерігаються на глибинах: Cu, Zn, Zr – 0–20 см; Ti, Ni – 20–40 см; Ca, Co, Sr, L – 40–60 см; P, Cr, Sr K, Y, Mo, Cd – 60–80 см; Sc, Ga, Sn – 80–100 см; Mn, Fe, Zn – 100–120 см; V – 120–140 см.

За медіанною оцінкою концентраційний ряд хімічних елементів досліджуваних торфів має вигляд: Ca > Sr > Fe > Cd > Mo > Zr > P, Sn > Cu > Y > Ti, Zn > Mn, Ni, Sc > V, Cr, Ga > Co.

Використання методів статичного аналізу (факторний аналіз) дало змогу представити геохімічні дані у вигляді асоціацій хімічних елементів, які переважають, та виокремити два типи факторів, які є визначальними та впливають на нагромадження хімічних елементів у досліджуваних торфах: «органічний» та «природний» (літологічний) – визначальні, та можливий антропогенний – другорядний.

2. Порівняння отриманого вмісту хімічних елементів за допомогою портативного рентген-флуоресцентного аналізу із середнім вмістом хімічних елементів, отриманим за результатами спектрального напівкількісного аналізу проб золи торфу, показало що портативний рентген-флуоресцентний аналіз торфу дав задовільні результати для більшості хімічних елементів – дані добре корелюються.

3. Елементний аналіз за допомогою XRF добре корелює з широко використовуваними лабораторними методами, серед яких атомно-абсорбційна спектроскопія (спектральний напівкількісний аналіз). Результати проведеної оцінки продуктивності використання портативного рентгенівського флуоресцентного (PXRF) спектрометра для дослідження, аналізу та характеристики торфів із діапазоном концентрацій високозольного торфу демонструють, що для максимізації потенціалу PXRF-інструменту з метою використання на торф'яниках необхідно внести зміни в калібрування приладу.

4. Використання цієї методики дає можливість дійти висновку про кількісний та якісний елементний склад мінеральної частини низинних торфів, які характеризуються високою зольністю. Ми рекомендуємо застосування портативного рентгенівського флуоресцентного (PXRF) спектрометра для дослідження, аналізу та характеристики розподілу металів у торфах як додаткового, допоміжного аналізу. Для аналізу метало-органічних структур необхідне залучення/використання оптико-емісійних та оптико-абсорбційних методів.

5. Портативний рентген-флуоресцентний аналіз є ефективним інструментом для широкого спектра досліджень та діагностики торфу, оскільки надає детальну інформацію про його якісний і кількісний елементний склад і геохімічні властивості. Його результати можуть бути використані для подальшої експлуатації та використання торфу в різних галузях промисловості та розробки екологічно чистих технологій. Порівняно зі звичайним лабораторним аналізом, визначення концентрації елементів у торфах за допомогою XRF є набагато швидшим, дешевшим і неруйнівним.

- Галенко, В. Г., Семчук, С. А., & Екімова, Н. А. (1974). *Составление геолого-экономических обзоров по основным торфодобывающим областям УССР (Львовская область)* [Отчет]. Львов: Фонди ДП «Західукргеологія».
- Яковенко, М. (2022). Геохімічні особливості нагромадження і міграції Стронцію в торфах Львівської області. *Геологія і геохімія горючих копалин*, 1–2(187–188), 58–70. <https://doi.org/10.15407/ggcm2022.01-02.058>
- Яковенко, М., Хоха, Ю., & Любчак, О. (2022). Геохімічні особливості накопичення і міграції важких металів у торфах Львівської області. *Visnyk of V. N. Karazin Kharkiv National University, Series "Geology. Geography. Ecology"*, 56, 105–121. <https://doi.org/10.26565/2410-7360-2022-56-07>
- Kaiser, B., & Wright, A. (2008). *Draft Bruker XRF spectroscopy user guide: Spectral interpretation and sources of interference*. BRUKER, Madison, WI.
- Shand, C. A., & Wendler, R. (2014). Portable X-ray fluorescence analysis of mineral and organic soils and the influence of organic matter. *Journal of Geochemical Exploration*, 143, 31–42. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.03.005>
- Van Loon, L. L., McIntyre, N. S., Bauer, M., Sherry, N. S., & Banerjee, N. R. (2019). Peakaboo: Advanced software for the interpretation of X-ray fluorescence spectra from synchrotrons and other intense X-ray sources. *Software Impacts*, 2, 100010. <https://doi.org/10.1016/j.simpa.2019.100010>

Стаття надійшла:
05.09.2023 р.

Myroslava YAKOVENKO¹, Yurii KHOKHA²

Institute of Geology & Geochemistry of Combustible Minerals
of National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, Ukraine,
e-mail: ¹myroslavakoshil@ukr.net; ²khoha_yury@ukr.net

**CHARACTERISTICS OF THE DISTRIBUTION OF CHEMICAL ELEMENTS
IN THE VERTICAL SECTION OF PEAT
USING X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS
(the Gonchary deposit, Lviv Region)**

This article discusses the features of peat analysis using X-ray fluorescence (XRF) analysis in order to study its qualitative and quantitative elemental composition, including heavy metals. The distribution of chemical elements is an indicator of various processes in geochemical and biological systems, by using of which it is possible to reproduce the conditions of accumulation of mineral deposits. This analysis is an important component of a comprehensive study of peat formation features, the environmental friendliness of peat extraction, and also for determining the suitability of peat for industrial use.

We analyzed the content of chemical elements in peat samples taken at different depths using a portable X-ray fluorescence spectrometer. The article considers the main characteristics of the spectrum of individual elements, depending on the atomic number.

In order to establish the general regularity of the distribution of 20 chemical elements in peat samples, we performed a mathematical and statistical analysis of the obtained data: calculation of the main statistical characteristics of chemical elements distribution (average, minimum and maximum values, median, variance, coefficient of variation, etc.), calculation of correlation matrices, selection of typomorphic geochemical associations of chemical elements using cluster and factor analyses. We singled out two types of factors that are decisive and influence the accumulation of chemical elements in the investigated peat: “organogenic” and “natural” (lithological), which are decisive, and a secondary factor – anthropogenic.

We compared the obtained results with the average values obtained from the results of spectral semi-quantitative analysis of peat ash samples taken at depths of 0.1–7 m in the same region. We evaluated the possibility and efficiency of using a portable X-ray fluorescence spectrometer for the analysis of the macro- and microelement composition of peats with different ash content.

It has been established that portable X-ray fluorescence analysis is a powerful tool for fast and high-quality elemental analysis of peat, and the range of its application depends on specific research goals and tasks.

Keywords: peat, X-ray fluorescence spectroscopy, XRF, microelement composition, spectrum interpretation.